

ISSN 2220-637X

**Вісник**  
**Харківського**  
**Національного**  
**Університету**  
імені В. Н. Каразіна

**СЕРІЯ «ХІМІЯ»**  
**Вип. 30 (53)**

Kharkov University Bulletin. 2018.  
Chemical series. Issue 30 (53).

Заснований 1935 року як  
“Труди інституту хемії при Харківському державному університеті”

Харків 2018

Вісник містить статті, присвячені різним аспектам теоретичної хімії, хімічного аналізу, органічної хімії, спектроскопії, фізико-хімії розчинів та поверхневих явищ, електрохімії, хімічного матеріалознавства.

Для науковців і фахівців. Видання є фаховим в галузі хімічних наук.  
(наказ МОН України № 1328 від 21 грудня 2015 р.)

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол № 8 від 27 серпня 2018 р.)*

### **Головний редактор**

О.І. Коробов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

### **Редактори**

А.О. Дорошенко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

М.О. Мчедлов-Петросян

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

### **Технічний редактор**

А.Б. Захаров

к.х.н., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

### **Редакційна рада**

В.В. Іванов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.О. Черановський

д.ф.-м.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

С.А. Шаповалов

д.х.н., с.н.с., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.І. Юрченко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

### **Міжнародна консультативна рада**

М.В. Базилевский

д.х.н., проф., Центр фотохімії РАН, Москва, Росія

О.М. Калугін

к.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

А.Ю. Назаренко

PhD, Prof., Buffalo State College, USA

В.Д. Орлов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.В. Преждо

PhD, Prof., University of Rochester, USA

Ю.В. Холін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.А. Чебанов

д.х.н., проф., НТК «Інститут монокристалів», Україна

### **Редактори консультанти**

І.М. В'юник

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.І. Ларін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.І. Лебідь

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Адреса редакційної колегії: Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4,  
ХНУ імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет; тел.: +38 057 707 51 29.

E-mail: chembull@karazin.ua a.korobov@karazin.ua

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

*Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21563-11463Р від 27.07.2015.*

## ЗМІСТ

- 6      Методи побудови рівнянь лінійної регресії в задачах «структура-властивість».  
***М.І. Бердник, М.О. Оніжук, В.В. Іванов***
- 18      Кількісний аналіз міцелярних ефектів на константу швидкості лужного гідролізу фенолфталеїну. ***А.М. Лагута, С.В. Єльцов, М.О. Мчедлов-Петросян***
- 27      МД моделювання бетаїнів Райхардта у міцелах ПАР: Множинна орієнтація і сольватація катіонних, цвітер-іонних і аніонних форм барвників у псевдофазі.  
***В.С. Фарафонов, О.В. Лебідь, М.О. Мчедлов-Петросян***
- 36      Про точні розрахунки чисельних похідних вищих порядків для потреб квантової хімії.  
***А.Б. Захаров, В.В. Іванов***
- 50      Оцінка можливості ТСХ-розділення стеаринової та олеїнової кислоти з елюентами, що містять ПАР. ***Д.В. Калінін, О.Ю. Коновалова, М.Н. Дояренко***
- 58      Двочастотний ультразвук в підготовці проб природних розсолів для визначення меркурію абсорбцією «холодної пари». ***О.І. Юрченко, Т.В. Черножук, Л.В. Бакланова, О.М. Бакланов, О.А. Кравченко***
- 67      Перевірка адитивності аналітичного сигналу при спектрофотометричному визначенні сумарного вмісту Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) з використанням індикаторних плівок.  
***О.О. Решетняк, В.М. Шевченко, Н.М. Лисак, Н.О. Нікітіна***

## CONTENTS

- 6 Methods for building linear regression equations in the "structure-property" problems.  
***M.I. Berdnyk, M.O. Onizhuk, V.V. Ivanov***
- 18 Quantitative analysis of micellar effect on the reaction rate of alkaline fading of phenolphthalein. ***A.N. Laguta, S.V. Eltsov, N.O. Mchedlov-Petrossyan***
- 27 An MD simulation study of Reichardt's betaines in surfactant micelles: unlike orientation and solvation of cationic, zwitterionic, and anionic dye species within the pseudophase.  
***V.S. Farafonov, A.V. Lebed, N.O. Mchedlov-Petrossyan***
- 36 On accurate high-order numerical derivatives computations for quantum chemistry purposes.  
***A.B. Zakharov and V.V. Ivanov***
- 50 The estimation of possibility of stearic and oleic acids' TLC-separation with eluents containing surfactants. ***D.V. Kalinin, O.Yu. Konovalova, M.N. Doyarenko***
- 58 Two frequency ultrasound in preparation of the samples of natural brines to determine mercury by "cold vapor" absorption. ***O.I. Yurchenko, T.V. Chernozhuk, L.V. Baklanova, A.N. Baklanov, O. A. Kravchenko***
- 67 Verification of the analytical signal additivity for the spectrophotometric determination of the total content of Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) using indicator films. ***E.A. Reshetnyak, V.N. Shevchenko, N.M. Lysak, N.A. Nikitina***

