

УДК 543.422.3:[546.93+547.711]

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ 4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2,5-ДІОН-5-ОКСИМУ З ІОНАМИ ІРИДІЮ (IV)

Л. Лозинська, О. Тимошук

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: l_lozynska@ukr.net*

Уперше визначено існування комплексної сполуки іридію (IV) з новим реагентом класу азолідонів – 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксимом. Знайдено оптимальні умови утворення комплексної сполуки Ir(IV) з 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксимом: рН = 5,0 (ацетатний буфер), $C(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ M}$, час нагрівання на киплячій водній бані – 60 хв, $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$. Розроблено методику спектрофотометричного визначення іридію з $C_{\text{и}} = 1,5 \text{ мкг/мл}$.

Ключові слова: іридій (IV), 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон 5-оксим, азолідони, спектрофотометрія.

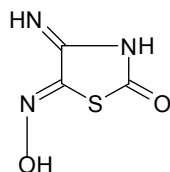
Спектрофотометричні методи – одні з найпоширеніших методів фізико-хімічного аналізу. Основні їхні переваги – це універсальність, просте апаратне обладнання та можливість автоматизації аналізу. Завдяки цілеспрямованому синтезу з'являються нові реагенти, які забезпечують високу реакційну здатність та поліпшують хіміко-аналітичні характеристики нових спектрофотометричних методик [1–3].

Серед великої кількості барвників становлять інтерес представники класу азолідонів. Ці реагенти широко використовують у медицині, що зумовлено широким спектром їхньої біологічної активності [4, 5]. Однак азолідони застосовують не лише у медицині, а й у хімії. Роданін, який є представником азолідонів, та його похідні, використовують для фотометричного визначення благородних металів. Найпоширенішого використання серед похідних роданіну отримали: сульфохлоразороданін (Pt(II), Pd(II), Rh(III), Ir(II), Ru(II), Ru(III), Au(III), Ag(I)) [6], сульфохлорфенолазороданін (Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(III), Ru(IV), Ag(I), Au(III)) [7–14], тіродин (Pt(II), Pt(IV), Au(III), Ag(I)) [6–9, 11–14], *m*-сульфобензолазороданін (Ir(IV), Pt(IV), Rh(III)) [8, 11], сульфонітрофенол М (Pd(II)) [11], сульфобензоазофеноазороданін (Pd(II), Au(III), Rh(III), Ru(III), Ru(IV)) [7, 12, 15]. Більшість реакцій є довготривалими (деякі 3–4 год) і взаємодія відбувається у сильнокислому середовищі. Проте є низка об'єктів з невеликим вмістом іридію та значною матрицею на основі силіцію (керамо-силікатні каталізатори, руди силікатного характеру, польові транзистори тощо). Аналіз за запропонованими методиками або неможливий, або пов'язаний зі значними труднощами в пробопідготовці. Тому нашою метою було дослідити взаємодію іонів Ir(IV) з новим реагентом, який належить до класу азолідонів, щоб розробити спектрофотометричну методику визначення іридію, що є актуальним сьогодні.

Спектрофотометричні вимірювання проводили на спектрофотометрі ULAB-108UV у кварцових кюветах з товщиною поглинального шару 1,0 см. Кислотність розчинів контролювали на рН-метрі марки 150М (Гомельський завод вимірювальних приладів, Республіка Білорусь) з комбінованим скляним електродом. Необхідне значення кислотності середовища створювали додаванням розчинів хлоридної кислоти, ацетатної буферної суміші та натрій гідроксиду.

У роботі використовували реактиви кваліфікації х.ч. і о.с.ч. Вихідний стандартний розчин Ir(IV) ($[\text{IrCl}_6]^{2-}$) готували спіканням точної наважки металевого іридію з окиснювальною сумішшю NaNO_3 , NaOH та BaO_2 кваліфікації ч.д.а. із подальшим розчиненням отриманого плаву в 3 М HCl [16]. Переважну форму існування Ir(IV) визначали спектрофотометрично, порівнянням електронних спектрів поглинання отриманого розчину з описаними в літературі [17]. З огляду на можливі втрати іридію під час спікання проводили додаткову стандартизацію йодометричним титруванням [16]. Робочі розчини готували розведенням відповідної аліквоти в 1 М хлоридній кислоті. Розчин 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксиму готували розчиненням точної наважки попередньо очищеного реактиву у 96% етанолі, чистоту якого перевіряли за спектрами ІЧ і ЯМР.

