

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

Олексів ЛЕСЯ ВІКТОРІВНА

УДК 543.422.3:547.7

**НОВІ ПОХІДНІ АЗОЛІДОНІВ У МОЛЕКУЛЯРНІЙ АБСОРБЦІЙНІЙ
СПЕКТРОСКОПІЇ**

02.00.02 – аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Тимошук Олександр Сергійович
Львівський національний університет
імені Івана Франка МОН України, м. Львів,
доцент кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
Блажеєвський Микола Євстахійович
Національний фармацевтичний університет
МОЗ України, м. Харків,
професор кафедри фізичної та колоїдної хімії

кандидат хімічних наук, професор
Кормош Жолт Олександрович
Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки МОН України, м. Луцьк,
завідувач кафедри аналітичної хімії та екотехнологій

Захист відбудеться “25” вересня 2017 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий “ 31 ” липня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03
доктор хімічних наук, професор



О. В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із перспективних і актуальних напрямків розвитку аналітичної хімії є пошук нових органічних реагентів із заданими аналітичними властивостями. Завдяки цілеспрямованому синтезу можна прищеплювати функціональні групи, які забезпечать високу реакційну здатність та поліпшать хіміко-аналітичні характеристики нових методик. В аналітичній хімії широко використовують органічні реагенти, які містять функціональні групи із донорними атомами S, N, O. До таких реагентів належать азолідони, які як новий клас органічних сполук були відкриті у середині ХХ століття. Одним із перших представників класу азолідонів є роданін та його похідні, які використовують для фотометричного визначення ряду елементів. Велике число нових азолідонових похідних уперше синтезовано в Україні, зокрема у Львові. Значна кількість цих гетероциклічних сполук характеризується біологічною активністю – протипухлинною, протизапальною, гіпоглікемічною, протигрибковою та протимікробною дією. Ці реагенти викликають інтерес у медиків, оскільки вони є потенційними лікарськими засобами і на їхній основі можливе створення нових ефективних медичних препаратів у боротьбі із багатьма хворобами, зокрема діабетом та онкозахворюваннями. Тому ці речовини є цікавими не лише як потенційні аналітичні реагенти для визначення металів, але й як власне аналіти.

Спектрофотометричні методи є одними з найбільш поширених методів фізико-хімічного аналізу, які використовують у промислових та науково-дослідних лабораторіях. Основними перевагами спектрофотометрії є універсальність, достатня чутливість для вирішення конкретних аналітичних задач, простота, можливість автоматизації аналізу, що забезпечує їй чільне місце в аналітичній хімії сьогодення. Крім того, спектральні характеристики згаданих реагентів є важливими не лише для аналізу, але можуть стати основою для подальших наукових досліджень в споріднених галузях: мікробіології, медицині, фізхімії тощо.

Актуальність роботи полягає у встановленні спектрофотометричних характеристик нових азолідонових похідних, які можуть бути використані не лише в аналітичній хімії, але й у споріднених галузях, а також у дослідженні реакцій комплексоутворення азолідонів з іонами металів для розробки чутливих, селективних, простих методик індивідуального визначення як металів, так і нових біологічно активних сполук за їх сумісної присутності.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до науково-тематичних планів і державних бюджетних тем “Методи пробопідготовки та аналізу із застосуванням природних адсорбентів вітчизняних родовищ”, державний реєстраційний номер 0110U001370 (2010-2012 рр.) та “Сорбенти українських родовищ у пробопідготовці, аналізі та очищенні вод, технологічних розчинів, біосубстратів і лікарських засобів”, державний реєстраційний номер 0113U003054 (2013-2015 рр.).

Мета дослідження – розробити спектрофотометричні методики визначення металів із використанням нових реагентів класу азолідонів (5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО), 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4H-піразол-

4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонату натрію (ПГБС) і 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфоїкислоти (ІТГБК), а також запропонувати методики визначення цих азолідонів.

Для реалізації цієї мети необхідно було вирішити такі *завдання*:

- дослідити спектральні та протолітичні характеристики нових органічних реагентів: ГІТО, ПГБС та ІТГБК;

- показати можливість використання азолідонів для визначення металів, для цього провести пошук серед іонів металів, які взаємодіють з азолідонами, і вибрати для подальших досліджень ті, які утворюють забарвлені сполуки з ГІТО, ПГБС чи ІТГБК;

- встановити оптимальні умови утворення комплексних сполук азолідонів з іонами металів з метою розробки спектрофотометричних методик визначення іонів металів і підтвердити взаємодію альтернативним методом;

- вивчити вплив супутніх катіонів, аніонів і маскуючих агентів на спектрофотометричне визначення металів за допомогою азолідонів і дослідити вибірковість їх визначення у модельних розчинах;

- провести апробацію розроблених спектрофотометричних методик визначення на реальних складних об'єктах;

- розробити спектрофотометричні методики визначення нових азолідонів та перевірити їх на модельних розчинах.

Об'єкт дослідження: взаємодія ПГБС, ГІТО та ІТГБК з іонами Pd(II), Rh(III), Ru(IV), Pt(IV), Ir(IV).

Предмет дослідження: хіміко-аналітичні властивості ПГБС, ГІТО та ІТГБК, а також їхніх комплексних сполук.

Методи дослідження: спектральні, протолітичні характеристики азолідонів, і взаємодію платиноїдів з цими реагентами досліджували спектрофотометричним методом; вольтамперометричним методом підтверджували комплексоутворення платинових металів з ГІТО та ІТГБК, і додатково встановлювали вміст аналіту в інтерметалідах; атомно-абсорбційну спектроскопію використовували як референтний метод при встановленні вмісту Pd(II) в резисторі; потенціометрично контролювали кислотність середовища; методом ЯМР спектроскопії підтверджували структурні формули органічних реагентів.

Наукова новизна одержаних результатів. Встановлено, що нові представники класу азолідонів: 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он, 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4H-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонат натрію і 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфоїкислота характеризуються високими значеннями ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання, значення яких знаходяться у діапазоні $1,02 \cdot 10^4 - 2,53 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹, що покладено в основу їх спектрофотометричного визначення за власним світлопоглинанням.

5-Гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он та 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфоїкислота є слабкими кислотами, дисоціація ГІТО відбувається по оксимній групі ($pK_a=7,1$), а ІТГБК – по іміно групі ($pK_a=10,0$).

При взаємодії азолідонів з іонами платинових металів утворюються комплекси зі співвідношенням компонентів Платиноїд:ГІТО=1:1; Pd(II):ІТГБК=1:2. Pd(II), Rh(III),

Pt(IV), Ir(IV), Ru(IV) взаємодіють з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном у водному середовищі при рН 5,0 і нагріванні на киплячій водяній бані упродовж 10–60 хв з утворенням комплексних сполук з максимумом поглинання при 350 нм. Pd(II) утворює комплекс з 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфоюкислотою при рН 8,0 за кімнатної температури з максимумом поглинання при 438 нм.

4-[2-(3-Метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4H-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонат натрію на відміну від 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону та 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфоюкислоти не взаємодіє з іонами паладію(II) за оптимальних умов їх комплексоутворення, що було покладено в основу спектрофотометричного визначення ГТО та ІТГБК у присутності ПГБС.

Наукову новизну отриманих результатів підтверджено, зокрема, патентами України на корисну модель: “Спосіб спектрофотометричного визначення платини(IV)” та “Спосіб спектрофотометричного визначення паладію(II)”.

Практичне значення одержаних результатів. На основі експериментальних досліджень розроблено спектрофотометричні методики контролю вмісту нових азолідонів у водних розчинах, які не мають аналогів у літературі (за власним світлопоглинанням межі виявлення (МВ) становлять $3,5 \cdot 10^{-7}$ – $6,8 \cdot 10^{-7}$ М; та за допомогою іонів паладію(II) МВ $4,1 \cdot 10^{-7}$ М для ГТО і $9,4 \cdot 10^{-7}$ М для ІТГБК). Використовуючи різну спорідненість окремих азолідонів до реакцій комплексоутворення з іонами платинових металів показано можливість визначення біологічно активних речовин (ГТО та ІТГБК) одного класу за сумісної присутності (з ПГБС).

Також на основі проведених досліджень розроблено прості, надійні, достатньо експресні, чутливі (МВ становлять $1,4 \cdot 10^{-6}$ – $2,5 \cdot 10^{-6}$ М з ГТО і $6,4 \cdot 10^{-7}$ М з ІТГБК) методики визначення платиноїдів з деякими похідними азолідонів, які переважають відомі аналоги з літератури за вибірковістю (визначенню не заважають великі кількості Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) та інших супутніх катіонів), не вимагають відокремлення матриці і використання токсичних розчинників. Проведено визначення платиноїдів у каталізаторі, інтерметалідах, резисторі СП5-35Б.

Окремі методики впроваджено у лабораторії ДП “Львівський державний завод ЛОРТА”.

