

УДК 543:253 + 547–304.6

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ 4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2,5-ДІОН-5-ОКСИМУ

О. Грітченко¹, О. Тимошук², П. Ридчук², Д. Семенишин¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул.С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: gritchenko@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Виконано вольтамперометричні дослідження відновлення 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксиму. З'ясовано, що реагент відновлюється необоротно в одну (рН 1,0–5,0; 7,5–11,0) або дві (рН 5,5–7,0) стадії. Запропоновано ймовірний механізм відновлення цієї сполуки.

Ключові слова: вольтамперометрія, азолідони, потенціал.

Одним із напрямів аналітичної хімії, який успішно розвивається, є цілеспрямований пошук нових аналітичних форм для створення високочутливих, селективних, експресних методик визначення. Перспективними з цих міркувань є комплексні сполуки барвників з іонами металів.

Серед великої кількості барвників особливий інтерес викликають азолідони та їхні похідні, які містять функціональні групи з донорними атомами S, N, O [1, 2]. У літературі нема відомостей про використання азолідонів, зокрема 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксиму, як аналітичних реагентів для визначення йонів металів. Застосуванню реагентів цього класу присвячені наукові праці лише в галузі медицини та запропоновано методики синтезу протиракових препаратів [3–5]. Електрохімічне перетворення цього класу сполук також не описане в літературі. Проте тіпохідні азолідонів успішно використовують в аналітичній практиці як реагенти для визначення благородних металів [6–8], тому під час дослідження вольтамперних характеристик 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксиму (ІТДО) (рис. 1) ми, насамперед, очікуємо на аналітичний ефект внаслідок взаємодії з іонами платиноідів. Додатковою перевагою запропонованого нами реагенту є можливість взаємодії з оксимною групою, що сприятиме утворенню стійкіших комплексних сполук.

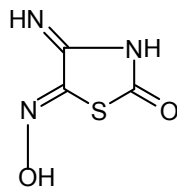


Рис. 1. Структурна формула 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксиму

Проте перш ніж вивчати вплив реагента на вольтамперні характеристики процесу відновлення іонів платинових металів, необхідно детально вивчити електрохімічні властивості самого ІТДО, передбачити механізми відновлення/окиснення реагента. ІТДО вперше синтезовано на кафедрі органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, а ми вперше дослідили його електрохімічні властивості. Одержаний реагент був додатково перекристалізований зі спиртового розчину.

Осциловольтамперометричні дослідження проводили на полярографічній установці з лінійною розгорткою потенціалу в трьохелектродній чарунці (робочий електрод – ртутний краплинний електрод (р.к.е.), $m^{2/3}t^{1/6} = 2,08$; електрод порівняння – насичений каломелевий; допоміжний електрод – платиновий). Вимірювання рН виконували за допомогою рН-метра рН-150 М з комбінованим електродом. Вихідний розчин органічного реагента готували розчиненням точної наважки в 96 % етанолі. Робочі розчини ІТДО готували розведенням аліквоти вихідного розчину в 96 % етиловому спирті. Вольтамперометричні дослідження проводили в межах концентрацій реагента $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-7}$ М. Як фонові електроліти використовували NaCl (у межах рН 1,0–3,5), ацетатну буферну суміш (рН 4,0–7,0) та аміачну буферну суміш (рН 7,5–10,0) з іонною силою 0,32 М.

На вольтамперограмах відновлення ІТДО простежували один (рН 1–5) або два катодні піки (рН 5,5–7,0) (рис. 2).