## СОДЕРЖАНИЕ

- 6 Методы построения уравнений линейной регрессии в задачах «структура-свойство». ***М.И. Бердник, Н.О. Онижук, В.В. Иванов***
- 18 Количественный анализ мицеллярных эффектов на константу скорости щелочного гидролиза фенолфталеина. ***А.Н. Лагута, С.В. Ельцов, Н.О. Мчедлов-Петросян***
- 27 МД моделирование бетаинов Райхардта в мицеллах ПАВ: Множественная ориентация и сольватация катионных, цвиттер-ионных и анионных форм красителей в псевдофазе. ***В.С. Фарафонов, А.В. Лебедь, Н.О. Мчедлов-Петросян***
- 36 О точных расчетах численных производных высших порядков для нужд квантовой химии. ***А.Б. Захаров, В.В. Иванов***
- 50 Оценка возможности ТСХ-разделения стеариновой и олеиновой кислот с элюентами, содержащими пав. ***Д.В. Калинин, О.Ю. Коновалова, М.Н. Дояренко***
- 58 Двухчастотный ультразвук в подготовке проб природных рассолов для определения ртути абсорбцией «холодного пара». ***О.И. Юрченко, Т.В. Черножук, Л.В. Бакланова, О.Н. Бакланов, А. А. Кравченко***
- 67 Проверка аддитивности аналитического сигнала при спектрофотометрическом определении суммарного содержания Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) с использованием индикаторных пленок. ***Е.А. Решетняк, В.Н. Шевченко, Н.М. Лысак, Н.А. Никитина***

УДК 544.169+519.237.5

**METHODS FOR BUILDING LINEAR REGRESSION EQUATIONS IN THE  
"STRUCTURE-PROPERTY" PROBLEMS**M.I. Berdnyk<sup>\*a</sup>, M.O. Onizhuk<sup>\*b</sup>, V.V. Ivanov<sup>\*c</sup>

\* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Materials Chemistry, 4 Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

a. e-mail: [berdnikm@i.ua](mailto:berdnikm@i.ua), ORCID: 0000-0002-0609-6088

b. e-mail: [foxfifaxono@gmail.com](mailto:foxfifaxono@gmail.com), ORCID: 0000-0003-0434-4575

c. e-mail: [vivanov@karazin.ua](mailto:vivanov@karazin.ua), ORCID: 0000-0003-2297-9048

The application of different alternative approaches for building linear regression equations in tasks which are connected with description of physicochemical parameters of molecules has been described. The Ordinary Least Squares, the Least Absolute Deviation, and the Orthogonal Distances methods are among the chosen approaches. In tasks, connected with multicollinearity of predictor sets, the principle component regression and  $L_2$ -regularization have been applied. The special attention has been given to those approaches that made possible to reduce the number of predictors (the  $L_1$ -regularization, the Least Angles methods). In case of data with noticeable errors in both dependent and independent variables, the orthogonal distance method has been examined as an alternative to the least square approach. The adequacy of previously investigated least absolute deviation of orthogonal distances (LADOD) method has been demonstrated.

**Keywords:** The Least Squares Method, Least Absolute Deviations method,  $L_1$ -,  $L_2$ - regularization, The Principle Component Regression, Orthogonal Distance method, Physical-Chemistry molecular properties.

**Introduction**

More than two hundred years ago the *ordinary lest squares (OLS)* method, which is cornerstone of contemporary experimental investigations, has been developed in works of Gauss and Legendre (in the present article we treated the **OLS** as a simplest approach for building regression equation). Later, profound statistical justification of the **OLS** in conjunction with huge amount of experimental data demonstrated great significance of the **OLS** in descriptive and predictive tasks. The wide application of **OLS** in chemical science made it possible to construct a set of both purely phenomenological (correlational) and theoretically justified equations (e.g. [1]). The regression analysis plays a significant role in the construction of QSAR (*Quantitative structure-activity relationship*) equations. Such dependences allow to describe and predict the important physical-chemical characteristics and biological effect of molecular systems. A lot of regression equations which describe biological activity can be found for instance, in [2].

Of course, if a) the required equation is theoretically justified, b) the data contains set of linearly independent descriptors, c) the equation calibrated with the "sufficiently" sized training sample, and e) there is no significant "noise" in the data, then using the **OLS** provides an unambiguous solution of the regression analysis problem. However, in practice, there are much more data sets with a wide spread. In addition, a typical QSAR problem does not provide any reason to how many and which descriptors should be included in the desired equation. Thus, we have to deal with a redundant (multicollinear) descriptor set.

It should be noted that for the present day the statistical science offers alternatives to **OLS** approach. They are focused on robust estimations – stability in relation to outliers and multicollinearity. There are also the regression methods which aim to shrink the set of descriptors.

Some of these approaches are known for a long while. For instance, the *least absolute deviation (LAD)* first appeared in 1755, 50 years prior to **OLS** [3]! But it is surprising that even in present-day most of calculations of regression equations in chemistry are performed only with the **OLS** method. In addition, many of these approaches are not implemented in common statistical packages at all! Thus, the possibilities of alternative models for regression equations constructing are still outside of the scope of chemists.

With this in mind, a package of computer programs with various approaches to construct regression equations was developed in the present work. We used the programming languages **FORTRAN** and **Python** for effective implementation of different methods. The calculations of different molecular parameters have been performed for illustrative purposes.