Особистий внесок здобувача. Пошук і аналіз даних літератури, експериментальні дослідження, обробка і аналіз одержаних результатів та виклад їх у вигляді наукових публікацій виконані дисертантом самостійно. Вибір тематики, постановка завдань досліджень, обговорення та узагальнення отриманих результатів проведено спільно з науковим керівником доцентом кафедри аналітичної хімії, к.х.н. Тимошуком О.С. Вольтамперометричні дослідження проведено спільно із к.х.н., доц. Ридчуком П.В. (Львівський національний університет імені Івана Франка). Синтез реагентів проведено спільно з к.мед.н., асист. Чабаном Т.І. (Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького). Співавторами спільних із дисертантом публікацій були студенти, які брали участь у проведенні дослідів під час виконання магістерських, дипломних та курсових робіт під керівництвом к.х.н., доц. Тимошука О.С.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідалися та обговорювалися на XIV науковій конференції “Львівські хімічні читання” (Львів, 2013); Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Хімічні каразінські читання – 2013” (Харків, 2013), 3-ей науковій конференції з міжнародним участим “Химия – 2013. Физическая химия. Аналитическая химия. Нанохимия. Теория, эксперимент, практика, преподавание” (Москва, Росія, 2013); VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участим по химии и наноматериалам “Менделеев – 2013” (Санкт-Петербург, Росія, 2013); IX Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Донецьк, 2013), 3rd International conference of young scientists “ССТ – 2013” (Львів, 2013); XI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2014); восьмій Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 2014); п’ятнадцятій міжнародній конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2014); Київській конференції з аналітичної хімії “Сучасні тенденції” (Київ, 2014); IV науковому семінарі студентів, аспірантів і молодих учених “Прикладні аспекти електрохімічного аналізу” (Львів, 2014); на звітних конференціях викладачів та співробітників Львівського національного університету імені Івана Франка (Львів, 2013, 2014).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 22 праці, з них 8 статей у наукових фахових журналах, 12 тез доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій та отримано 2 патенти України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, що нараховує 281 найменування, і 2 додатків. Дисертація містить 36 таблиць і 78 рисунків. Загальний обсяг роботи викладений на 211 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** наведено огляд літератури, в якому описано загальні характеристики азолідонів, їхню біологічну активність. Також показано практичне застосування похідних роданіну, які належать до класу азолідонів, в аналітичній хімії, зокрема у фотометрії, диференціальній фотометрії, сорбційно-, екстракційно-фотометричних методах, хроматографії, електрофорезі, проточно-інжекційному аналізі, для чутливого визначення шляхетних і деяких важких металів. Проаналізовано літературні відомості про форми існування іонів Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) і Ru(IV) у водних розчинах хлоридної кислоти. Розглянуто основні методи визначення паладію, платини, родію, іридію та рутенію. Детальніше проаналізовано відомі спектрофотометричні методики визначення платинових металів. Зазначено, що більшість методів визначення платинових металів має ряд недоліків за чутливістю, або селективністю, чи тривалістю аналізу.

У **другому розділі** описано методики приготування вихідних і робочих розчинів, а також охарактеризовано обладнання, що використовувалось для досліджень.

Коротко описано інтерфейс керування спектрофотометром ULAB-108UV через порт USB та розробку програмного забезпечення для автоматичного сканування електронного спектра поглинання. Детально описано приготування розчинів азолідонів, наведено їхній синтез, спектри ЯМР і чистоту реагентів. Вихідні розчини азолідонів готували розчиненням точної наважки ГТО в етанолі, а ІТГБК і ПГБС у дистильованій воді. Стандартизацію отриманих розчинів платинових металів проводили титриметричним методом та ідентифікували спектрофотометрично (порівнювали їхні спектри поглинання з наведеними в літературі). Робочі розчини платиноїдів готували розведенням аліквоти вихідних стандартних розчинів 1 М розчином хлоридної кислоти.

У **третьому розділі** представлено результати експериментальних досліджень спектральних та протолітичних характеристик нових реагентів, представників класу азолідонів – ПГБС, ГТО та ІТГБК. Ці реагенти уперше синтезовані на кафедрі органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у співпраці з Львівським національним медичним університетом імені Данила Галицького.

Досліджувані азолідони є не лише перспективними комплексоутворюючими реагентами, але й можливими об'єктами аналізу, оскільки Національним інститутом Раку (США) передбачено їхню протипухлинну дію.

ПГБС – це оранжевий порошок, який добре розчиняється у воді; ГТО - це кристалічний порошок, пісочного кольору, який погано розчинний у воді (0,05 г/л), але добре розчинний в ряду органічних розчинників: етанолі, метанолі, *n*-пропанолі, ізоаміловому спирті, етиленгліколі, гліцерині, диметилфосфаміді, диметилсульфоксиді. ІТГБК – жовтий порошок, добре розчинний у воді. Структурні формули цих реагентів наведено на рис. 1.

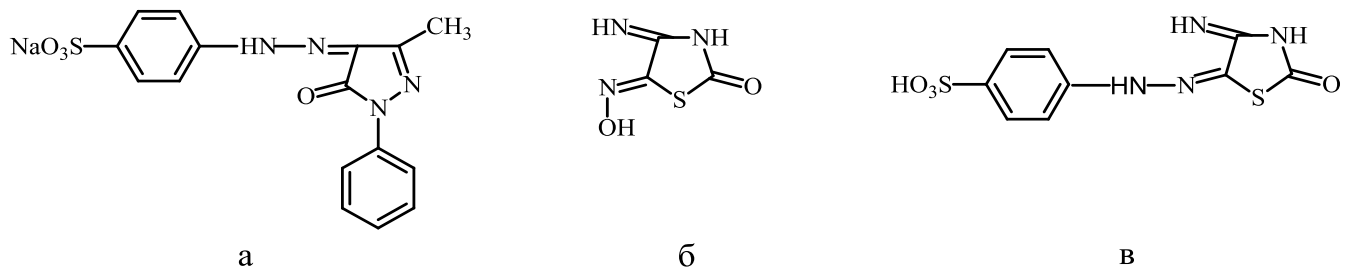


Рис. 1. Структурні формули ПГБС (а), ГТО (б) та ІТГБК (в).

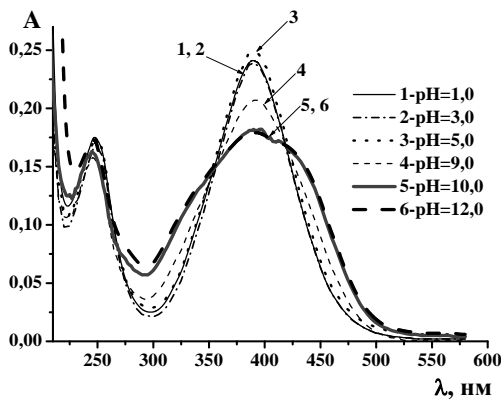


Рис. 2. Електронні спектри поглинання розчинів ПГБС залежно від кислотності середовища, $C_{\text{ПГБС}}=1,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{NaCl}}=0,1$ М; $\text{pH}=1,0-12,0$; $l=1,0$ см.

Експериментально встановлено, що спектри поглинання ПГБС практично не залежать від кислотності середовища. На рис. 2 наведено електронні спектри поглинання розчинів ПГБС у присутності натрій хлориду залежно від рН розчину. Для цього реагенту характерні два максимуми світлопоглинання: при $\lambda=248$ нм та $\lambda=390$ нм. Форма спектрів поглинання ПГБС мало залежить від кислотності середовища.

Оскільки більшість органічних реагентів полімеризуються, то досліджували залежність спектрів поглинання від концентрації ПГБС.

Отримували нормовані спектри поглинання (рис. 3) з яких видно, що реагент не полімеризується та не утворює таутомерних форм в концентраційному діапазоні 10^{-5} – 10^{-4} М. Значення ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання при рН 5,0 становлять: $\varepsilon_{248}=(1,57\pm 0,06)\cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ і $\varepsilon_{390}=(2,50\pm 0,08)\cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$.

Спектри поглинання водних розчинів ГТО залежать від кислотності середовища. У кислому середовищі реагент має один максимум поглинання, а при переході до лужного середовища виникає два максимуми світлопоглинання (рис. 4). У діапазоні рН 1,0–6,0 ГТО має максимум поглинання при $\lambda=264$ нм, при рН 7,0 – $\lambda=267$ нм, а в межах рН 8,0–12,0 – два максимуми поглинання при $\lambda=278$ нм і $\lambda=330$ нм (рН 12,0 – $\lambda=322$ нм). ГТО також не полімеризується у діапазоні концентрацій 10^{-5} – 10^{-4} М, що підтверджується нормованими спектрами поглинання. Значення ефективного молярного коефіцієнта світлопоглинання при $\lambda=264$ нм і рН 5,0 є доволі високим і становить $(1,60\pm 0,02)\cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$, а при рН 8,0–12,0: $\varepsilon_{278}\approx(1,24\pm 0,05)\cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$, $\varepsilon_{330}\approx(1,02\pm 0,03)\cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$.

Розрахували концентраційну константу кислотності ГТО – $pK_a=7,1$. Отже, ГТО є слабкою кислотою і дисоціація відбувається по оксимній групі.

Під час досліджень спектрофотометричних властивостей ГТО було виявлено, що спектри поглинання реагенту з часом змінюються у діапазоні рН 6,0–12,0 (рис.5). Ймовірно, що зміни спектрів поглинання реагенту в діапазоні рН 6,0–12,0 пов'язані саме з гідролізом іміногрупи, який триває протягом 60 хв.

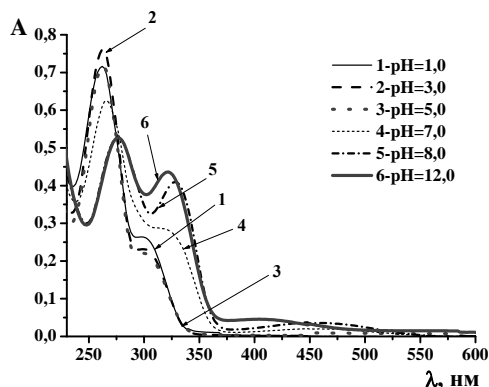


Рис. 4. Електронні спектри поглинання розчинів ГТО залежно від рН; $C_{ГТО}=4,0\cdot 10^{-5}$ М; $C_{универсальная буферная смесь (УБС)}=0,12$ М; $C_{NaCl}=0,1$ М; рН=1,0–12,0; $l=1,0$ см.