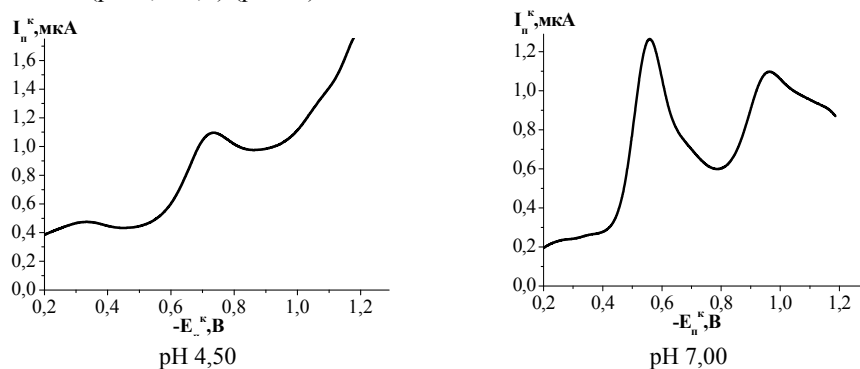


Рис. 2. Вольтамперограми відновлення 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксиму в середовищі ацетатного буферного розчину; $C_{\text{ІТДО}} = 1,0 \times 10^{-5}$ М, $\mu = 0,32$ М, $V = 0,5$ В/с

Залежність вольтамперних характеристик процесу відновлення органічного реагента від рН середовища зображено на рис. 3

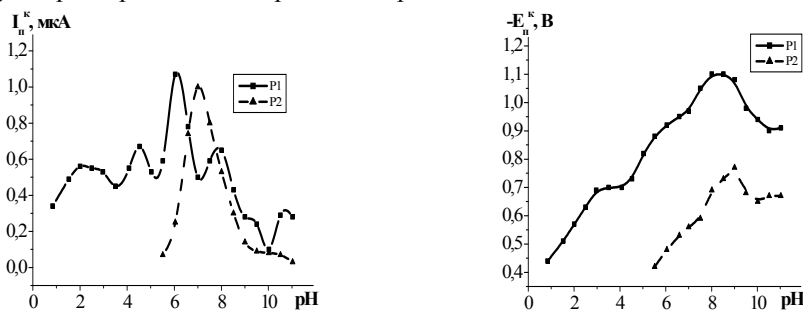
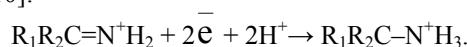


Рис. 3 Залежність вольтамперних характеристик відновлення ІТДО від кислотності середовища; P1 – пік 1; P2 – пік 2; $C_{\text{ІТДО}} = 1,0 \times 10^{-5}$ М, $\mu = 0,32$ М, $V = 0,5$ В/с

Другому катодному піку, який чітко простежується на вольтамперограмах в інтервалі рН 5,5–8,5, імовірно, відповідає електрохімічне відновлення іміногрупи органічного реагенту. Вузкий інтервал електрохімічної активності іміногрупи може бути пов'язаний з її здатністю гідролізувати у водних розчинах, оскільки, як відомо з літературних джерел [10], здебільшого електрохімічні дослідження імінів проводять у безводних розчинниках і лише деякі представники імінів дають катодні піки у водно-органічних розчинах. Отже, ми припускаємо, що другий катодний пік на вольтамперограмах розчинів ІТДО відповідає електрохімічному перетворенню, описаному в літературі [10]:



Перспективність застосування запропонованого азолідону в аналітичній хімії платинових металів підтверджена на прикладі іонів Pd(II). Ми з'ясували, що в разі додавання до розчину реагенту співмірних кількостей іонів Pd(II) на вольтамперограмах при рН 5 простежується зменшення піків відновлення ІТДО (рис. 5).

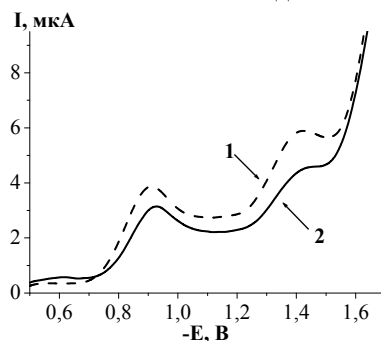


Рис. 5. Вольтамперограми відновлення ІТДО без (1) та за наявності (2) іонів Pd(II); $C_{ITDO} = 8,0 \times 10^{-5}$ М, $C_{Pd(II)} = 6,0 \times 10^{-5}$ М, рН = 5,0; $\mu = 0,32$ М; $V = 0,5$ В/с

Залежність вольтамперних характеристик відновлення органічного реагенту від концентрації іонів Pd(II) зображено на рис. 6.