### Methods for calculations of linear regression equations

In this section, we give a brief description of the methods used in the article. Detailed information can be found in original works (see references in the text). In general, the goal of constructing linear regressions is to find the coefficients of the following equation ( $\beta_k$ ):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_m x_m \quad (1)$$

where  $x_1, x_2, \dots, x_m$  are independent variables (predictors, descriptors),  $y$  is a single dependent variable (property, system's response). It is assumed that the equation (1) is calibrated according to the training ( $N$ -size) sample.

$$Y = \{y_i\}; \quad X = \{x_{i,1}, x_{i,2}, x_{i,3}, \dots, x_{i,m}\}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2)$$

In the standard **OLS** method, task of finding the  $\beta_k$  coefficients is associated with minimization problem:

$$\beta_{OLS} = \arg \min_{\beta} \|Y - X\beta\|_2^2. \quad (3)$$

In this expression and below with symbol  $\|\cdot\|_2$  we denote the Euclidean ( $L_2$ ) norm. Expression (3) can be transformed to the well-known matrix representation (see, for example [4, 5]):

$$\beta_{OLS} = (X^+ X)^{-1} X^+ Y. \quad (4)$$

In the eq. (4)  $X^+$  designates the transposition of matrix of predictors  $X$ .

The least absolute deviation method, **LAD**, is a more robust approach.

$$\beta_{LAD} = \arg \min_{\beta} \|Y - X\beta\|_1. \quad (5)$$

Here  $\|\cdot\|_1$  is an absolute value ( $L_1$ -norm). The feature of **LAD** is an ‘‘automatic’’ adjustment of weights for certain data points. Thus, **LAD** can be interpreted as a ‘‘weighted’’ **OLS** method, but without the use of a priori information about data errors. Several algorithms for solving problem (5) are described in the literature [6].

In the present article we are using an iterative method called ‘‘variational-weighted quadratic approximations’’ [7,8], which is implemented in the matrix form:

$$\beta_{LAD} = \arg \min_{\beta} (Y^+ - \beta^+ X^+) S^{-1}(\beta) (Y - X\beta), \quad (6)$$

where  $S^{-1}(\beta)$  – pseudoinverse diagonal matrix.

$$S(\beta)_{ij} = \delta_{ij} \left| \beta_0 + \sum_{k=1}^m \beta_k x_{ik} - y_i \right|. \quad (7)$$

Obviously, the strict reason for applying the **LAD** method is the Laplace distribution of data errors. An important feature of **LAD** is the robustness of the method. However, it is necessary to acknowledge the drawbacks of the method. There are cases when multiple and degenerate solutions of **LAD** exist.

In the situations where the initial set of descriptors is deliberately redundant, Tikhonov's regularization (also known as **Ridge**-regression) can be used [9,10]. A special feature of the method is the presence of an additional factor in eq. (3) in the form of an  $L_2$ -norm  $\|\beta\|_2^2 = \beta^+ \beta$  (we will designate the method as **L<sub>2</sub>-OLS**):

$$\beta(\lambda)_{L_2-OLS} = \arg \min_{\beta} \left\{ \|Y - X\beta\|_2^2 + \lambda \|\beta\|_2^2 \right\}. \quad (8)$$

The ‘‘strength’’ of the regularizing factor in (8) is determined by the parameter  $\lambda \geq 0$ . In this method, the problem of explicit (or not explicit) inversion of the matrix  $(X^+ X)$  (4) is solved, even in the case when it is ill-conditioned or even degenerate. **L<sub>2</sub>-OLS** approach makes it possible to obtain a closed expression for regression coefficients:

$$\beta(\lambda)_{L_2-OLS} = (X^+ X + \lambda I)^{-1} X^+ Y \quad (9)$$

In (9)  $I$  is an unity matrix.

An analog of **L<sub>2</sub>-OLS** is the *principal component regression* (**PCR**) method [11]. Formally, the **PCR** is described with the same expression as the **OLS** (3,4). But the inversion of the matrix  $(X^+ X)$  is

performed by using a *singular value decomposition* (SVD) of the matrix  $X$ . In these matrix manipulations we take into account only “sufficiently large” singular numbers of  $X$  (pseudoinversion). The **PCR** approach does not attempt to reduce the set of descriptors. In practice, in **PCR**, as well as in **L<sub>2</sub>-OLS**, a “long”, not easily visualized (and therefore difficult to analyze) equation is usually obtained. This equation can include thousands of terms in the form (1), which turns the method into a “black box” approach.

Also, we should note the distinctive features of **PCR** and **L<sub>2</sub>-OLS**. In the **L<sub>2</sub>-OLS**, a smooth deviation from the solutions of eq. (3) occurs with increase of the regularization parameter  $\lambda$ . In the **PCR**, the solution of eq. (3) changes discretely with removal of terms of the SVD of matrix  $X$ . The most common implementation of **PCR** ideology is the *partial least squares* (**PLS**) method [11,12,13]. Sometimes this abbreviation interpreted as *projection to latent structures*. The **PLS** takes into account the joint factor structure  $\{X, Y\}$ .

The **LASSO** (*Least Absolute Selection and Shrinkage Operator*) method [14] is an opposite to **PCR**.

$$\beta(\lambda)_{\text{LASSO}} = \arg \min_{\beta} \left\{ \|Y - X\beta\|_2^2 + \lambda \|\beta\|_1 \right\}. \quad (10)$$

Function (10) is similar to (8), however here the regularization factor is an absolute value of regression parameters  $\beta$ ,  $\|\beta\|_1 = |\beta| = \beta^+ \text{sign}(\beta)$ . Such a regularization guarantees the shrinkage of descriptor set, when  $\lambda > 0$ . Detailed description of the **LASSO** and discussion on how and why such shrinkage can be achieved can be found in [15].

