

## Результати визначення Осмію (n = 5, P = 0,95)

Введено Os , мкг	Знайдено Os , мкг	
	$X_{\text{ср.}} \pm \Delta X$	$S_r$
1,9	1,92±0,04	0,018
5,7	5,70±0,15	0,023
10,5	10,40±0,24	0,020
13,3	13,20±0,29	0,019

**Висновки.** Запропоновано та досліджено новий реагент для екстракційно-фотометричного визначення осмію (VI) – 5,7-ДБДЕАС. Показано, що Осмію (VI) у кислому середовищі окиснює йодид-іони до вільного йоду з утворенням трийодид-іона, який з 5,7-ДБДЕАС утворює іонний асоціат. Досліджено оптимальні умови проведення реакцій. Розроблена екстракційно-фотометрична методика визначення Осмію (VI).

## Подяка

Робота виконана за часткової фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (грант № М/177-2006).

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 613 с. 2. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IV) трифенилметановым красителем – метиловым зеленым // Химический журнал Армении. – 1999. – Т. 52, №4. – С. 10 – 15. 3. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж. А., Хачатрян А.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств осмия (IV) тиазиновым красителем триметилтионином // Химический журнал Армении. – 2001. – Т. 54, № 3 – 4. – С. 56 – 60. 4. Кормош Ж.О., Корольчук С.І., Базель Я.Р. Комплексоутворення та екстракція Os(IV) з основним барвником – астрафлосином // Наук. вісн. Ужгородського ун-ту. Сер. хімія. – 2006, № 15 – 16. – С. 58 – 60.

УДК 541.49:546.267'72:547.233

О.Я. Борова, Д.І. Семенишин, З.Р. Возняк, В.І. Лубенець  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра аналітичної хімії

## ДОСЛІДЖЕННЯ НАТРІЙ 4-АЦЕТИЛАМІНОБЕНЗЕНТІОСУЛЬФОНАТ ГЕКСАЦІАНОФЕРАТУ (II)

© Борова О.Я., Семенишин Д.І., Возняк З.Р., Лубенець В.І., 2007

Здійснено синтез і фізико-хімічне дослідження натрій 4-ацетил-амінобензентіо-сульфонат гексаціаноферату (II) ІЧ спектроскопічним і термогравіметричним методами. Встановлено, що утворення комплексу відбувається за рахунок протонізації атома Нітрогену. Запропонована схема термічного розкладу сполуки.

Both synthesis and physic-chemical investigation for sodium 4-acethylaminobenzenthiosulphonate hexacyanoferrate (II) have been carried out by means of IR-spectroscopy and TGA methods. It has been discovered that complex formation occurred via protonation of Nitrogen atom. The scheme for thermal decomposition of this complex has been offered.

Тіосульфокислоти та їх естери є структурними аналогами природних фітонцидів, зокрема, часнику (*Allium sativum*), цибулі (*Allium cepa*), глибоководної морської водорості *Echinocardium cordatum*. У сучасній медицині розглядають лікування препаратами на основі цих рослин як

перспективний напрямок терапії атеросклерозу, коронарного тромбозу, астми і мікробних інфекцій. Відомо, що синтетичні естери тіосульфокислот проявляють широкий спектр біологічної активності, що часто перевищує ефективність природних аналогів. Немало з них запропоновано як лікарські протимікробні препарати, консерванти фруктів та овочів, засоби захисту рослин, регулятори росту, біоцидні добавки, інсектициди, радіопротектори, антидоти у разі ціанідних отруень тощо.

У зв'язку з цим у цій роботі наведено синтез і фізико-хімічне дослідження комплексу гексаціанофератної (II) кислоти з натрій 4-ацетиламінобензентіосульфонатом з метою подальшого вивчення його біологічної активності.

**Експериментальна частина.** Комплекс синтезували, змішуючи концентрований етанольний розчин гексаціанофератної (II) кислоти з водяно-етанольним розчином натрієвої солі 4-ацетиламінобензентіосульфокислоти  $\text{NaS}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$  у співвідношенні 1:1. Внаслідок реакції утворювався дрібнокристалічний світло-зелений осад, добре розчинний у воді, нерозчинний в етанолі, діетиловому етері, ацетоні, толуені, бензені. Вихід продукту становив 80%.