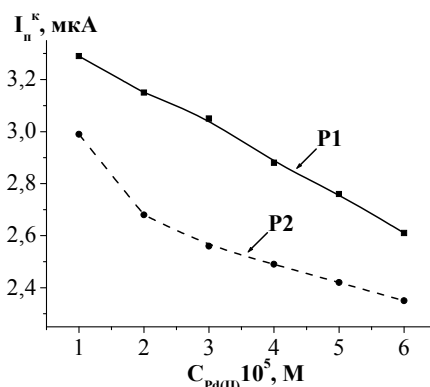


Рис. 6. Вплив концентрації іонів Pd(II) на зменшення піків відновлення ІТДО; $C_{ITDO} = 8,0 \times 10^{-5}$ М, рН = 5,0; $\mu = 0,32$ М; $V = 0,5$ В/с

Як бачимо з рис. 6, зменшення першого катодного піка ІТДО за наявності в розчині йонів Pd(II) лінійно залежить від концентрації металу, що дає змогу використати цей ефект для розробки вольтамперометричної методики визначення Pd(II). Вплив інших платиноїдів на вольтамперні характеристики ІТДО досліджуватимемо далі.

1. *Lebedev R.S.* Low-Frequency Vibration Spectra, Structure, and Biological Activity of Azolidons with the NH ... X (X = S, N, O) Intermolecular Hydrogen Bond // *Russian Physics J.* 2002. Vol. 45. N 8. P. 822–830.
2. *Lebedev R.S.* Abstracts of Reports at the 21th RAS Congress on Spectroscopy // *Zvenigorod.* 1995. P. 29.
3. *Lebedev R.S.* Dependence of the Physicochemical Properties of Heterocycles on the Structure, Type, and Physical Mechanism of their Pharmacological Effect // Publishing House of Bryansk State University. Bryansk, 2002.
4. *Sokolova G.B.* New Administrations in Chemotherapy of Tuberculous Infection // Textbook for Physicians [in Russian], Publishing House of the Scientific-Research Institute of Physiopulmonology. Moscow, 2000.
5. *Ладная Л.Я.* Тиазолидоны-4, получение на основе биологически активных аминов: Автореф. дис. доктора фармацевт. наук. Львов, 1975. 44 с.
6. *Саввин С.Б., Гурьева Р.Ф.* Фотометрические методы определения благородных металлов // *Журн. аналит. химии.* 1980. Т. 35. Вып. 9. С.1818–1827.
7. *Бусев А.И., Иванов В.М.* Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973.
8. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975.
9. *Гороховская В.И., Гороховский В.М.* Практикум по осциллографической полярографии. М.: Высш. школа, 1973.
10. *Бейзер М., Лунд Х.* Органическая электрохимия / Пер. с англ.; под. ред. В.А. Петросяна М., 1988. Т. 1.

VOLTAMETRY OF 4-IMINO-1,3-THIAZOLIDINE-2,5-DION-5-OXYME

O.Gritchenko¹, O.Tymoshuk², P.Rydchuk², D.Semenyshyn¹

¹ *National University "Lvivska Politechnika",
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine
e-mail: gritchenkoo@ukr.net*

² *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The voltammetry behaviour of 4-imino-1,3-thiazolidine-2,5-dion-5-oxime was studied. Depending on the terms of experiment took place in one or two stages of process of reagent reduction. The mechanism of reagent reduction was proposed.

Key words: voltammetry, azolidons, potential.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ 4-ИМИНО-1,3-ТИАЗОЛИДИН-2,5-ДИОН-5-ОКСИМА**Е. Гритченко¹, А. Тимошук², П. Ридчук², Д. Семенишын¹**

¹*Национальный университет “Львовская политехника”,
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина
e-mail: gritchenko@ukr.net*

²*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла і Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Проведено вольтамперометрические исследования восстановления 4-имино-1,3-тиазолидин-2,5-дион-5-оксима. Показано, что органический реагент необратимо восстанавливается в одну (рН 1,0–5,0; 7,5–11,0) или две (рН 5,5–7,0) стадии. Предложено вероятный механизм восстановления этого соединения.

Ключевые слова: вольтамперометрия, азолонды, потенциал.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012