



УКРАЇНА

(19) UA (11) 18618 (13) U
(51) МПК
G01N 21/78 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ СКРИНІНГУ ОРГАНІЧНИХ АНАЛІТИЧНИХ РЕАГЕНТІВ

1

2

(21) u200605436

(22) 18.05.2006

(24) 15.11.2006

(46) 15.11.2006, Бюл. № 11, 2006 р.

(72) Федін Олександр Володимирович

(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ
ІМЕНІ АКАДЕМІКА В.ЛАЗАРЯНА

(57) Спосіб скринінгу органічних аналітичних реагентів, у якому розчини похідних обробляють іонами хімічних елементів з наступним вимірюванням оптичної густини першої довгохвильової смуги

поглинання отриманої суміші, який **відрізняється** тим, що як хімічний елемент використовують бор, а контрастність забарвлених реакцій похідних порівнюють за допомогою індексу контрастності I :

$$I = \min(\Delta\varepsilon),$$

де $\Delta\varepsilon$ - енергія переходу π -електрона з найвищої заповненої на найнижчу вакантну молекулярну орбіталь комплексу іона хімічного елемента з похідним органічного аналітичного реагенту, що тестується на контрастність забарвлених реакцій.

Корисна модель відноситься до аналітичної хімії неорганічних сполук з використанням органічних аналітичних реагентів (ОР) і може знайти використання в якісному та кількісному спектрофотометричному аналізі складу та якості технічних, біологічних та антропогенних об'єктів, а також у локальному екологічному моніторингу стану території підприємств залізничного транспорту.

Реагенти, що застосовуються в хімічному спектрофотометричному аналізі в багатьох випадках являють собою органічні сполуки з розвинутою π -електронною системою (ОР), які дозволяють визначати в різних об'єктах концентрацію іонів хімічних елементів. ОР утворюють із останніми комплексні сполуки, що поглинають світло в іншій області спектра. Чим більше розрізняються спектри поглинання розчинів ОР від утворених ними сполук із іонами елементів, тим більше цінним вважається ОР внаслідок більшої контрастності реакції. Основних класів ОР не багато, але число синтезованих похідних ОР досягає тисяч [Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе. - М.: Химия. 1980. - 448с.]. З них практичне значення мають лише біля десятка. Навіть у випадку таких «класичних» ОР, як дитизон (тут і далі зазначений рік синтезу: 1882) [Иванчев Г. Дитизон и его применение. -М.: ИИЛ, 1961. - 413с.], діметилглиоксिम (1905) [Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Р.К. Оксимы. - М.: Наука, 1977. - 238с.], ме-

тилфлуорон (1904) [Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. - М.: Наука, 1973. - 182с.], їх численні похідні, синтезовані і вивчені протягом наступних ста років, не мають істотних переваг перед вихідними. Тому представляє безпосередній практичний інтерес попередній скринінг ОР у ряді їхньої похідних, що відрізняються лише різними замісниками в π -електронною системі, по контрастності розчинів хіміко-аналітичних форм різних елементів.

Удосконалення способу скринінгу ОР обумовлено необхідністю розробок ефективних методик якісного й кількісного спектрофотометричного аналізу технічних, біологічних та антропогенних об'єктів і створення локального екологічного моніторингу стану території підприємств залізничного транспорту.

Відомий спосіб скринінгу ОР, заснований на синтезі численних похідних ОР з наступним визначенням чутливості кольорових аналітичних реакцій з одним або декількома іонами неорганічних речовин [Бабко А.К., Киш П.П. // Журн. аналит. химии. - 1962. - Т.17. - С.693].

Недолік названого способу складається у великому обсязі робіт по синтезі невідомих раніше ОР, для чого необхідні спеціальні лабораторії й багато місяців досліджень [Кульберг Л.М. Синтезы органических реактивов для неорганического анализа. - М. - Л.: ГНИТХЛ, 1947. - 163С.]. При цьому

(19) UA (11) 18618 (13) U

залишається невідомим, чи є знайдений "оптимальний" ОР найкращим у досліджуваному ряді, або існує ще більш ефективний серед нереалізованих сотень варіантів.