Для комплексу складу  $[\text{NaS}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COCH}_3]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  розраховано, %: C = 31,06, H = 3,72, N = 18,11, Fe = 10,32, Na = 4,25. Знайдено, %: C = 31,27, H = 3,63, N = 17,95, Fe = 10,51, Na = 4,35. Вміст S та O не визначався.

ІЧ спектроскопічне дослідження проводили на спектрографі "SPECORD-80M" в інтервалі 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , використовуючи методику зйомки спектра з таблеток досліджуваної сполуки з калій бромідом.

Термограми знімали на дериватографі ОД – 102 системи "Паулік-Паулік-Ердей" в атмосфері аргону. Нагрівання проводили від 20 до 700<sup>0</sup> C зі швидкістю 10 град./хв. Як еталон використовували  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наважка зразка становила 51 мг, чутливість каналу ДТА – 100 мВ, а каналу ДТГ – 250 мВ.

**Результати та їх обговорення.** Інтерпретація інфрачервоних спектрів поглинання синтезованого комплексу та вихідної N-, S-вмісної органічної сполуки наведена в табл. 1.

У спектрі комплексу валентні і деформаційні коливання фероціанідного аніона спостерігаються в трьох областях:  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2062, 2050, 2020$ ;  $\nu(\text{FeC}) = 590$  і  $\delta(\text{FeCN}) = 465, 480 \text{ cm}^{-1}$ , що вказує на утворення нової сполуки. У ділянці 3600–3500  $\text{cm}^{-1}$  з'являються інтенсивні смуги валентних симетричних та асиметричних коливань  $\nu(\text{OH})$ , які підтверджують присутність у комплексі молекул кристалізаційної води. Деформаційні коливання молекул  $\delta(\text{HOH})$  ідентифікуються при 1625  $\text{cm}^{-1}$  у вигляді слабого піка.

Таблиця 1

Основні коливальні частоти ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ІЧ спектрах сполук

Сполука	$\nu_{s,as}(=\text{NH})^*/$ $\nu_{s,as}(-\text{NH}_2)$	$\delta_{as}(=\text{NH})^*/$ $\delta_{as}(-\text{NH}_2)$	$\delta_s(=\text{NH})^*/$ $\delta_s(-\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{S=O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{FeC})$
$[\text{NaS}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COCH}_3]$ $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3400 3290 2900	1540 1510	1320	1180	1140	2062 2050 2020	590
$\text{NaS}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$	3450* 3250* 3195* 3110* 3060*	1550* 1535* 1525* 1495*	1325*	1190 1180	1120	--	--

У високочастотній ділянці спектра для натрій 4-ацетиламінобензентіосульфонату валентні коливання непротонованої групи  $=\text{NH}$  спостерігаються у вигляді кількох інтенсивних смуг у межах 3450–3060  $\text{cm}^{-1}$ . У спектрі комплексу при 3400, 3290 і 2900  $\text{cm}^{-1}$  проявляються смуги валентних симетричних і асиметричних коливань  $\nu_{as}$ ,  $\nu_s(\text{N-H})$  протонованої аміногрупи  $-\text{NH}_2^+$ . При частотах 1540, 1510 і 1320  $\text{cm}^{-1}$  ідентифікуються смуги поглинання деформаційних коливань цієї ж групи. Наявність у спектрі комплексу таких смуг підтверджує те, що при взаємодії  $\text{NaS}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$  з

$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  відбувається утворення "онієвої" солі через неподілену пару електронів атому Нітрогену за типом солей амонію.

Оскільки коливання  $\nu(\text{S}=\text{O})$  та  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в ІЧ спектрах натрій 4-ацетиламіно-бензентіо-сульфонату та комплексу практично збігаються, то ці групи не беруть участі в утворенні солі.