In the *elastic net*, **EN**, both (8) and (10) regularization factors have to be included to the minimization function [16]. This variant of regression is characterized by numerical stability in the initial stages of calculation, when the set of descriptors is still large and can be multicollinear.

$$\beta(\lambda, \alpha)_{\text{EN}} = \arg \min_{\beta} \left\{ \|Y - X\beta\|_2^2 + \lambda \left( \alpha \|\beta\|_1 + (1 - \alpha) \|\beta\|_2^2 \right) \right\} \quad (11)$$

The parameters  $\lambda > 0$  and  $0 \leq \alpha \leq 1$  give control of the relative contributions of both  $L_1$ - and  $L_2$ - norms in function (11).

The *least angle regression and shrinkage* (**LARS**) [17,18] is a variant of forward stepwise regression [19]. The classical stepwise regression is a kind of so-called “greedy” algorithms which have several essential drawbacks. For instance, it cannot include several correlated variables to the regression. In general, the simple stepwise regression poorly takes into account the factorial structure of the problem. In the **LARS** method new predictors are included sequentially (step by step, starting from the simplest equation  $y = \beta_0$ ), and these new predictors should be correlated with the remainder ( $Y - X\beta$ ) to the same degree as those variables that have already been included in the regression. According to [17], the **LARS** algorithm does not lose in computational costs to **OLS**. The most important peculiarity of modified **LARS** is a possibility to obtain compact **LASSO**-solution. For this, an additional condition is included into the algorithm. While moving to the next predictor, if one of the coefficients already included to the model (say  $\beta_\ell$ ) changes its sign, the movement in this direction is canceled,  $\beta_\ell$  is equated to zero, and the  $\ell$ -th descriptor is excluded from the model (for the details see [17,18]). In the present article we are using this modified variant of **LARS**.

It should be noted that in all the above-mentioned regression models (including **OLS**) it is assumed that  $X$  is error free matrix of predictors. It is common when theoretical indices are used as the predictors and their values are absolutely determined. However, in the situations when both dependent and independent parameters are obtained from the experimental measurements (*Errors in Variables*, **EIV**), made with certain error, it is essential to use different specialized approaches.

One among them is the *total least squares* (**TLS**) which is general case of *orthogonal distances regression* (**ODR**) method. In the **ODR** method, the desired regression equation can be found by minimizing the sum of the Euclidean distances from the given points to the hyperplane determined by the regression equation (Fig. 1).

The well-known expression [20] allows one to obtain the form of a minimized **ODR**-function. In general, **ODR** can be implemented both within the frameworks of least squares (**ODR** as such)<sup>\*)</sup>:

$$\beta_{\text{ODR}} = \arg \min_{\beta} \left\{ \|Y - X\beta\|_2^2 / \left( 1 + \|\beta\|_2^2 \right) \right\} \quad (12)$$

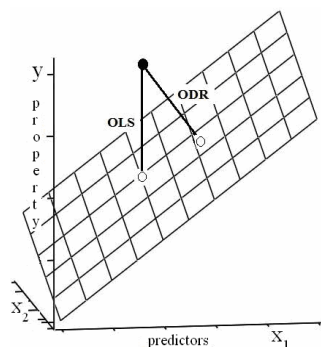
<sup>\*)</sup> here data is autoscaled,  $\beta_0 = 0$ .



and in least absolute deviation (*Least Absolute Deviation of Orthogonal Distances*, **LADOD**):

$$\beta_{\text{LADOD}} = \arg \min_{\beta} \left\{ \|Y - X\beta\|_1 / \sqrt{1 + \|\beta\|_2^2} \right\} \quad (13)$$

The latter case, **LADOD**, has been investigated by us in [21].



**Figure 1.** Geometrical interpretation of difference between **OLS** and **ODR** (the figure corresponds to the equation  $y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2$ ).

A remarkable peculiarity of **ODR** and **LADOD** is the presence of only one equation which connects the dependent and all independent variables. Unlike **ODR** and **LADOD** in the **OLS** for the regression (1), additionally to itself, it is possible to obtain  $m$  additional linear equations where the corresponding predictors take place of the dependent variable.

To evaluate the predictive ability of the obtained equations, we used the well-known formulas for the determination coefficients (for the discussion see, for instance, ref. [22]):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (14)$$

$$Q^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_{i/i})^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (15)$$

$$\theta = R^2 - Q^2 \quad (16)$$

where  $y_i$  – approximated values,  $\bar{y}$  – mean value for sample  $\{y_i\}$ ,  $\hat{y}_i$  – calculated values which were obtained for training sample,  $\hat{y}_{i/i}$  – «predicted» by *leave-one-out cross validation* (LOO-CV) procedure. Determination coefficient obtained by LOO-CV ( $Q^2$ ), and  $\theta$  are important parameters of predictive ability of regression model. Namely, the model is treated as successful when  $Q^2 > 0.5$  and  $\theta < 0.3$  [23]. For the detailed discussion of predictive ability of QSAR models see refs. [24,25].

## Numerical Results

In the present article, before construction of the descriptor set, we optimized the geometry of the corresponding molecules (with semiempirical method AM1 from **GAMESS** package [26]). Next, a number of descriptors was calculated with the **PaDEL-Descriptor** program [27].