4-Іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксим (ІТДО) – представник класу азолідонів. Структурна формула ІТДО така:



Це кристалічний порошок пісочного кольору, погано розчинний у воді, проте добре розчинний в етанолі, метанолі, *n*-пропанолі, етиленгліколі, гліцерині, ізоаміловому спирті, диметилсульфоксиді та диметилформаміді.

Як засвідчили результати експерименту, іони Ir(IV) утворюють комплексну сполуку з ІТДО у слабкислому середовищі. На рис. 1 показано електронні спектри поглинання розчинів барвника і комплексної сполуки Ir(IV)-ІТДО.

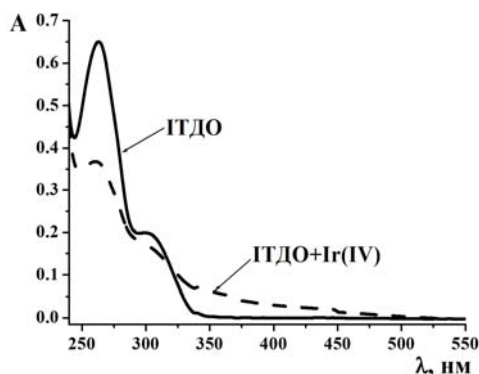


Рис. 1. Електронні спектри поглинання розчинів ІТДО і комплексу Ir(IV) з реагентом ($C(\text{Ir(IV)}) = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C(\text{ІТДО}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C(\text{NaCl}) = 0,1$ М; $\text{pH} = 5,0$; $l = 1,0$ см)

З електронних спектрів поглинання (див. рис. 1) бачимо, що комплексна сполука іонів Ir(IV) з ІТДО має максимум світлопоглинання при $\lambda_{\text{max}} = 260$ нм, тоді як для самого реагенту $\lambda_{\text{max}} = 264$ нм, однак сполуці іридію (IV) з ІТДО властиве плече світлопоглинання в межах 320–470 нм. Тому подальші дослідження проводили при $\lambda = 350$ нм, де практично відсутнє поглинання самого реагенту.

Для визначення оптимальних умов комплексоутворення досліджуваної системи вивчено вплив кислотності середовища (рис. 2). Комплекс Ir(IV) з ІТДО утворюється в широких межах рН. Максимальний вихід сполуки Ir(IV)-ІТДО спостерігається при рН = 5,0 на фоні натрій хлориду. Оскільки ІТДО нестабільний у часі в межах рН = 6,0–12,0, що пояснюють гідролізом іміногрупи [18], то комплексоутворення за цих умов не досліджували.

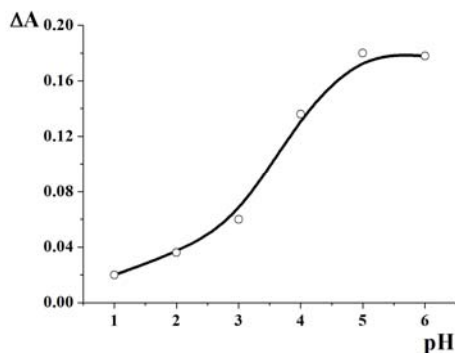


Рис. 2. Вплив кислотності середовища на максимальний вихід забарвленої комплексної сполуки Ir(IV) з ІТДО ($C(\text{Ir(IV)}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C(\text{ІТДО}) = 8,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C(\text{NaCl}) = 0,1$ М; $\lambda = 350$ нм; $l = 1,0$ см)

Досліджено вплив часу нагрівання та стояння на вихід забарвленої комплексної сполуки (рис. 3). Процес комплексоутворення без нагрівання відбувається дуже повільно. Під час нагрівання на киплячій водянній бані максимальне значення оптичної густини досягається через 60 хв. Без нагрівання ті ж самі значення оптичних густин не досягають навіть через добу.