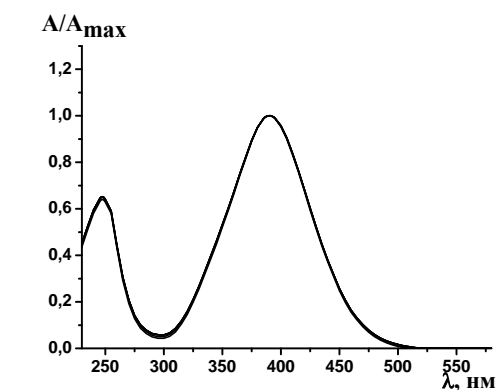


Рис. 3. Нормовані спектри поглинання ПГБС за різної концентрації, $C_{ПГБС}$: $1,0\cdot 10^{-5}$ М; $2,0\cdot 10^{-5}$ М; $4,0\cdot 10^{-5}$ М; $6,0\cdot 10^{-5}$ М; $8,0\cdot 10^{-5}$ М; $1,0\cdot 10^{-4}$ М; рН=5,0; $C_{NaCl}=0,1$ М; $l=1,0$ см.

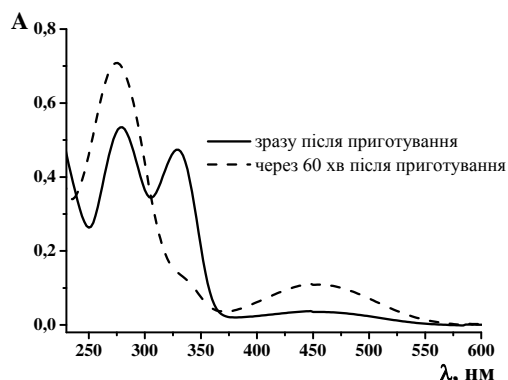


Рис. 5. Електронні спектри поглинання ГТО при рН=9,0, $C_{ГТО}=4,0\cdot 10^{-4}$ М; $C_{NaCl}=0,1$ М; $C_{УБС}=0,12$ М; $l=1,0$ см.

Спектри світлопоглинання ІТГБК, так само як і ГТО змінюються залежно від кислотності середовища (рис. 6). При рН 1,0–9,0 спостерігається два максимуми світлопоглинання при довжинах хвиль близько 255 нм і 385 нм та невелике плече при 290 нм, а зі збільшенням рН середовища (рН 10,0–12,0) число максимумів зростає: виникає додаткова смуга поглинання близько 460 нм, а при 290 нм плече переходить у невеликий максимум. Концентраційну константу кислотності цього реагенту розраховували за

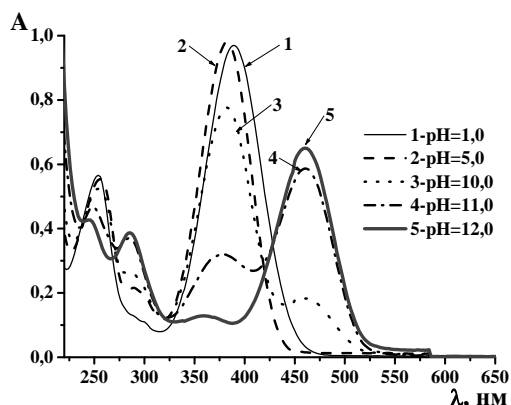


Рис. 6. Електронні спектри поглинання ІТГБК залежно від рН, $C_{\text{ІТГБК}}=4,0 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{NaCl}}=0,1$ М; $C_{\text{УБС}}=0,12$ М; рН=1,0–12,0; $l=1,0$ см.

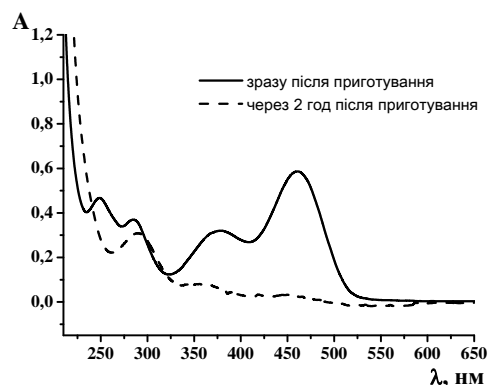


Рис. 7. Електронні спектри поглинання ІТГБК при рН=11,0, $C_{\text{ІТГБК}}=4,0 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{NaCl}}=0,1$ М; $C_{\text{УБС}}=0,12$ М; $l=1,0$ см.

максимумом поглинання при 382 нм ($pK_a=10,0$). Отже, ІТГБК проявляє властивості слабкої кислоти, дисоціація відбувається по іміно групі.

Закон Бера при 256 нм і 382 нм (рН 5,0) виконується у широкому концентраційному інтервалі, а середні значення ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання при $\lambda=256$ нм – $(1,44 \pm 0,07) \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ і при $\lambda=382$ нм – $(2,53 \pm 0,09) \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Пропорційне збільшення оптичної густини зі збільшенням концентрації реагенту свідчить, що ІТГБК не полімеризується у цьому концентраційному діапазоні і підтверджується нормованими спектрами поглинання. ІТГБК нестійкий в часі у діапазоні рН 10,0–12,0 (рис. 7). Зміни у спектрах поглинання в цьому діапазоні рН з часом, аналогічно як і у випадку ГТО, пов'язані з гідролізом іміногрупи, який триває протягом 2 год.

Лінійна залежність оптичної густини від концентрації азолідонів дає можливість визначати ПГБС, ГТО та ІТГБК за власним поглинанням (табл. 1).

Таблиця 1

Метрологічні характеристики визначення азолідонів за власним поглинанням ($n=5$; $P=0,95$)

Азолідон	рН	Лінійність, $C_{\text{азолідон}}, \text{М}$	Рівняння градуального графіка, $C_{\text{азолідон}}, \text{М}$	МВ, М	R
ПГБС	2,0	$1,5 \cdot 10^{-6} - 4,0 \cdot 10^{-5}$	$A_{248}=(0,006 \pm 0,003) + (1,69 \pm 0,06) \cdot 10^4 \cdot C$; $A_{390}=(-0,004 \pm 0,002) + (2,63 \pm 0,09) \cdot 10^4 \cdot C$	$6,1 \cdot 10^{-7}$; $3,9 \cdot 10^{-7}$	0,9999; 0,9999
	4,0		$A_{248}=(0,007 \pm 0,004) + (1,65 \pm 0,05) \cdot 10^4 \cdot C$; $A_{390}=(-0,005 \pm 0,003) + (2,59 \pm 0,08) \cdot 10^4 \cdot C$	$6,8 \cdot 10^{-7}$; $3,7 \cdot 10^{-7}$	0,9998; 0,9999
	6,0		$A_{248}=(-0,004 \pm 0,003) + (1,71 \pm 0,07) \cdot 10^4 \cdot C$; $A_{390}=(-0,006 \pm 0,003) + (2,64 \pm 0,09) \cdot 10^4 \cdot C$	$5,8 \cdot 10^{-7}$; $3,5 \cdot 10^{-7}$	0,9999; 0,9999
	8,0		$A_{248}=(0,002 \pm 0,003) + (1,66 \pm 0,06) \cdot 10^4 \cdot C$; $A_{390}=(-0,003 \pm 0,003) + (2,37 \pm 0,08) \cdot 10^4 \cdot C$	$6,1 \cdot 10^{-7}$; $4,3 \cdot 10^{-7}$	0,9999; 0,9998
ГТО	1,0	$1,5 \cdot 10^{-6} - 4,0 \cdot 10^{-5}$	$A_{264}=(0,001 \pm 0,003) + (1,64 \pm 0,02) \cdot 10^4 \cdot C$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	0,9999
	3,0		$A_{264}=(0,005 \pm 0,003) + (1,76 \pm 0,04) \cdot 10^4 \cdot C$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	0,9999
	5,0		$A_{264}=(0,001 \pm 0,003) + (1,63 \pm 0,02) \cdot 10^4 \cdot C$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	0,9998
ІТГБК	1,0	$1,5 \cdot 10^{-6} - 4,0 \cdot 10^{-5}$	$A_{256}=(0,003 \pm 0,003) + (1,41 \pm 0,06) \cdot 10^4 \cdot C$; $A_{382}=(0,006 \pm 0,003) + (2,49 \pm 0,09) \cdot 10^4 \cdot C$	$6,3 \cdot 10^{-7}$; $4,1 \cdot 10^{-7}$	0,9998; 0,9999
	3,0		$A_{256}=(0,004 \pm 0,003) + (1,49 \pm 0,07) \cdot 10^4 \cdot C$; $A_{382}=(-0,003 \pm 0,003) + (2,51 \pm 0,08) \cdot 10^4 \cdot C$	$6,2 \cdot 10^{-7}$; $3,8 \cdot 10^{-7}$	0,9999; 0,9999
	5,0		$A_{256}=(0,002 \pm 0,003) + (1,44 \pm 0,07) \cdot 10^4 \cdot C$; $A_{382}=(0,005 \pm 0,003) + (2,52 \pm 0,09) \cdot 10^4 \cdot C$	$6,3 \cdot 10^{-7}$; $3,7 \cdot 10^{-7}$	0,9999; 0,9999
	8,0		$A_{256}=(0,004 \pm 0,003) + (1,41 \pm 0,05) \cdot 10^4 \cdot C$; $A_{382}=(0,006 \pm 0,004) + (2,48 \pm 0,06) \cdot 10^4 \cdot C$	$6,4 \cdot 10^{-7}$; $4,3 \cdot 10^{-7}$	0,9998; 0,9998

У четвертому розділі відображено результати дослідження взаємодії азолідонів з іонами платинових металів спектрофотометричним методом, а також результати вольтамперометричних досліджень азолідонів у присутності платиноїдів.