### *Ionization constants of carbonic acids*

This problem has been considered as a first test case. To find the equation for  $pK_a$  ( $pK_a = -\log K_a$ , where  $K_a$  – acidity constant at equilibrium) as a function of structural parameters, 15 saturated carboxylic acids were selected:

HCOOH	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> COOH	CH <sub>2</sub> ClCOOH
CH <sub>2</sub> BrCOOH	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> COOH	CHCl <sub>2</sub> COOH	CCl <sub>3</sub> COOH	CF <sub>3</sub> COOH

Experimental values for  $pK_a$  (25°C) were taken from [28]. We selected 9 parameters as molecular descriptors: the charges on oxygen of the carbonyl ( $x_1$ , a.u.) and hydroxyl ( $x_2$ , a.u.) groups, on the hydrogen of hydroxyl group ( $x_3$ , a.u.), the surface area of the molecule ( $x_4$ , Å<sup>2</sup>), its volume ( $x_5$ , Å<sup>3</sup>), molar refraction ( $x_6$ , Å<sup>3</sup>), polarizability ( $x_7$ , Å<sup>3</sup>), Randic index ( $x_8$ ) and informational index of routes in the graph of the molecule ( $x_9$ ). Hence the equation for  $pK_a$  should be obtained from the most general expression:

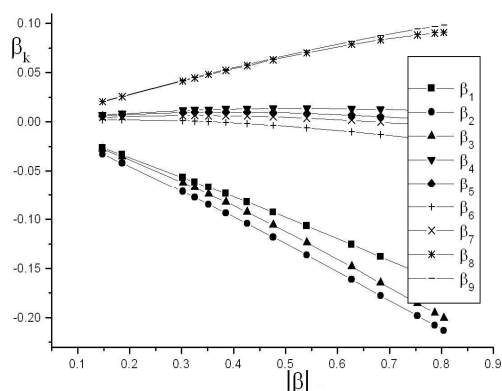
$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_9 x_9 \quad (17)$$

The selection of the necessary descriptors, from these nine could be done manually from structural and chemical considerations. Let's see, however, how the **L<sub>2</sub>-OLS** and **LASSO** approaches behave in this task.

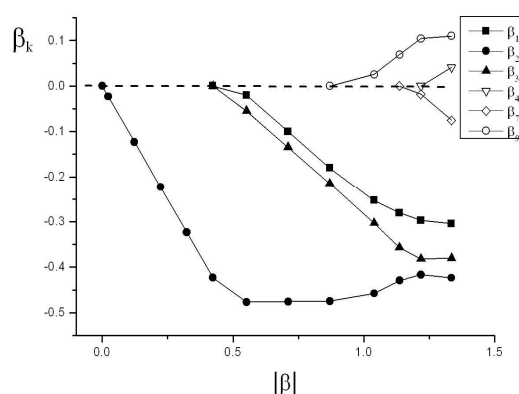
By changing the parameter  $\lambda$  in the expressions (8) and (10), we obtain the dependences (Fig. 2) and (Fig. 3), respectively, which describe the changes of the regression coefficients.

For the sake of comparability of the **L<sub>2</sub>-OLS** and **LASSO** data in both cases we show the dependence of the regression coefficients  $\beta_k$  on the norm  $\|\beta\|_1 = |\beta|$ . As one can see, with fairly strict limitations ( $\|\beta\|_1 < 0.7$ ) in the **LASSO** method, only three descriptors out of nine survive –  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  (Fig. 3). Here  $\beta_1 \approx \beta_3$  and  $|\beta_2| > |\beta_3|$ .

Further increasing of  $\lambda$ , in the **LASSO** regression, leads to elimination of all but one parameter –  $x_2$  (charge on oxygen of the hydroxyl group). Unlike **LASSO**, in the **L<sub>2</sub>-OLS** method the values of all coefficients  $\beta_k$  decrease monotonically (Fig. 2). Obviously, the nature of changes  $\beta_k$  in the **L<sub>2</sub>-OLS** method does not allow to make conclusion about the significance of a particular descriptor.



**Figure 2.** Regression coefficients of **L<sub>2</sub>-OLS** method in the problem of pK<sub>a</sub> of carboxylic acids



**Figure 3.** Regression coefficients of **LASSO** method in the problem of pK<sub>a</sub> of carboxylic acids

Thus, according to the **LASSO** the most important descriptor is  $x_2$ . The required equation using the **OLS** method has the form:

$$\text{pK}_a = -24.44 - 91.35x_2, R^2 = 0.852, s = 0.27, Q^2 = 0.805, \theta \approx 0.05, \quad (18)$$

while in the **LAD**:

$$\text{pK}_a = -20.53 - 79.06x_2, R^2 = 0.839, s = 0.28, Q^2 = 0.798, \theta \approx 0.04. \quad (19)$$

The equations (18) and (19) can be considered as satisfactory and consistent with each other, including proximity of standard deviations,  $s$ .

Let's check the equations which include three descriptors selected by **LASSO** (at  $\|\beta\|_1 \approx 0.7$ , see Fig. 3).

**OLS:** 
$$\text{pK}_a = -1.08 - 19.93x_1 - 46.80x_2 - 67.61x_3, R^2 = 0.971, s = 0.62, Q^2 = 0.746, \quad (20)$$

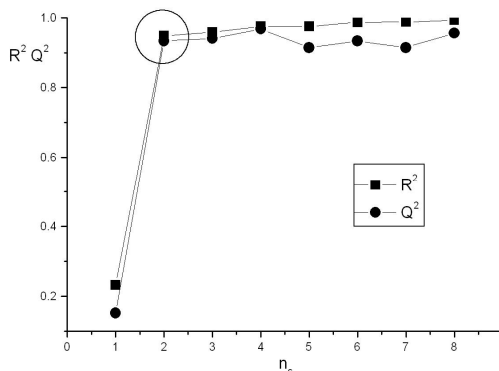
**LAD:** 
$$\text{pK}_a = -4.28 - 17.22x_1 - 55.12x_2 - 61.17x_3, R^2 = 0.969, s = 0.67, Q^2 = 0.201. \quad (21)$$

As we can see, although **OLS** is characterized by a rather good value of  $R^2$ , the predictive ability is noticeably worse than one of (18) with  $\theta \approx 0.23$ . At the same time, the **LAD** ( $Q^2 = 0.201$ ) equation is completely inadequate. The poor quality of the **LAD** approach in this case requires additional research.