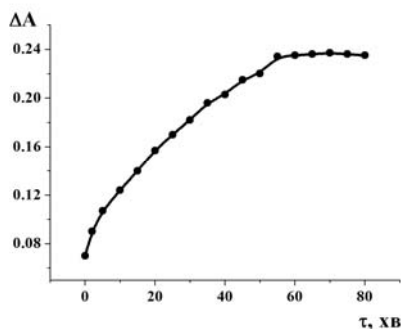


Рис. 3. Вплив часу нагрівання на вихід комплексної сполуки Ir(IV) з ІТДО ($C(\text{Ir(IV)}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C(\text{ІТДО}) = 8,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C(\text{NaCl}) = 0,1$ М; $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,32$ М; рН = 5,0; $l = 1,0$ см; $\lambda = 350$ нм, $T = 373$ К)

Співвідношення компонентів у системі визначено двома методами: ізомолярних серій та методом насичення (рис. 4, 5). Ці методи засвідчують утворення комплексу зі співвідношенням компонентів Ir(IV):ІТДО = 1:1. На підставі даних ізомолярних серій розраховано ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання й умовну константу стійкості: $\varepsilon_{350} = 5,0 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ і $\lg \beta = 5,6$.

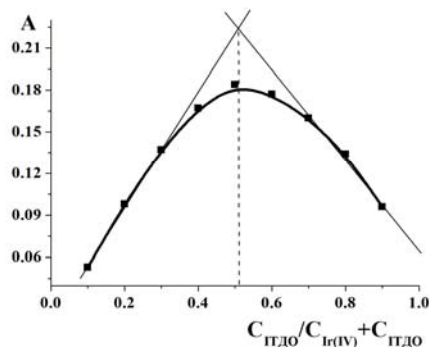


Рис. 4. Визначення складу комплексної сполуки Ir(IV) з ІТДО методом ізомолярних серій ($C(\text{Ir(IV)}) + C(\text{ІТДО}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ М}$; $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,32 \text{ М}$; $\text{pH} = 5,0$; $l = 1,0 \text{ см}$; $\lambda = 350 \text{ нм}$, $\tau_{\text{нагр.}} = 60 \text{ хв}$, $T = 373 \text{ К}$)

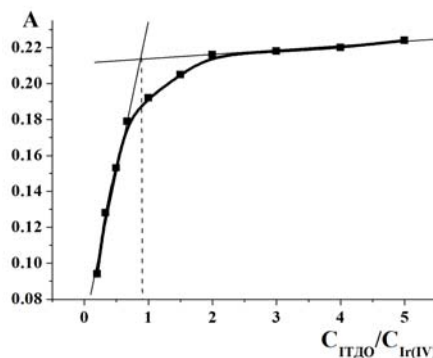


Рис. 5. Визначення складу комплексної сполуки Ir(IV) з ІТДО методом насичення ($C(\text{Ir(IV)}) = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C(\text{ІТДО}) = 1,0 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ М}$; $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,32 \text{ М}$; $\text{pH} = 5,0$; $l = 1,0 \text{ см}$; $\lambda = 350 \text{ нм}$, $\tau_{\text{нагр.}} = 60 \text{ хв}$, $T = 373 \text{ К}$)

З'ясовано, що аналітичний сигнал у разі визначення іридію (IV) з цим реагентом лінійно залежить від концентрації металу в розчині. Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення Ir(IV) з 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон 5-оксимом ($C(\text{ІТДО}) = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ М}$; $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,32 \text{ М}$; $\text{pH} = 5,0$; $\lambda = 350 \text{ нм}$; $l = 1 \text{ см}$; $n = 5$; $P = 0,95$) такі:

Межі лінійної залежності $C_{\text{Ir(IV)}} - 1,3 - 11,5 \text{ мкг/мл}$;

Рівняння градуїрованого графіка $- A_{350} = 0,01 + 0,03 \times C$;

Коефіцієнт кореляції $R - 0,9989$;

Нижня межа визначення $C_{\text{н}} - 1,5 \text{ мкг/мл}$;

Межа виявлення $C_{\text{мін}} - 0,5 \text{ мкг/мл}$.

Методика визначення іридію (IV) з ІТДО. Відбирають аліквотну частину досліджуваного розчину Ir(IV) в межах $7,0 \cdot 10^{-6}$ – $6,0 \cdot 10^{-5}$ М у кінцевому об'ємі, переносять у колбу ємністю 25,0 мл, додають 0,25 мл $8,0 \cdot 10^{-3}$ М спиртового розчину ІТДО, 2,0 мл 4,0 М розчину натрій ацетату та 1,25 мл 2,0 М розчину натрій хлориду. Визначають кислотність середовища розчину (рН = 5,0) на рН-метрі, використовуючи розчин концентрованої ацетатної кислоти. Інтенсивність світлопоглинання досліджуваного розчину щодо розчину порівняння вимірюють після 60 хв кип'ятіння розчинів на водяній бані при $\lambda = 350$ нм, $l = 1,0$ см, де простежується максимальна різниця в інтенсивностях світлопоглинання (ΔA). Концентрацію іридію(IV) знаходять за градуйованим графіком.