При проведенні досліджень щодо можливості використання ПГБС, ГІТО та ІТГБК в аналітичній хімії для визначення металів було виявлено, що немає помітних змін у спектрах поглинання реагентів при взаємодії з іонами Cu(II), Ni(II), Co(II), Hg(II), Fe(III), Mn(II), Ba(II), Al(III), Cd(II). ПГБС не утворює фотометрично активних комплексів і з іонами платинових металів. Проте, ГІТО взаємодіє з іонами Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) і Ru(IV) утворюючи комплексні сполуки. ІТГБК взаємодіє з іонами Pd(II) утворюючи комплекс. При цій взаємодії простежується утворення плеча світлопоглинання для ГІТО з платиноїдами від 280 нм до 500 нм (рис. 8), для ІТГБК з паладієм(II) – 270–340 нм і 420–550 нм (рис. 9). З іонами інших платинових металів ІТГБК не взаємодіє. Ці спектральні ділянки, де спостерігається максимальна різниця оптичних густин реагентів та продуктів реакції, були використанні для досліджень.

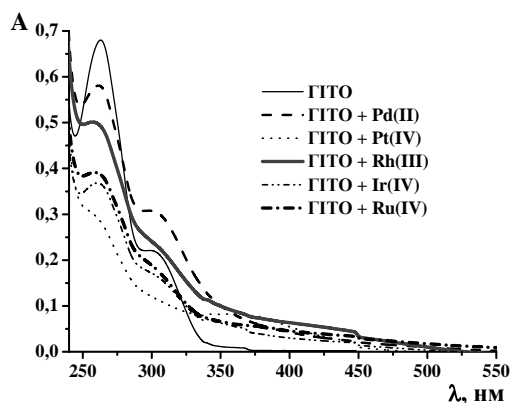


Рис. 8. Електронні спектри поглинання розчинів ГІТО і продуктів взаємодії ГІТО з платиноїдами, $C_{\text{ГІТО}}=4,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{Pd(II)}}=C_{\text{Pt(IV)}}=C_{\text{Rh(III)}}=C_{\text{Ir(IV)}}=C_{\text{Ru(IV)}}=2,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{NaCl}}=0,1$ М; рН=5,0; $l=1,0$ см.

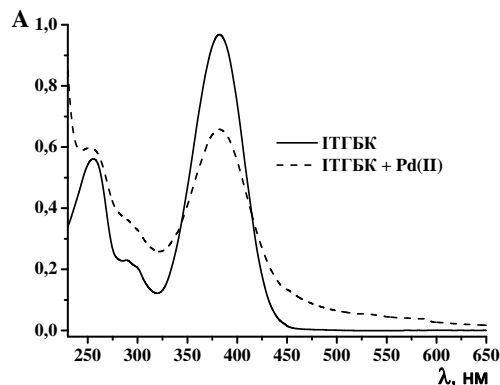


Рис. 9. Електронні спектри поглинання розчинів ІТГБК і продукту взаємодії Pd(II) з ІТГБК $C_{\text{ІТГБК}}=4,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{Pd(II)}}=2,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{NaCl}}=0,1$ М; рН=8,0; $l=1,0$ см.

Максимальний вихід сполук Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) і Ru(IV) з ГІТО спостерігається у слабкокислому середовищі при рН 5,0, а ІТГБК з Pd(II) у слаболужному середовищі при рН 8,0. З метою вибору реакційного середовища для дослідження впливу іонної сили і природи аніону, а також для підбору відповідної буферної суміші досліджували взаємодію ГІТО та ІТГБК з платиновими металами у присутності різних аніонів. Оскільки досліджувані аніони не значно впливають на комплексоутворення, то з метою підтримання сталої іонної сили розчину, а також забезпечення кислотності середовища подальші дослідження взаємодії ГІТО з платиноїдами проводили у присутності NaCl та ацетатної буферної суміші, а ІТГБК з Pd(II) – у присутності $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Встановлено, що для пришвидшення взаємодії платиноїдів з ГІТО потрібно нагрівати розчини на киплячій водяній бані (~98°C) упродовж деякого часу (10–60 хв) в залежності від досліджуваної системи. Сполука Pd(II) з ІТГБК утворюється миттєво при кімнатній температурі. Всі отримані комплекси залишаються стабільними від 5 год до 72 год.

Методами ізомольарних серій і мольарних відношень встановлено співвідношення компонентів комплексу в системі метал : азолідон, яке становить 1:1 (рис. 10), за винятком сполуки ІТГБК з іонами паладію(II), співвідношення для якої рівне 1:2.

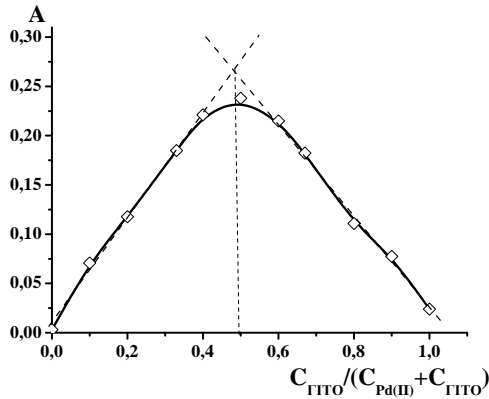


Рис. 10. Діаграма ізомоларних серій системи Pd(II)–ГІТО, $C_{\text{Pd(II)+ГІТО}}=1,0 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{CH}_3\text{COONa}+\text{CH}_3\text{COOH}}=0,32$ М; $C_{\text{NaCl}}=0,1$ М; pH=5,0; $l=1,0$ см; $\lambda=350$ нм; $\tau_{\text{нагр}}=10$ хв ($t \sim 98^\circ\text{C}$).

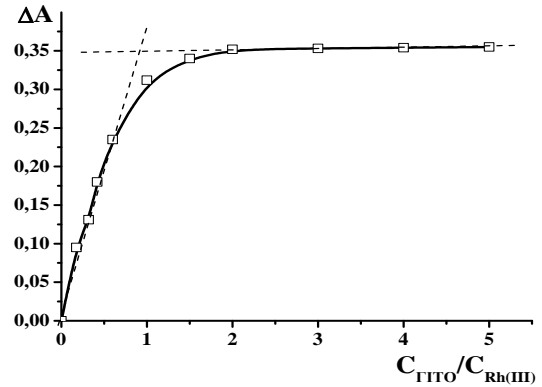


Рис. 11. Крива насичення для комплексної сполуки родію(III) з ГІТО, $C_{\text{Rh(III)}}=5,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{CH}_3\text{COONa}+\text{CH}_3\text{COOH}}=0,32$ М; $C_{\text{NaCl}}=0,1$ М; pH=5,0; $l=1,0$ см; $\lambda=350$ нм; $\tau_{\text{нагр}}=10$ хв ($t \sim 98^\circ\text{C}$).

Розраховано значення ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання для комплексів ($5,03\text{--}7,48 \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$). Найчутливішою є методика визначення паладію(II) з ІТГБК при $\lambda=438$ нм. Методом насичення знайдено оптимальні надлишки реагентів, за яких спостерігається максимальний вихід комплексів (рис. 11).

У таблиці 2 наведено оптимальні умови утворення та спектрофотометричні характеристики комплексних сполук платинових металів з азолідонами.

Таблиця 2

Оптимальні умови утворення та спектрофотометричні характеристики комплексних сполук платиноїдів з азолідонами

Комплекс	λ , нм	pH _{опт.}	Фон	$\tau_{\text{нагр.}}$, хв	$\epsilon_{\lambda} \cdot 10^{-3}$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$
Pd(II)–ІТГБК	438	7,6–8,3	0,05 М Na ₂ B ₄ O ₇	—	7,48±0,09
Pd(II)–ГІТО	350	4,9–5,1	0,1 М NaCl, 0,32 М (CH ₃ COONa + CH ₃ COOH)	10	5,92±0,06
Pt(IV)–ГІТО				60	5,54±0,07
Rh(III)–ГІТО				30	6,50±0,11
Ir(IV)–ГІТО				60	5,03±0,06
Ru(IV)–ГІТО				25	6,21±0,12

Згідно експериментальних результатів можна зробити припущення, що іони паладію взаємодіють з ІТГБК за наступною схемою (рис. 12):

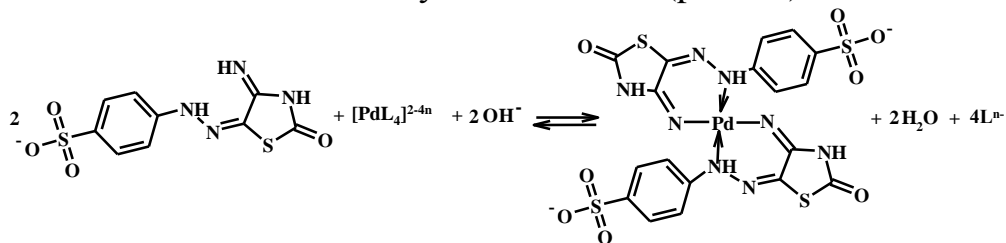


Рис. 12. Гіпотетична схема утворення комплексу Pd(II) з ІТГБК, де L – координовані Cl⁻, OH⁻ -іони або аква групи.

Враховуючи складність взаємодії у досліджуваних системах, використали вольтамперометричний метод, зокрема осцилополярографію, яка дає можливість дослідити природу відновлення одержаних сполук на ртутному крапаючому електроді і підтвердити комплексоутворення між іонами платинових металів та азолідонами.