It is usual to see an increase in value of  $R^2$  as the number of parameters increases. However, it is not associated with an enhance of the predictive ability of the equation. In the present example the one-parameter equation based on **OLS** (18), or **LAD** (19), should be considered as the best.

The ideology of **PCR** does not assume an explicit selection of descriptors. Instead of definite selection of the descriptors, in the **PCR** adjustable parameter is the number of singular values ( $n_s$ )

included in the **SVD** expansion. The results of **PCR** calculations for different  $n_s$  are presented in Fig. 4. It is clear from the picture that at  $n_s = 1$  the **PCR** equation does not allow reliable estimates ( $R^2 \approx 0.2$ ,  $Q^2 \approx 0.1$ ). With increasing  $n_s$  to two, the predictive ability of the method is significantly enhanced. Further increase of  $n_s$  does not lead to the significant increase in value of  $Q^2$ .



**Figure 4.**  $pK_a$  of organic acids. The  $R^2$  and  $Q^2$  as a function of singular values numbers,  $n_s$ , in **PCR**.

Thus, the **PCR** method with only two singular numbers ( $n_s = 2$ , **PCR** (2)) gives the best regression equation. We are not presenting here the complicated **PCR** equation which includes 9 terms in the expansion. In this example, the merit of **LASSO** analysis is obvious simplicity of the resulting regression equation.

#### *The boiling points of organic sulfides (thioethers)*

For these calculations we used the training sample with 43 molecules of organic sulfides [29]. As the training sample contains the same type of molecules with different aliphatic residues, it can be assumed that to describe the *boiling point* (**BP**), only two-dimensional (2D) descriptors would be sufficient.

These quantities describe the order of bonding of atoms in a molecule – “molecular topology”. We removed descriptors which have same values for all the molecules of the training sample. After removing the constant descriptors, a set of 501 descriptors was used in the calculations.  $L_1$ -regularized methods (**LASSO**, **LARS**, **EN**) allowed us to select the most statistically important values. Based on these descriptors, models were built within the frameworks of **OLS** and **LAD**. Our calculations showed that the use of single descriptor, namely **MLFER\_L** (Solute gas-hexadecane partition coefficient) [30], is sufficient to describe **BP**. The corresponding equations have the form.

$$\text{In OLS:} \quad \text{BP} (^{\circ}\text{C}) = -52.04 + 48.58\text{MLFER\_L}, \quad R^2 = 0.982, \quad Q^2 = 0.979, \quad (22)$$

$$\text{In LAD:} \quad \text{BP} (^{\circ}\text{C}) = -49.31 + 47.75\text{MLFER\_L}, \quad R^2 = 0.981, \quad Q^2 = 0.981. \quad (23)$$

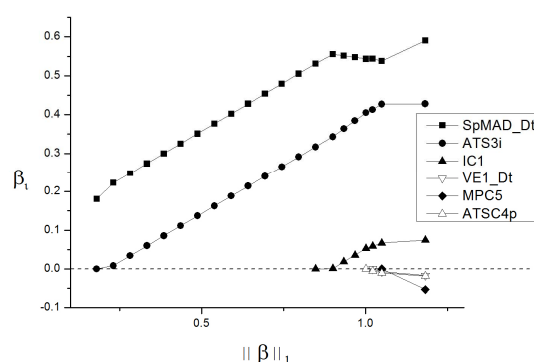
As one can see the equations are almost identical. Predictive ability of both equations are close to each other.

The **PCR** method in this task needed several singular values to achieve the values  $R^2$  and  $Q^2$  close to ones obtained in the **OLS** (22) and **LAD** (23) methods (Table. 1). Also, the **PCR** method leads to equation which includes the 501 terms in the eq. (1).

**Table 1.** Determination coefficients  $R^2$  and  $Q^2$  as a function of number of accounted singular values ( $n_s$ ) **PCR**.

$n_s$	$R^2$	$Q^2$
1	0.919	0.926
2	0.979	0.978
3	0.981	0.976
4	0.981	0.976
5	0.989	0.985

It is obvious that the one-parameter equations (22,23) are not unique. In order to find alternative and rather simple equations, we excluded the “good” descriptor (MLFER\_L) and repeated the calculations. In Fig. 5 it is shown profiles of  $\beta_i$  changes in the **LARS** method.