Найбільш близьким аналогом є спосіб скринінгу ОР шляхом кількісної оцінки впливу на забарвлення розчину ОР іонів металів [Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометричний аналіз. Общие сведения и аппаратура. - М.: Химия, 1968. - С.85].

Недолік цього способу складається в можливості опису спектрофотометричних властивостей тільки одного похідного ОР. При цьому не можна виконати скринінг ОР у ряді їхніх похідних по спектрофотометричних властивостях останніх.

Технічне завдання, розв'язуване корисною моделлю, що заявляється, складається в підвищенні ефективності скринінгу органічних аналітичних реагентів у ряді похідних, утворених різними замісниками π -електронної системи ОР без проведення синтезу названих похідних.

Сутність корисної моделі. Спосіб скринінгу органічних аналітичних реагентів (ОР) у ряді похідних, утворених різними замісниками π -електронної системи на предмет максимальної контрастності забарвлених реакцій, у якому розчини похідних ОР обробляють іонами хімічних елементів з наступним вимірюванням оптичної густини першої довгохвильової полоси поглинання отриманої суміші, який відрізняється тим, що як хімічний елемент використовують бор, а контрастність забарвлених реакцій похідних ОР порівнюють за допомогою індексу контрастності:

$$I = \min(\Delta\varepsilon),$$

де $\Delta\varepsilon$ - енергія переходу π -електрона з найвищої заповненої на найнижчу вакантну молекулярну орбіталь комплексу іона хімічного елемента з похідним органічного аналітичного реагенту, що тестується на контрастність забарвлених реакцій.

Суть корисної моделі пояснюється на Фіг.1-3.

Приклади конкретного виконання способу

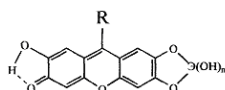
У мірну колбу ємністю 25мл поміщають 5мл буферного розчину із рН 8,2мл 4%-го розчину борної кислоти, 1мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину ОР, наприклад, триоксифлуорона (Фіг.1, структура II), похідні якого піддаються скринінгу на предмет знаходження такого похідного ОР, що дає найбільш контрастні реакції з іонами металів. Суміш доводить до градуровочної мітки мірної колби тим же буферним розчином для створення слабколужного середовища. Вимірюють оптичну густину отриманого розчину в області першої довгохвильової смуги поглинання й визначають положення максимуму поглинання останньої (λ_{\max}). Потім роблять розрахунок π -електронних енергій вищої заповненої й нижчої вакантної молекулярних орбіталей сполуки ОР з атомом бору. Останній утворює із ОР комплекс встановленої й докладно вивченої нами структури I ($\Delta=V, n=1, 2$) [Федин А.В. Дисс. ... докт. хим. наук. - Днепропетровск, 1994]. Електронний перехід між названими вище молекулярними орбі-

талями $\Delta\varepsilon$ обумовлює, величину λ_{\max} розчину похідного ОР, що піддається скринінгу:

$$\lambda_{\text{іаєї}} = h \cdot c \cdot H_{ij}^0 \cdot \Delta\varepsilon$$

де h - постійна Планка; c - швидкість світла; H_{ij} - резонансний інтеграл, що характеризує середню енергію зв'язків у молекулі ОР. У такий спосіб калібрують зв'язок λ_{\max} з $\Delta\varepsilon$. Далі розраховують величини $\Delta\varepsilon$ тепер уже для похідних ОР, що відрізняються положенням і кількістю нітрогруп у заміснику R. Результати розрахунків представлені на Фіг.2 (кр.4), залежно від кулонівського інтеграла атома-комплексоутворювача (H_{ij}). Величина останнього однозначно пов'язана з конкретним хімічним елементом, що утворить комплекс структури I. З Фіг.2 видно, що величини $\Delta\varepsilon$ (кр.4) залежно від H_{ij} мають сигмоїдний характер з різким мінімумом, «глибина» якого на осі абсцис і визначає максимально можливу контрастність реакцій з даним похідним ОР. Значення ординати мінімуму визначає індекс контрастності I кольорової реакції похідного ОР в одиницях H_{ij} (Фіг.1, структури II-VII), що відповідає величині $I = \min \Delta\varepsilon$. З Фіг.1 видно, що найбільшу контрастність кольорових реакцій серед нітропохідних триоксифлуорона варто очікувати в похідного V (2,4,6-тринітрофенілтриоксифлуорон, $I=0,39$ од H_{ij}). Однак цей ОР у силу стеричних причин (блокування положення, пов'язаного з радикалом R триоксифлуорона двома об'ємними замісниками - нітрогрупами) отриманий бути не може й у літературі невідомий. Тому в ряду похідних триоксифлуорона, заміщеного в радикалі R, найбільш перспективним для використання в якісному й кількісному спектрофотометричному аналізі технічних, біологічних та антропогенних об'єктів і створення локального екологічного моніторингу стану території підприємств залізничного транспорту є похідне, що має структуру II (Фіг.1). Нітрозамісники в самому триоксифлуороновому ядрі (структури VI й VII) не представляють інтересу для хімічного спектрофотометричного аналізу: їх індекси контрастності I дорівнюють 0,26 і 0,16од. H_{ij} відповідно.

Інший приклад перспективності застосування способу скринінгу ОР по контрастності їхніх кольорових реакцій з іонами елементів, що заявляється, ілюструється проведенням на Фіг.3 порівнянням двох широко використовуваних у хіміко-аналітичній практиці реагентів - еріохромціаніна R (EXЦR) і хромазуrola S (XS): величини $\Delta\varepsilon = f(H_{ij})$ (кр.6 і 12) практично однакові. Це означає, що за прийнятим критерієм контрастності кольорових реакцій обоє ці ОР не мають переваг друг перед іншому. Дійсно, XS є всього лише 2",6"-діхлорпохідним EXЦR [Индикаторы / Под. ред. Э. Бишоп. - Т.1. М.: Мир, 1976. - С.409, 411], і замість двох складних у синтезі ОР досить промислово виробляти й використовувати лише один з них.



I

R :



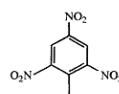
II



III



IV



V

Структури :

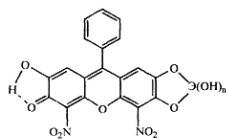
Індекс

контрастності : 0,31

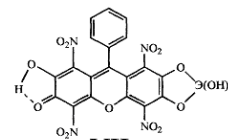
0,28

0,21

0,39



VI



VII

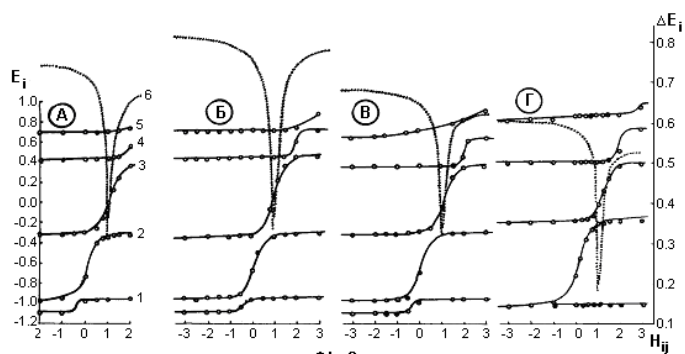
Структури :

Індекс

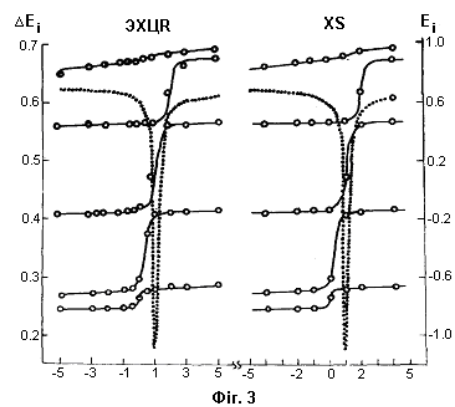
контрастності : 0,26

0,16

Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3