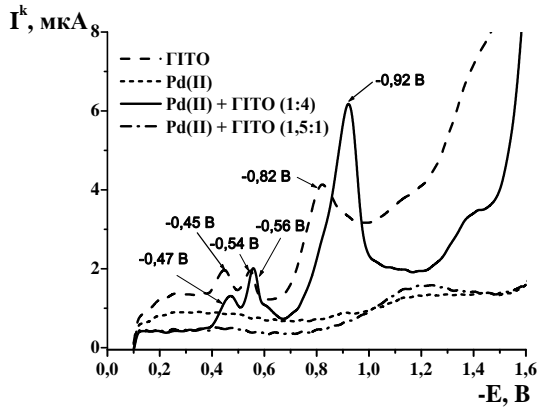


Рис. 13. Вольтамперограми відновлення Pd(II) і ГІТО за наявності та відсутності іонів Pd(II), $C_{\text{ГІТО}}=8,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{NaCl}}=0,1$ М; $C_{\text{CH}_3\text{COONa}+\text{CH}_3\text{COOH}}=0,32$ М; $\text{pH}=5,0$; $\tau_{\text{нарп}}=10$ хв ($t \sim 98^\circ\text{C}$), $V=1$ В/с.

відношенню до металу відбувається зменшення піків відновлення самого реагента, а також їхній зсув. Хвиля відновлення родію спостерігається при $-1,3$ В, а при наявності ГІТО у системі полегшується відновлення родію з комплексу, а пізніше сам ліганд відновлюється на родію. У цьому випадку можна говорити про каталіз лігандом. Така сама ситуація спостерігається при вольтамперометричному процесі відновлення Pt(IV), Ir(IV), Ru(IV), ГІТО та сполук Pt(IV)–ГІТО, Ir(IV)–ГІТО і Ru(IV)–ГІТО, що свідчить про утворення комплексів.

Комплексоутворення іонів паладію з ІТГБК в слаболужному середовищі підтверджується зменшенням піків відновлення реагенту пропорційно концентрації іонів Pd(II). Відсутність піків відновлення комплексної сполуки у цьому випадку, очевидно, пов'язана з її відновленням на висхідній вітці розряду водню.

Зниження висоти першого катодного піку ГІТО при введенні у розчин іонів Pd(II) дало змогу розробити та запропонувати чутливу вольтамперометричну методику визначення паладію при $\text{pH} 5,0$ на фоні натрій хлориду (табл. 3). Спостерігаються дві області, де аналітичний сигнал лінійно залежить від концентрації іонів Pd(II).

Таблиця 3

Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення паладію у присутності ГІТО ($\text{pH}=5,0$, $C_{\text{ГІТО}}=7,9 \cdot 10^{-5}$ М, $\mu=0,32$ М, $V=1,0$ В/с)

Рівняння графіка, $C_{\text{Pd(II)}}$, М	Лінійність, C_{Pd} , М	МВ, М	Коефіцієнт кореляції R
$I_k^n = (1,98 \pm 0,01) + (0,29 \pm 0,02) \cdot 10^5 C_{\text{Pd(II)}}$	$9,4 \cdot 10^{-6} - 7,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	0,9987
$I_k^n = (-0,31 \pm 0,03) + (0,42 \pm 0,03) \cdot 10^6 C_{\text{Pd(II)}}$	$9,4 \cdot 10^{-7} - 5,6 \cdot 10^{-6}$		0,9973

Вольтамперограми процесу відновлення ГІТО та сполуки Pd(II)–ГІТО (рис. 13) підтверджують що проходить реакція комплексоутворення. Зменшення піку ГІТО при $-0,45$ В, а також збільшення сили струму при $-0,92$ В і зсув потенціалу відповідно на 20 і 100 мВ вказують на те, що відбувається утворення комплексу. Відсутність анодної вітки вказує на необоротність електрохімічного процесу.

Вольтамперограми процесу відновлення Rh(III), ГІТО та сполуки Rh(III)–ГІТО (рис. 14) вказують на те, що внаслідок взаємодії родію з ГІТО утворюється комплекс. При надлишку реагента по

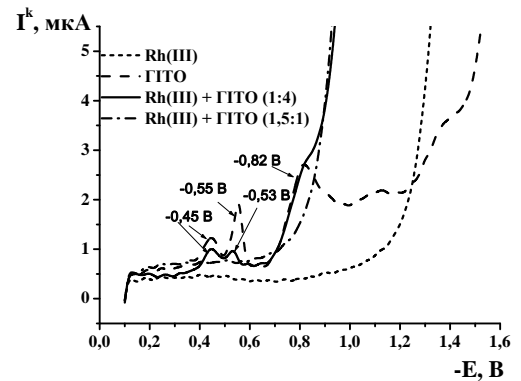


Рис. 14. Вольтамперограми відновлення Rh(III) і ГІТО за наявності та відсутності іонів Rh(III), $C_{\text{ГІТО}}=8,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{NaCl}}=0,1$ М; $C_{\text{CH}_3\text{COONa}+\text{CH}_3\text{COOH}}=0,32$ М; $\text{pH}=5,0$; $\tau_{\text{нарп}}=10$ хв ($t \sim 98^\circ\text{C}$), $V=1$ В/с.

У п'ятому розділі представлено розроблені методики спектрофотометричного визначення платинових металів за допомогою досліджуваних азолідонів, їхні метрологічні характеристики, результати дослідження вибірковості цих методик. Наведено результати перевірки правильності методик визначення Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) і Ru(IV) при аналізі модельних розчинів, а також апробації методик при аналізі реальних об'єктів (резистора, каталізатора, інтерметалідів). Також цей розділ містить результати розроблених методик спектрофотометричного визначення 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-гіазолідин-2-ону і 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-гіазолідин-5-ілден)-гідразино]-бензенсульфофокислоти за допомогою іонів паладію(II).

Метрологічні характеристики розроблених методик спектрофотометричного визначення платиноїдів за допомогою ГІТО та ІТГБК наведено у табл. 4, з якої видно, що ці методики характеризуються хорошою чутливістю та інтервалом визначуваних концентрацій аналіту в межах одного концентраційного порядку.

Таблиця 4

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення платиноїдів з ІТГБК і ГІТО (n=5, P=0,95)

Система	Лінійність C_{Me}, M	Рівняння градууювального графіка, C_{Me}, M	МВ, М	Коефіцієнт кореляції R
Pd(II)– ІТГБК	$1,8 \cdot 10^{-6} -$ $2,1 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_{438} = (0,026 \pm 0,006) + (2,85 \pm 0,03) \cdot 10^4 \cdot C_{Pd(II)}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	0,9997
Pd(II)– ГІТО	$6,0 \cdot 10^{-6} -$ $6,0 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_{350} = (0,012 \pm 0,005) + (6,76 \pm 0,22) \cdot 10^3 \cdot C_{Pd(II)}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,9975
Pt(IV)– ГІТО	$7,0 \cdot 10^{-6} -$ $8,0 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_{350} = (0,014 \pm 0,004) + (5,79 \pm 0,09) \cdot 10^3 \cdot C_{Pt(IV)}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,9995
Rh(III)– ГІТО	$4,0 \cdot 10^{-6} -$ $4,0 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_{350} = (0,019 \pm 0,002) + (4,72 \pm 0,07) \cdot 10^3 \cdot C_{Rh(III)}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,9996
Ir(IV)– ГІТО	$7,0 \cdot 10^{-6} -$ $6,0 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_{350} = (0,011 \pm 0,005) + (5,64 \pm 0,14) \cdot 10^3 \cdot C_{Ir(IV)}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,9989
Ru(IV)– ГІТО	$5,0 \cdot 10^{-6} -$ $6,0 \cdot 10^{-5}$	$\Delta A_{350} = (0,020 \pm 0,003) + (6,24 \pm 0,14) \cdot 10^3 \cdot C_{Ru(IV)}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,9993

Під час розробки нових спектрофотометричних методик визначення важливим завданням є дослідити вплив сторонніх компонентів на можливість надійного визначення досліджуваного аналіту, а також вивчення дії різних маскуючих агентів для нівелювання негативного впливу заважаючих іонів і покращення селективності спектрофотометричної методики. Тому досліджено вплив присутності іонів платинових, важких, лужно- та рідкісноземельних металів, супутніх аніонів, що містяться у досліджуваних зразках чи можуть вноситись при їх розчиненні (наприклад, силікат-іони), а також типових маскуючих аніонів (ЕДТА, цитрат-, тартрат-, оксалат-, саліцилат-, фторид-, фосфат-іони) на можливість визначення платиноїдів з ГІТО та ІТГБК (табл. 5).

Методика визначення паладію за допомогою ІТГБК характеризується високою вибірковістю. Визначенню не заважають високі надлишки Pt(IV), Rh(III), Au(III), Ag(I), Hg(II), Cu(II), Fe(III) та інших металів, які часто зустрічаються в паладійовмісних об'єктах. Варто відмітити селективність розроблених методик відносно іонів Ni(II), Co(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) та лужно- і рідкісноземельних металів, а також аніонів, які можна використовувати як маскуючі агенти.