Досліджено селективність розробленої спектрофотометричної методики визначення Ir(IV) (див. таблицю). Зокрема, досліджено вплив супутніх катіонів та деяких аніонів, які можна використати як маскувальні агенти.

Таблиця

Селективність спектрофотометричного визначення Ir(IV) з ІТДО ($C(\text{Ir(IV)}) = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C(\text{ІТДО}) = 8,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C(\text{NaCl}) = 0,1$ М; $C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,32$ М; рН = 5,0; $l = 1$ см; $\lambda = 350$ нм)

Іон, що заважає	$C_{\text{Іон}} : C_{\text{Ir(IV)}}$	Іон, що заважає	$C_{\text{Іон}} : C_{\text{Ir(IV)}}$	Іон, що заважає	$C_{\text{Іон}} : C_{\text{Ir(IV)}}$
Pd(II)	0,1	Cd(II)	75	F ⁻	200
Pt(IV)	0,08	Pb(II)	100	PO ₄ ³⁻	200
Ru(IV)	0,2	Zn(II)	100	C ₂ O ₄ ²⁻	100
Rh(III)	0,15	Mn(II)	150	ЕДТА	200
Ca(II)	200	Co(II)	50	Citr ³⁻	200
Mg(II)	200	Ni(II)	150	Tart ²⁻	200
Ba(II)	100	Cu(II)	0,12	SO ₄ ²⁻	200
Al(III)	10	Fe(III)	0,2	Sal ⁻	20

Як бачимо з таблиці, утворенню сполуки Ir(IV) з ІТДО не заважають великі кількості катіонів лужноземельних, деяких важких металів, однак сильно заважають платиноїди, Cu(II) та Fe(III). Досліджені аніони можна використати для маскування катіонів, що заважають.

Отже, вперше з'ясовано, що Ir(IV) утворює комплексну сполуку з 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон-5-оксимом зі співвідношенням компонентів 1:1. Розроблена методика спектрофотометричного визначення іонів Ir(IV) з ІТДО має широкі межі лінійності, достатньою чутливістю та експресністю і хорошу відтворюваність результатів.

1. *Sharma A.K., Singh I.* Spectrophotometric trace determination of iron in food, milk, and tea samples using a new bis-azo dye as analytical reagent // *Food Anal. Methods.* 2009. Vol. 2. N 3. P. 221–225.
2. *Ma D., Cui F., Xia D., Wang Y.* Spectrophotometric determination of copper and palladium using a new reagent // *Anal. Lett.* 2002. Vol. 35. N 2. P. 413–421.
3. *Кормош Ж.А., Корольчук С.И., Базель Я.Р.* ШНІДЭАС – новый реагент для спектрофотометрического определения Рутения(VI) // *Вопросы химии и хим. технологии.* 2009. № 2. С. 86–89.