Розрахунок дериватограми натрій 4-ацетиламінобензентіосульфونات гексаціаноферату (II) наведений в табл. 2.

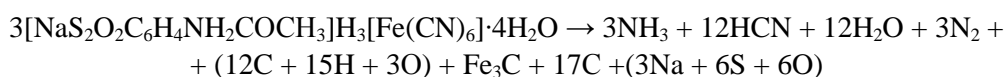
Таблиця 2

### Результати розрахунку дериватограми комплексу

№ етапу	Температурний інтервал етапу, °C	$t_{\text{max}}$ ефекту, °C	$W_{\text{експ}}$ , %	$W_{\text{розр}}$ , %	Продукти виділення і твердий залишок
I	50–100	88	16,67	16,46	$12\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_3$
II	100–250	162 234	19,61	19,79	$9\text{HCN} + (6\text{C} + 6\text{H})^*$
III	250–540	302 530	12,74	12,94	$3\text{HCN} + (6\text{C} + 9\text{H} + 3\text{O})$
IV	540–600	550	5,10	5,18	$3\text{N}_2$
			54,12	54,37	$\text{Fe}_3\text{C} + 17\text{C} + (3\text{Na} + 6\text{S} + 6\text{O})$

Примітка: \* – в дужках подано загальний склад продуктів термолізу органічного катіона.

Термічний розклад комплексу в атмосфері аргону відбувається за такою схемою:



На першому етапі спостерігається глибокий ендотермічний ефект при  $88^\circ\text{C}$ , який відповідає втраті комплексом молекул кристалізаційної води та аміаку. Присутність  $\text{NH}_3$  в продуктах термолізу була підтверджена якісною реакцією з реактивом Неслера. Ціанід водню та продукти глибшого термолізу органічного катіону виділяються на другому і третьому етапах. Присутність  $\text{HCN}$  фіксується реакцією з аргентум нітратом. Четвертий етап супроводжується виділенням азоту. Наявність  $\text{Fe}_3\text{C}$  і  $\text{C}$  у продуктах термодеструкції підтверджена рентгенографічним методом. Йони натрію виявлені мікрокристалоскопічною реакцією з цинкураніацетатом.

Як видно з табл. 2, експериментально визначені і теоретично розраховані втрати мас узгоджуються задовільно, що підтверджує правильність запропонованої схеми термічного розкладу комплексу.

**Висновки.** Вперше синтезовано ціанідний комплекс з органічним катіоном, в якому одночасно містяться Нітроген і Сульфур – натрій 4-ацетиламінобензентіосульфонат гексаціаноферат (II). Утворення сполуки відбувається за рахунок протонізації атома Нітрогену, про що свідчить зсув валентних коливань груп  $=\text{NH}$  у низькочастотну ділянку спектра. Атоми Сульфуру не беруть участі в утворенні комплексу, що підтверджується відсутністю зміщення валентних коливань зв'язку  $(\text{S}=\text{O})$ .

Аналогічна картина спостерігається при взаємодії натрій *n*-амінобензентіосульфонату і 8-натрій тіосульфохіноліну з гексаціанофератною (II) кислотою [1]. Комплекс з анальгіном, на відміну від вищезгаданих, утворюється за рахунок протонізації як третинного Нітрогену, так і карбонільної групи [2].

Термічний розклад синтезованої сполуки має деякі спільні риси з термолізом гексаціанофератних (II) комплексів анальгіну, натрій *n*-амінобензентіосульфонату і 8-натрій тіосульфохіноліну, проте відрізняється кількістю етапів і кінцевими продуктами термодеструкції.

1. Семенишин Д.І., Борова О.Я., Возняк З.Р., Лубенець В.І. Дослідження комплексу гексаціанофератної (II) кислоти з 8-натрій тіосульфохіноліном // *Наук. вісн. Волинського держ. ун-ту ім. Лесі Українки*. – 2006. – № 4. – С. 138–140. 2. Семенишин Д.І., Борова О.Я., Смірнова О.Я. Дослідження гексаціаноферату (II) анальгінію // *Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. – 1994. – № 276. – С. 53–55.