Таблиця 5

Селективність розроблених методик спектрофотометричного визначення платиноїдів за допомогою ГТТО та ІТГБК (з ГТТО: $C_{Pd(II)}=C_{Pt(IV)}=C_{Rh(III)}=C_{Ir(IV)}=C_{Ru(IV)}=2,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{ГТТО}=4,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{NaCl}=0,1$ М; $C_{CH_3COONa+CH_3COOH}=0,32$ М; $pH=5,0$; $l=1,0$ см; $\lambda=350$ нм, $\tau_{нарр}=10-60$ хв (залежно від металу); з ІТГБК: $C_{Pd(II)}=9,0 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{ІТГБК}=8,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{Na_2B_4O_7}=0,05$ М; $pH=8,0$; $l=5,0$ см; $\lambda=438$ нм)

Іон	$C_{платиноїда} : C_{іону}$					
	Pd(II)–ГТТО	Pt(IV)–ГТТО	Rh(III)–ГТТО	Ir(IV)–ГТТО	Ru(IV)–ГТТО	Pd(II)–ІТГБК
Pd(II)	—	1:0,15	1:0,15	1:0,1	1:0,2	—
Pt(IV)	1:1	—	1:0,15	1:0,08	1:0,14	1:15
Rh(III)	1:0,25	1:0,1	—	1:0,15	1:0,15	1:15
Ir(IV)	1:1	1:0,2	1:0,35	—	1:0,15	1:2
Ru(IV)	1:0,2	1:0,25	1:0,2	1:0,2	—	1:1
Au(III)	1:5	1:7	1:5	1:5	1:5	1:10
Ag(I)	1: <0,1	1: <0,1	1: <0,1	1: <0,1	1: <0,1	1:40
Hg(II)	1:10	1:10	1:5	1:5	1:5	1:15
Yb(III)	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1:15
Ga(III)	1:15	1:10	1:10	1:10	1:10	1:50
Tb(III)	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1:15
Ho(III)	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	—
Gd(III)	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	—
Sn(II)	1:3	1:3	1:4	1:5	1:3	1:45
Ce(IV)	1:10	1:10	1:15	1:10	1:15	1:20
Ni(II)	1:150	1:150	1:150	1:150	1:150	1: >200
Co(II)	1:50	1:50	1:50	1:50	1:50	1: >200
Fe(III)	1:0,5	1:0,1	1:0,3	1:0,2	1:0,6	1:15
Mn(II)	1: >200	1: >200	1: >200	1: 150	1:100	1: >200
Cu(II)	1:0,6	1:0,1	1:0,4	1:0,12	1:0,4	1:50
Cd(II)	1:100	1:75	1:75	1:75	1:100	1: >200
Zn(II)	1: >200	1: >100	1:50	1: >100	1:100	1:40
Pb(II)	1:100	1:75	1:100	1:100	1 : 100	1: >200
Al(III)	1:30	1:8	1:5	1:10	1 : 30	1:40
Ba(II)	1:100	1:100	1:25	1:100	1 : 200	1: >200
Ca(II)	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1 : 200	1: >200
Mg(II)	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1 : 200	1: >200
F ⁻	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1 : 200	1: >200
ЕДТА	1: >200	1: >200	1:10	1: >200	1 : 5	1:25
PO ₄ ³⁻	1: >200	1: >200	1:10	1: >200	1 : 100	1: >200
C ₂ O ₄ ²⁻	1: >200	1: >200	1:100	1: >200	1 : 100	1: >200
Citr ³⁻	1: >200	1: >200	1:100	1: >200	1 : 200	1: >200
Tart ²⁻	1: >200	1: >200	1:100	1: >200	1 : 50	1: >200
Sal ⁻	1:100	1:100	1:25	1:20	1:45	1: >200
SiO ₃ ²⁻	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200	1: >200

— - не досліджували

Проводячи маскування за допомогою таких аніонів, як: ЕДТА, фосфат-, фторид-, цитрат-, тартрат-іонів, вдалось підвищити селективність визначення платиноїдів з ГІТО відносно Cu(II) і Fe(III). При визначенні Pd(II) і Pt(IV) з ГІТО вдалось замаскувати Ru(IV) за допомогою ЕДТА ($C_{\text{платиноїда}}:C_{\text{Ru(IV)}}$ відповідно 1:1 і 1:2).

Правильність методик спектрофотометричного визначення платиноїдів перевіряли при аналізі модельних розчинів різного складу способом “введено-знайдено”. Отримані результати на прикладі визначення Pt(IV) (табл. 6) добре узгоджуються із введеною кількістю платинового металу в межах похибки спектрофотометричного методу. Розроблені методики апробовані при встановленні вмісту платинових металів в інтерметалідах (на прикладі Ir(IV), табл. 7), а також Pd(II) у каталізаторі та резисторі СП5-35Б (табл. 8).

Таблиця 6

Правильність спектрофотометричного визначення Pt(IV) у модельних розчинах за допомогою ГІТО ($n=3$; $P=0,95$).

Система	$C_{\text{Pt}}:C_{\text{Іон}}$	Введено платини, мкг	Знайдено платини, $\bar{x} \pm \frac{S \cdot t_a}{\sqrt{n}}$, мкг	S_r , %
Pt–Ru–Co–Ba	1:0,16:30:100	98	99±6	2,6
Pt–Ir–Mn–Cd	1:0,1:100:50		104±10	3,9
Pt–Pd–Ni–Pb	1:0,1:75:50		102±8	3,1

Таблиця 7

Визначення іридію(IV) в інтерметалідах за допомогою ГІТО ($n=3$; $P=0,95$).

Інтерметалід	$\omega_{\text{Ir}}^{\text{розп}}$, %	Спектрофотометрично		Вольтамперометрично	
		$\bar{\omega}_{\text{Ir}}^{\text{вп}} \pm \frac{S \cdot t_a}{\sqrt{n}}$, %	S_r , %	$\bar{\omega}_{\text{Ir}}^{\text{вп}} \pm \frac{S \cdot t_a}{\sqrt{n}}$, %	S_r , %
Gd ₂ Ir ₃ Al ₉	50,9	51,2±1,3	1,0	50,8±0,7	0,6
Tb ₂ Ir ₃ Al ₉	50,7	51,7±1,7	1,3	50,6±0,9	0,7

Таблиця 8

Результати спектрофотометричного визначення паладію(II) у резисторі СП5-35Б ($n=3$; $P=0,95$).

Метод визначення	Вміст паладію, мг	$\frac{S \cdot t_a}{\sqrt{n}}$, мг	S_r , %
Спектрофотометрично з ГІТО	24,7	0,9	1,4
Спектрофотометрично з ІТГБК	23,7	0,4	0,7
Атомно-абсорбційним методом	23,3	1,4	2,5

Як видно з одержаних результатів визначення Ir(IV) у трикомпонентних сплавах і Pd(II) у резисторі, усі результати збігаються із даними отриманими референтними методами атомно-абсорбційним чи вольтамперометричним. Похибка визначення не перевищує похибки спектрофотометричного методу.

Оскільки було встановлено, що за постійної концентрації іонів Pd(II) спостерігається лінійна залежність аналітичного сигналу від концентрації ГІТО та ІТГБК, то було розроблено методики визначення цих азолідонів за допомогою іонів паладію(II). У табл. 9 наведено метрологічні характеристики розроблених методик.

Правильність спектрофотометричних методик визначення ГІТО та ІТГБК перевіряли на модельних розчинах з різним вмістом ПГБС. Розроблені методики визначення ГІТО та ІТГБК у присутності іншого азолідону (ПГБС) характеризуються хорошою відтворюваністю, що дає можливість проводити в майбутньому визначення цих азолідонів за сумісної присутності у різних біологічних об'єктах, оскільки вони проявляють біологічну активність.

Таблиця 9

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення ГІТО та ІТГБК за допомогою іонів Pd(II) ($C_{Pd(II)}=5,0 \cdot 10^{-5}$ М (ГІТО) і $C_{Pd(II)}=3,0 \cdot 10^{-5}$ М (ІТГБК); $V=25,0$ мл; $n=3$; $P=0,95$)

Система	Лінійність, $C_{азолідону}, M$	Рівняння градуувального графіка, $C_{азолідону}, M$	МВ, М	Коефіцієнт кореляції R
Pd(II)-ГІТО	$1,0 \cdot 10^{-6} - 2,0 \cdot 10^{-5}$	$A_{350}=(0,0912 \pm 0,0007) + (4,87 \pm 0,09) \cdot 10^3 \cdot C_{ГІТО}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	0,9993
Pd(II)-ІТГБК	$2,0 \cdot 10^{-6} - 2,0 \cdot 10^{-5}$	$A_{438}=(0,020 \pm 0,008) + (2,54 \pm 0,07) \cdot 10^4 \cdot C_{ІТГБК}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	0,9984

Таблиця 10

Спектрофотометричне визначення ГІТО та ІТГБК за допомогою Pd(II) у модельних розчинах ($C_{Pd(II)}=5,0 \cdot 10^{-5}$ М (ГІТО) і $C_{Pd(II)}=3,0 \cdot 10^{-5}$ М (ІТГБК); $V=25,0$ мл; $n=3$; $P=0,95$)

Система	Введено азолідону, мкг	Знайдено, $\bar{m} \pm \frac{S \cdot t_a}{\sqrt{n}}, \text{ мкг}$	$S_r, \%$
ГІТО–ПГБС, $C_{ПГБС}=5,0 \cdot 10^{-6}$ М	30	31 ± 2	2,7
ГІТО–ПГБС, $C_{ПГБС}=1,0 \cdot 10^{-6}$ М	25	25 ± 1	1,6
ІТГБК–ПГБС, $C_{ПГБС}=2,0 \cdot 10^{-6}$ М	60	64 ± 5	3,1
ІТГБК–ПГБС, $C_{ПГБС}=8,0 \cdot 10^{-6}$ М	30	31 ± 2	2,6

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі обґрунтовано перспективи використання в аналітичній хімії нових азолідонів: 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4H-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонату натрію, 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону і 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфокислоти.