4. *Kaminskyy D., Zimenkovsky B., Lesyk R.* Synthesis and in vitro anticancer activity of 2,4-azolidinedione-acetic acids derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. Vol. 44. N 9. P. 3627–3636.
5. *Tomasic T., Masic L.* Rhodanine as a privileged scaffold in drug discovery // *Curr. Med. Chem.* 2009. Vol. 13. N 16. P. 1596–1629.
6. *Savvin S.B., Gur'eva R.F.* 5-azo derivatives of rhodanine and its analogues in the analytical chemistry of the noble metals // *Talanta.* 1987. Vol. 34. N 1. P. 87–101.
7. *Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б.* Азороданины, азотиопропиороданины и их аналитическое применение // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. № 3. С. 236–251.
8. *Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б.* Определение больших количеств благородных металлов с сульфохлорфенолазороданином и его аналогами // *Журн. аналит. химии.* 1988. Т. 43. № 3. С. 476–482.
9. *Саввин С.Б., Гурьева Р.Ф.* Фотометрические методы определения благородных металлов // *Журн. аналит. химии.* 1980. Т. 35. № 9. С. 1818–1830.
10. *Прописцова Р.Ф., Саввин С.Б., Розовський Ю.Г.* Азосоединения на основе роданина и тироданина реагенты для фотометрического определения золота, серебра и платиновых элементов // *Журн. аналит. химии.* 1971. Т. 26. № 12. С. 2424–2433.
11. *Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б.* Дифференциально-фотометрическое определение благородных металлов с использованием высокоизбирательных органических реагентов // *Журн. аналит. химии.* 1995. Т. 50. № 11. С. 1150–1157.
12. *Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б.* Высокочувствительные цветные реакции благородных металлов с модифицированными реагентами на основе азобензолазороданина // *Журн. аналит. химии.* 1991. Т. 46. № 7. С. 236–251.
13. *Саввин С.Б., Гурьева Р.Ф., Трутнева Л.М.* Цветная реакция серебра с тиродином в среде уксусной кислоты и некоторых органических растворителей // *Журн. аналит. химии.* 1979. Т. 34. № 8. С. 1493–1499.
14. *Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б., Трутнева Л.М., Чалисова Н.Н.* Состояние ацидокомплексов платины и их реакции с сульфохлорфенолазороданином и тиродином // *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. № 5. С. 881–887.
15. *Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б.* Производные азобензо-лазороданина – новые реагенты на благородные и тяжелые металлы в присутствии поверхностно-активных веществ // *Журн. аналит. химии.* 1989. Т. 44. № 12. С. 2165–2170.
16. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьев И.В.* и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972.
17. *Езерская Н.А., Кисилева И.Н.* Кулонометрическое определение иридия во фторидно-хлоридных растворах // *Журн. аналит. химии.* 2001. Т. 56. № 9. С. 967–970.
18. *Lozynska L., Tymoshuk O.* Spectrophotometric investigation of palladium (II) ions interaction with 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one // *Chemistry & Chemical Technology. Chemistry.* 2013. Vol. 7. N 4. P. 391–395.

**SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF 4-IMINO-
1,3-THIAZOLIDINE-2,5-DIONE 5-OXIME INTERACTION WITH
IRIDIUM (IV) IONS**

L. Lozynska, O. Tymoshuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: l_lozynska@ukr.net*

At first the existence of a complex compound of iridium(IV) with a new reagent – 4-imino-1,3-thiazolidine-2,5-dione 5-oxime (ITDO), which belongs to the class of azolidons has been established. This reagent is poorly soluble in water, but soluble in ethanol, methanol, *n*-propanol, ethylene glycol, glycerol, isoamyl alcohol, dimethylformamide and dimethylsulfoxide.

The process of complexation was carried out in acetate buffer at pH = 5.0, with the background sodium chloride solution ($C(\text{NaCl}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and 60 min of heating in a boiling water bath at $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$. Using two independent methods – the mole-ratio method and the method of continuous variations, the correlation between the components in the system of Ir(IV)-ITDO was established and it is 1:1.

It was found that the magnitude of the analytical signal in determining Ir(IV) with this reagent depends linearly on the concentration of metal in solution at concentrations within 1.3-11.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$. The molar absorptivity is $5.0\cdot 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, the limit of determination of iridium – 1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

The selectivity of the developed spectrophotometric methods of the determination Ir(IV) with ITDO was investigated. The effect of the presence of heavy, alkaline earth, platinum cations and some anions on the ability to determine iridium (IV) with ITDO were studied.

Key words: iridium (IV), 4-imino-1,3-thiazolidine-2,5-dione 5-oxime, azolidons, spectrophotometry.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
4-ИМИНО-1,3-ТИАЗОЛИДИН-2,5-ДИОН
5-ОКСИМА С ИОНАМИ ИРИДИЯ(IV)**

Л. Лозинская, А. Тимошук

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: l_lozynska@ukr.net*

Впервые установлено существование комплексного соединения иридия (IV) с новым реагентом класса азолидонов – 4-имино-1,3-тиазолидин-2,5-дион 5-оксимом. Установлено оптимальные условия получения комплексного соединения Ir(IV)

с 4-имино-1,3-тиазолидин-2,5-дион 5-оксимом: рН = 5,0 (ацетатний буфер), $C(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ M}$, время нагрєва на кипящей водяной бане – 60 мин, $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ нм}$. Разработано методику спектрофотометрического определения иридия с $C_{\text{н}} = 1,5 \text{ мкг/мл}$.

Ключевые слова: иридий (IV), 4-имино-1,3-тиазо-лидин-2,5-дион 5-оксим, азолидоны, спектрофотометрия.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013
Прийнята до друку 19.12.2013