**Figure 5.** BP thioethers. Profile of **LARS** regression coefficients.

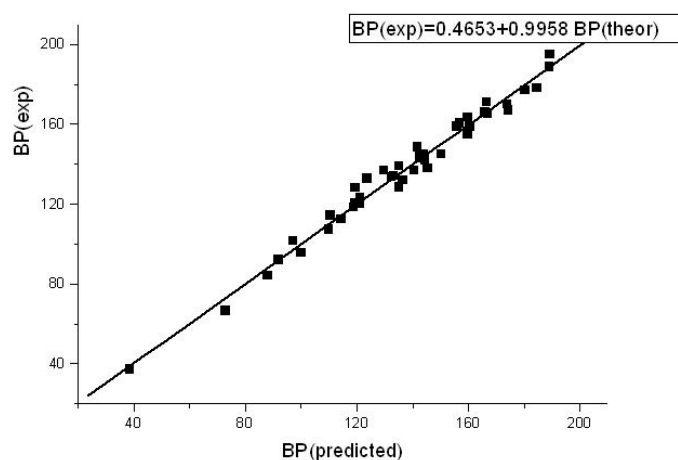
As one can see the most important descriptors are SpMAD\_Dt (*Spectral mean absolute deviation from detour matrix*), ATS3i (*Broto-Moreau autocorrelation - lag 3 / weighted by first ionization potential*) and IC<sub>1</sub> (*First-order Informational Contents Index*). Detailed information about these parameters can be found in **PaDEL-Descriptor** manual [27] and in the book [31].

The characteristic of the equations (**OLS** vs **LAD**) are presented in the Table. 2. As one can see the equations have a good predicting ability.

**Table 2.** Coefficients, R<sup>2</sup> and Q<sup>2</sup> values in alternative equations for thioethers’ BP. Methods **OLS** / **LAD**, m – number of descriptors in equation.

m	$\beta_0$	SpMAD_Dt	ATS3i	IC <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sup>2</sup>
1	-13.02 / -17.54	33.83 / 34.48	–	–	0.961/0.958	0.956/0.955
2	1.23 / 2.01	20.98 / 21.99	6.12·10 <sup>-3</sup> / 5.27·10 <sup>-3</sup>	–	0.978/0.977	0.974/0.975
3	-35.26 / -35.71	18.47 / 19.14	6.93·10 <sup>-3</sup> / 6.77·10 <sup>-3</sup>	26.64 / 26.07	0.985/0.984	0.981/0.981

A graphical representation of the relationship “theory (LOO-CV) – experiment” for regression from **LAD** method (m = 3) is shown in Fig. 6. We don’t show corresponding plot for **OLS**, as it coincides with one for **LAD** (Fig. 6).



**Figure 6.** Theoretical (**LAD**) and experimental values of thioethers’ BP.

To validate results obtained in calculation without descriptor MLER\_L we selected test sample which consisted of 10 molecules, other 33 molecules were used as a training set to build models in PCR, OLS, and LAD methods.

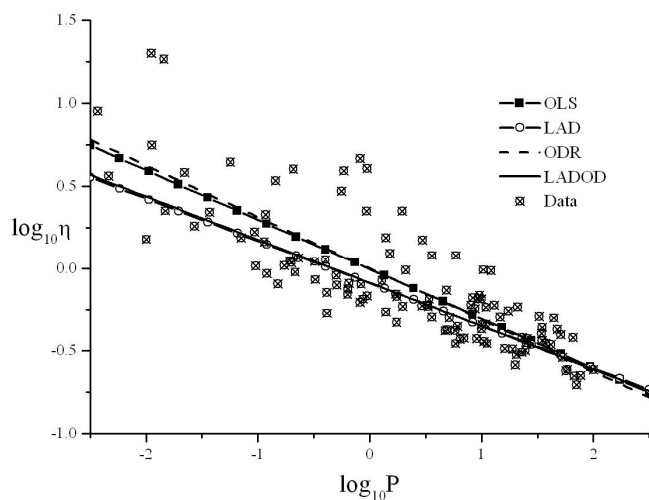
We used equation (14) to calculate  $R^2$  as the metric of external validation for the test sample. It appeared that in the worst case for PCR with the number of latent variables equal to one  $R^2 = 0.875$ . With higher amount of latent variables  $R^2 \approx 0.97$ . In OLS and LAD coefficient  $R^2$  for the test sample appeared to be  $R^2 \approx 0.9$  with one descriptor used in calculation. With increase of the number of descriptors used in calculation  $R^2$  also tended to increase. Coefficients of internal validation almost did not change when we decreased the number of molecules in training set from 43 to 33.

### *Liquid viscosity and saturated vapor pressure of organic compounds*

In this part we demonstrate application of orthogonal distance methods (**ODR** and **LADOD**). The correlation between two experimental parameters, viscosity ( $\log \eta$ ) and saturated vapor pressure of organic compounds at the temperature 20 °C is considered. Experimental data for 116 different organic molecules was taken from [32]. Brief analysis shows some level of correlation between these two parameters, and the biggest deviation from linear dependence is observed only in systems with high viscosity of the corresponding liquids. Of course, such simple dependences cannot be used to describe liquids with strong intermolecular interactions (*e.g.* containing strong hydrogen bonds). Nevertheless, chosen data shows weak linear relation between  $\log \eta$  and  $\log P$  (see Table 3 and Fig. 7). Equations from **LADOD** and **LAD** approaches are almost identical and notably different from ones from **OLS** and **ODR** (Fig. 7). These distinctions come from robustness of the **LADOD** and **LAD** methods. On the last note, even with weakly correlated data, **LADOD** shows stability towards LOO-CV procedure with  $\theta \approx 0$ .

**Table 3.** Regression coefficients and approximation criteria for dependence of  $\log \eta$  (mPa·s) on  $\log P$  (kPa) at T = 20 °C.