1. Досліджено спектральні та протолітичні характеристики нових азолідонових похідних (ПГБС, ГІТО, ІТГБК) у водних розчинах за різної кислотності середовища. ГІТО та ІТГБК є слабкими кислотами, розраховані концентраційні константи кислотності становлять $pK_a=7,1$ і $pK_a=10,0$, відповідно. Знайдено ефективні молярні коефіцієнти світлопоглинання реагентів; найбільше значення притаманне для ІТГБК і ПГБС – $2,53 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹ і $2,49 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹, відповідно при 382 нм і 390 нм. Нормовані спектри світлопоглинання реагентів залежно від їх концентрації вказують на відсутність полімеризації азолідонів у досліджуваному діапазоні ($10^{-5} - 10^{-4}$ М). Запропоновано визначати азолідони за власним світлопоглинанням при різних значеннях рН (МВ $3,5 \cdot 10^{-7} - 6,8 \cdot 10^{-7}$ М).
2. Встановлено існування нових комплексних сполук Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) та Ru(IV) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном і Pd(II) з 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфокислотою. Досліджено оптимальні

умови взаємодії: кислотність середовища (платинові метали з ГІТО у слабокислому середовищі (рН 4,9–5,1), а Pd(II) з ІТГБК в слаболужному середовищі (рН 7,6–8,3)), вплив природи і концентрації аніону, час нагрівання і стійкість утворених сполук в часі. Встановлено, що необхідною умовою утворення забарвлених сполук платиноїдів з ГІТО є термічна активація вихідних комплексів упродовж деякого часу (10–60 хв) на киплячій водній бані. Ряд лабільності аквагідроксохлоридних комплексів платиноїдів у цій системі має вигляд: Ir(IV) (60 хв) = Pt(IV) (60 хв) < Rh(III) (30 хв) < Ru(IV) (25 хв) < Pd(II) (10 хв). Pd(II) взаємодіє з ІТГБК селективно та не потребує нагрівання.

3. На основі досліджень встановлено співвідношення компонентів для комплексів платинових металів з ГІТО та ІТГБК, яке становить платиноїд:азолідон = 1:1, за винятком комплексу ІТГБК з іонами Pd(II), співвідношення для якого – 1:2. Розраховано їхні ефективні молярні коефіцієнти світлопоглинання, величини яких знаходяться у діапазоні $(5,03–7,48) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Методом осциловольтамперометрії підтверджено комплексоутворення ГІТО з іонами Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) і Ru(IV) у слабокислому середовищі та ІТГБК – з іонами Pd(II) в слаболужному середовищі. Про це свідчать зсуви потенціалів відновлення реагенту з комплексного стану стосовно вільного реагенту, та прямопропорційне концентрації платиноїду зменшення піків реагентів. На прикладі системи Pd(II)–ГІТО показана можливість вольтамперометричного визначення іонів паладію в слабокислому середовищі.
4. Розроблено нові методики спектрофотометричного визначення Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) та Ru(IV) з ГІТО, Pd(II) з ІТГБК і розраховано їхні метрологічні характеристики. Найчутливішою є методика визначення паладію з ІТГБК при 438 нм (МВ $6,4 \cdot 10^{-7} \text{ М}$). Досліджено селективність методик спектрофотометричного визначення Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) та Ru(IV) з азолідонами у присутності супутніх елементів. Визначенню не заважають значні кількості Cd(II), Pb(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II) та багато інших супутніх катіонів. Запропоновані методики визначення платиноїдів перевірено на модельних розчинах та апробовано на реальних об'єктах: інтерметалідах, резисторі, каталізаторі. Результати апробації свідчать про хорошу відтворюваність та правильність цих методик.
5. Розроблено спектрофотометричні методики визначення ГІТО (МВ $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$) та ІТГБК (МВ $9,4 \cdot 10^{-7} \text{ М}$) за допомогою іонів паладію(II) у сумісній присутності з ПГБС, який не утворює комплексу з іонами Pd(II), що дозволяє визначати окремі азолідони в присутності інших представників цього ж класу. Правильність методик перевірено при аналізі модельних розчинів. Розроблені методики характеризуються хорошою чутливістю і відтворюваністю результатів ($S_r \sim 3\%$).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Лозинська Л¹. Програмна модернізація спектрофотометра ULAB-108UV / Л. Лозинська, І. Пацай // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2013. – Вип. 54., Ч. 1. – С. 209–214.

Особистий внесок здобувача: участь у вивченні інтерфейсу програмного керування спектрофотометром ULAB-108UV через порт USB та розробленні комп'ютерної програми для автоматизованого вимірювання спектра, обговоренні результатів та написанні статті.

¹ - дівоче прізвище здобувача

2. **Lozynska L.** Spectrophotometric investigation of palladium(II) ions interaction with 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one / **L. Lozynska**, O. Tymoshuk // Chemistry & chemical technology. – 2013. – Vol. 7, No. 4. – P. 391–395.

Особистий внесок здобувача: дослідження спектрофотометричних характеристик 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону та встановлення оптимальних умов взаємодії іонів паладію(II) з цим реагентом, розробка аналітичної методики. Участь в обговоренні результатів, написання статті.

3. **Лозинська Л.** 5-Гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он – новий реагент для спектрофотометричного визначення іонів родію(III) / **Л. Лозинська**, О. Тимошук // Вопросы химии и хим. технологии. – 2014. – №1. – С. 80–85.

Особистий внесок здобувача: дослідження взаємодії іонів родію(III) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном, перевірка розробленої методики при аналізі модельних розчинів, участь в обговоренні результатів, написання статті.

4. **Лозинська Л.В.** 5-Гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он як новий аналітичний реагент для спектрофотометричного визначення Pd(II) / **Л.В. Лозинська**, О.С. Тимошук, Т.І. Чабан // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – Т. 9, №1. – С. 50–54.

Особистий внесок здобувача: дослідження селективності та правильності спектрофотометричного визначення паладію(II) за допомогою 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону. Пробопідготовка паладійвмісного резистора та апробація розробленої спектрофотометричної методики при встановленні вмісту паладію(II) у резисторі. Участь в обговоренні результатів, написання статті.

5. **Лозинська Л.** Спектрофотометричне дослідження взаємодії 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксиму з іонами іридію(IV) / **Л. Лозинська**, О. Тимошук // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2014. – Вип. 55., Ч. 1. – С. 275–282.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень щодо встановлення оптимальних умов взаємодії 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксиму з іонами іридію(IV). Участь в обговоренні результатів, написання статті.

6. **Lozynska L.** Spectrophotometric method for palladium determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one and application to the analysis of intermetallides / **L. Lozynska**, O. Tymoshuk, P. Rydchuk // Chemistry of Metals and Alloys. – 2014. – Vol. 7, No. 1/2. – P. 119–122.

Особистий внесок здобувача: пробопідготовка сплавів, апробація розробленої спектрофотометричної методики при аналізі інтерметалідів. Участь в обговоренні результатів, написання статті.

7. **Lozyn'ska L.V.** Analysis of multicomponent systems for the contents of iridium and palladium / **L.V. Lozyn'ska**, O.S. Tymoshuk, T.Ya. Vrublevs'ka // Materials Science. – 2015. – Vol. 50, No. 6. – P. 870–876.

Особистий внесок здобувача: пробопідготовка сплавів і резистора, визначення вмісту іонів паладію(II) та іридію(IV) в інтерметалідах і резисторі. Участь в обговоренні результатів, написання статті.

8. **Lozynska L.** Spectrophotometric studies of 4-[N'-(4-imino-2-oxo-thiazolidin-5-ylidene)-hydrazino]-benzenesulfonic acid as a reagent for the determination of palladium / **L. Lozynska**, O. Tymoshuk, T. Chaban // Acta Chimica Slovenica. – 2015. – Vol. 62, No. 1. – P. 159-167.

Особистий внесок здобувача: дослідження спектрофотометричних характеристик 4-[N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфоїкислоти, а також дослідження взаємодії іонів паладію(II) з цим реагентом, розробка аналітичної методики. Участь в обговоренні результатів, написання статті.

9. Пат. 91160 Україна, МПК51 G01J 1/48, G01J 3/00. Спосіб спектрофотометричного визначення платини (IV) / **Лозинська Л.В.**, Тимошук О.С.; заявник і власник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № у 201400073; заявл. 08.01.2014; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12.

Особистий внесок здобувача: спектрофотометричне дослідження оптимальних умов взаємодії іонів платини(IV) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном. Участь в обговоренні результатів.

10. Пат. 91161 Україна, МПК51 G01J 1/48, G01J 3/00. Спосіб спектрофотометричного визначення паладію (II) / **Лозинська Л.В.**, Тимошук О.С.; заявник і власник Львівський національний університет імені Івана Франка. – № у 201400074; заявл. 08.01.2014; опубл. 25.06.2014, Бюл. № 12.

Особистий внесок здобувача: дослідження взаємодії іонів паладію(II) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном, розробка та апробація методики при аналізі резистора СП5-35Б. Участь в обговоренні результатів.

11. **Лозинская Л.В.** Спектрофотометрические и вольтамперометрические исследование взаимодействия некоторых платиноидов с 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-фенил-1,5-дигидро-4H-пирозол-4-илиден)гидразыно]-бензосульфатом натрия / **Л.В. Лозинская**, Е.Е. Кондратева, А.С. Тимошук // 3-я научная конференция с международным участием “Химия – 2013. Физическая химия. Аналитическая химия. Нанохимия. Теория, эксперимент, практика, преподавание”: сб. тезисов докладов, 14-16 марта, 2013 г. – М.: Изд-во МГОУ, 2013. – С. 62.

12. **Лозинская Л.В.** Определение Pd(II) с 4-имино-1,3-тиазолидин-2,5-дион-5-оксимом / **Л.В. Лозинская**, А.С. Тимошук // VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам “Менделеев – 2013”: тезисы докладов, 2-5 апреля 2013 г. – СПб.: Изд-во Соло, 2013. – С. 55–56.

13. **Лозинська Л.В.** Спектрофотометрія 5-гідрокси-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону та 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4H-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонату натрію / **Л.В. Лозинська**, О.С. Тимошук // П'ята Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання – 2013” (ХКЧ-13), ХНУ імені В.Н. Каразіна: тези доповідей, 22-25 квітня 2013 р. – Х.: ФОП Бровін О.В., 2013. – С. 127–128.

14. **Лозинська Л.** Пошук оптимальних умов комплексоутворення іонів Ru(IV) з 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксимом / **Л. Лозинська**, Л. Хвальбота, О. Тимошук // Зб. наук. праць XIV наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2013”, 26-29 травня 2013 р. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2013. – С. У91.

15. **Лозинська Л.** Дослідження взаємодії іонів Ir(IV) з деякими похідними азолідонів / **Л. Лозинська**, О. Тимошук, А. Роман // Зб. наук. праць XIV наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2013”, 26-29 травня 2013 р. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2013. – С. А5.

16. **Лозинська Л.В.** 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксим – новий аналітичний реагент для спектрофотометричного визначення деяких платиноїдів / **Л.В. Лозинська**,

О.С. Тимошук // IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії: тези доп. Донецьк. нац. ун-т, 16-20 вересня 2013 р. – Донецьк: Вид-во “Ноулідж” (Донецьке відділення), 2013. – С. 48.

17. **Lozynska L.** The interaction of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one with platinum(IV) ions / **L. Lozynska**, О. Tymoshuk // 3rd International conference of young scientists “ССТ – 2013”, 21-23 November 2013. – Lviv: Lviv Polytechnic publishing house, 2013. – P. 166–167.

18. **Лозинська Л.В.** Визначення іридію(IV) в сплавах за допомогою 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону / **Л.В. Лозинська**, О.С. Тимошук // П'ятнадцята міжнар. конф. студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”: зб. тез доп., 21-23 травня 2014 р. – К.: Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка, 2014. – С. 115.

19. **Лозинська Л.В.** Дослідження взаємодії платини(IV) з 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діоном-5-оксимом та 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4*H*-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонатом натрію / **Л.В. Лозинська**, О.С. Тимошук // Восьма Всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»: збірка тез доп., 17-20 березня 2014 р. – Донецьк: Донецьк. нац. ун-т., 2014. – С. 44.

20. **Лозинська Л.** Вибірковість методики спектрофотометричного визначення іонів Ru(IV) з 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-оном / **Л. Лозинська**, Л. Хвальбота, О. Тимошук // XI Всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: зб. праць, 14-18 квітня 2014 р. – Харків: Ексклюзив, 2014. – С. 59.

21. **Лозинська Л.В.** Спектрофотометрія нових азолідонів та застосування їх в аналізі / **Л.В. Лозинська**, О.С. Тимошук // Київ. конф. з аналіт. хімії: Сучасні тенденції: тези доп., 9-12 червня 2014 р. – Київ: Київ. нац. ун-т. ім. Т. Шевченка, 2014. – С. 141.

22. **Лозинська Л.В.** Вольтамперометричне дослідження взаємодії 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону з іонами паладію(II) / **Л.В. Лозинська**, П.В. Ридчук, О.С. Тимошук, О.Р. Сорокіна // IV наук.–практ. семінар студентів, аспірантів і молодих учених “Прикладні аспекти електрохімічного аналізу”: програма та тези доп., 16-17 жовтня 2014 р. – Львів: Львів. нац. ун-т. ім. І. Франка, 2014. – С. 20–21.

АНОТАЦІЯ

Олексів Л.В. Нові похідні азолідонів у молекулярній абсорбційній спектроскопії. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена дослідженню спектральних та протолітичних характеристик уперше синтезованих реагентів, які належать до класу азолідонів (4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4*H*-піразол-4-іліден)-гідразино]-бензенсульфонату натрію, 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-ону (ГІТО) і 4-[*N'*-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)-гідразино]-бензенсульфо кислоти (ІТГБК)), а також можливості використання цих речовин у якості аналітичних реагентів, з метою розробки ефективних спектрофотометричних методик визначення як самих азолідонів так і платиноїдів.

Встановлено оптимальні умови утворення комплексів Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) та Ru(IV) з ГІТО, і Pd(II) з ІТГБК. Знайдено співвідношення компонентів у

цих комплексах. Розраховано значення ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання комплексних сполук ($\epsilon_{\lambda} \sim (5,03-7,48) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Методом вольтамперометрії підтверджено утворення комплексів.

Розроблено достатньо чутливі, селективні, надійні і прості у виконанні методики спектрофотометричного визначення платиноїдів з ГІТО та ІТГБК, розраховано їхні метрологічні характеристики (межі виявлення $6,4 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$). Досліджено селективність цих методик щодо супутніх іонів та перевірено їх при аналізі складних модельних розчинів і апробовано при визначенні платинових металів в інтерметалідах, каталізаторі і резисторі СП5-35Б. Розроблено також спектрофотометричні методики визначення азолідонів як за власним поглинанням так і за допомогою іонів Pd(II), розраховано їхні метрологічні характеристики.

Ключові слова: спектрофотометрія, азолідони, платинові метали, комплексні сполуки, інтерметаліди.

АННОТАЦИЯ

Олексив Л.В. Новые производные азолидонов в молекулярной абсорбционной спектроскопии. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена исследованию спектральных и протолитических характеристик впервые синтезированных реагентов, которые относятся к классу азолидонов (4-[2-(3-метил-5-оксо-1-фенил-1,5-дигидро-4*H*-пиразол-4-илиден)-гидразино]-бензенсульфонату натрия, 5-гидроксиимино-4-имино-1,3-тиазолидин-2-она (ГИТО) и 4-[*N'*-(4-имино-2-оксо-тиазолидин-5-илиден)-гидразино]-бензенсульфонокислоты (ИТГБК)), а также возможности использования этих веществ в качестве аналитических реагентов, с целью разработки эффективных спектрофотометрических методик определения как самих азолидонов так и платиноидов.

Установлены оптимальные условия образования комплексов Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) с ГИТО и Pd(II) с ИТГБК. Найдено соотношение компонентов в этих комплексах. Рассчитано значение эффективных молярных коэффициентов светопоглощения комплексных соединений ($\epsilon_{\lambda} \sim (5,03-7,48) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Методом вольтамперометрии подтверждено образование комплексов.

Разработано достаточно чувствительные, селективные, надежные и простые в исполнении методики спектрофотометрического определения платиноидов с ГИТО и ИТГБК, рассчитано их метрологические характеристики (пределы обнаружения $6,4 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$). Исследована селективность этих методик относительно сопутствующих ионов и проверено их при анализе сложных модельных растворов, а также при определении платиновых металлов в интерметаллидах, каталізаторе и резисторе СП5-35Б. Разработаны также спектрофотометрические методики определения азолидонов как по собственному поглощению, так и с помощью ионов Pd(II), рассчитано их метрологические характеристики.

Ключевые слова: спектрофотометрия, азолидоны, платиновые металлы, комплексные соединения, интерметаллиды.

ABSTRACT

Oleksiv L.V. The new derivatives of azolidone in molecular absorption spectroscopy. – Manuscript.

Thesis submitted for a Candidate's degree in chemical science in speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University of MES of Ukraine, Kyiv, 2017.

This thesis deals with the study of spectral and protolytic characteristics of a new, firstly synthesized reagents, which belong to the class of azolidones (4-[2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1,5-dihydro-4*H*-pyrazol-4-ylidene)-hydrazino]-benzenesulfonate sodium (PHBS), 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one (HITO) and 4-[*N'*-(4-imino-2-oxo-thiazolidin-5-ylidene)-hydrazino]-benzenesulfonic acid (ITHBA)), and also the possibility of using these compounds as analytical reagents for the further elaboration of effective methods for spectrophotometric determination of azolidones or platinum metals. The effective molar absorptivities of these azolidones ($\epsilon_{\lambda} \sim 1.02\text{--}2.53 \cdot 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) and protonation constants for HITO ($\text{pK}_a=7.1$) and ITHBA ($\text{pK}_a=10.0$) were calculated. HITO and ITHBA are weak acids.

During the azolidones interaction with platinum metals on the spectrums of products the shoulder absorption for HITO with platinum(II) from 280 nm to 500 nm, and for ITHBA with palladium(II) – 270–340 nm and 420–550 nm was observed. Ions of other platinum group metals do not interact with ITHBA.

The optimal conditions for the formation of the complex of platinum(II) with azolidones: the acidity of medium pH 4.9–5.1 in the interaction Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) ions with HITO, and pH 7.6–8.3 in the interaction of Pd(II) ions with ITHBA. It was defined that to accelerate the speed of interaction of platinum metals with HITO the solutions need to be heated in boiling water bath ($\sim 98^\circ\text{C}$) during some time (10–60 minutes) depending on the studied system. The Pd(II)–ITHBA complex forms immediately at room temperature. All received complexes remain stable from 5 hours to 72 hours. The ratio of the components in these complex (platinum metal : HITO=1:1, palladium(II) : ITHBA=1:2) was found. The values of effective molar absorption coefficients for colored compounds ($\epsilon_{\lambda} \sim (5.03\text{--}7.48) \cdot 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) were calculated. The formation of complex compounds by voltammetric method was confirmed.

The sufficiently sensitive, selective, reliable and simple spectrophotometric methods for platinum metals determination with HITO and ITHBA were developed, their metrological characteristics ($LOD 6.4 \cdot 10^{-7}\text{--}2.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) were calculated. The method of determination of palladium(II) with ITHBA ($LOD 6.4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) is the most sensitive.

The selectivity of these methods towards concomitant ions was investigated. The significant amounts of Cd (II), Pb (II), Mn (II), Zn (II), Ni (II), rare earth metals and many other related cations do not interfere the determination. The accuracy of the techniques was tested on complex model solutions and during platinum metals determination in the intermetallics, catalyst and resistor SP5-35B. Also the spectrophotometric methods for determining azolidones by intrinsic absorption ($LOD 3.5 \cdot 10^{-7}\text{--}6.8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) and by Pd(II) ions (HITO ($LOD 4.1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) and ITHBA ($LOD 9.4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$)) were developed. The possibility to determine of biologically active substances HITO and ITHBA in the presence of PHBS was shown.

Keywords: spectrophotometry, azolidones, platinum metals, complexes, intermetallics.