Method	Regression coefficients	$R^2$	$Q^2$	$\theta$	
<b>OLS</b>	$\beta_0$	-0.0043	0.677	0.663	0.014
	$\beta_1$	-0.300			
<b>LAD</b>	$\beta_0$	-0.09	0.629	0.611	0.019
	$\beta_1$	-0.257			
<b>ODR</b>	$\beta_0$	0.0004	0.676	0.661	0.015
	$\beta_1$	-0.312			
<b>LADOD</b>	$\beta_0$	-0.0870	0.634	0.634	0.000
	$\beta_1$	-0.262			



**Figure 7.** Dependence of  $\log \eta$  (mPa·s) on  $\log P$  (kPa) at T = 20 °C.

***Evaluation of quality of nonempirical computations of phenols’ pK<sub>a</sub>***

Standard approach to demonstrate accuracy of theoretical model is to graphically represent relation “theory-experiment” and show corresponding equations. In this part we show correlation between nonempirical computations of phenols’ pK<sub>a</sub> with experimental data. Theoretical and experimental data was taken from [33]. We chose two methods of pK<sub>a</sub> estimations with different basis functions used in the quantum chemical computations:

Version	Neutral Molecule	Anion
a	CPCM/HF/6-31G(d)	CPCM/HF/6-31+G(d)
b	CPCM/HF/6-31+G(d)	CPCM/HF/6-31+G(d)

Regression model’s computations are presented in Table 4, Table 5 and Fig. 8. Obviously, best “theory-experiment” relation corresponds to equation with intercept, equal to zero, and slope, equal to one:

$$y^{(\text{theor})} = y^{(\text{exp})} \quad (24)$$

Nonzero value of intercept tells about presence of systematic error, and deviation of slope from one characterizes discrepancy in quality of pK<sub>a</sub> calculations of different molecules. From our calculations, **LADOD** shows high evaluation of accuracy in pK<sub>a</sub> calculations, compared to other linear regression models. **LADOD** has minimal intercept  $\beta_0$  and slope  $\beta_1 = 1$ , highest value of  $Q^2$  and  $\theta \approx 0$ . **LAD** method, compared to **LADOD**, lowers accuracy of theoretical calculations of pK<sub>a</sub>. **OLS** and **ODR** also hint on lower predicting ability of *ab initio* pK<sub>a</sub> calculations.

**Table 4.** Regression coefficients and approximation criteria for dependence “theory-experiment” relation of pK<sub>a</sub> values (version a).

Method	Regression coefficients		R <sup>2</sup>	Q <sup>2</sup>	θ
<b>OLS</b>	β <sub>0</sub>	0.312	0.860	0.816	0.044
	β <sub>1</sub>	0.970			
<b>LAD</b>	β <sub>0</sub>	1.001	0.855	0.842	0.013
	β <sub>1</sub>	0.898			
<b>ODR</b>	β <sub>0</sub>	-0.423	0.855	0.800	0.055
	β <sub>1</sub>	1.049			
<b>LADOD</b>	β <sub>0</sub>	0.050	0.859	0.859	0.000
	β <sub>1</sub>	1.000			

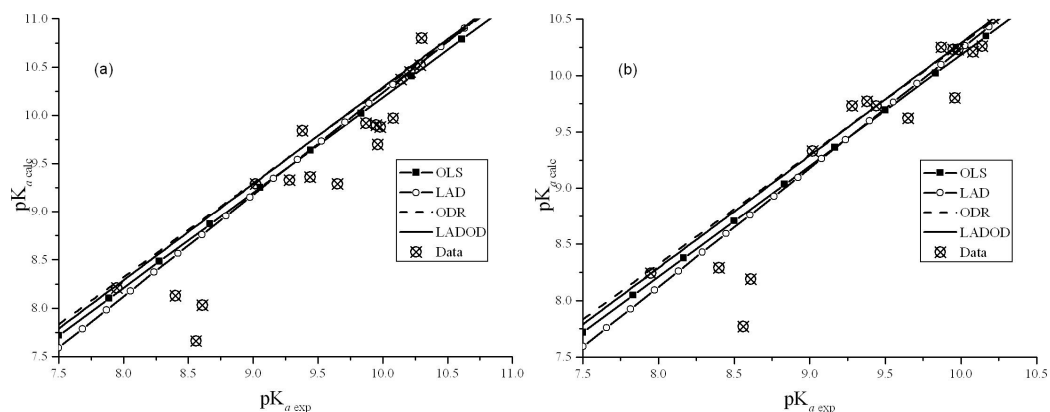
**Table 5.** Regression coefficients and approximation criteria for dependence “theory-experiment” relation of pK<sub>a</sub> values (version b).

Method	Regression coefficients		R <sup>2</sup>	Q <sup>2</sup>	θ
<b>OLS</b>	β <sub>0</sub>	0.318	0.877	0.833	0.043
	β <sub>1</sub>	0.987			
<b>LAD</b>	β <sub>0</sub>	0.504	0.867	0.864	0.003
	β <sub>1</sub>	0.977			
<b>ODR</b>	β <sub>0</sub>	-0.339	0.872	0.821	0.051
	β <sub>1</sub>	1.058			
<b>LADOD</b>	β <sub>0</sub>	0.290	0.868	0.867	0.000
	β <sub>1</sub>	1.000			

### Conclusion

In conclusion, it is worth to emphasize several important points concerning the regression analysis. Confronted with an abundance of approaches for construction of regression models, a naturally occurring problem is choice of appropriate model. Of course, this choice can be made based on a statistical investigation of the nature of the errors in the particular problem. Subsequent assessments of the significance of the regression coefficients and the equation as a whole (*t*-statistics, *F*-statistics), calculations of the studentized residuals, estimates of possible outliers, confidence intervals, *etc.*, give

the most complete description of regression dependence. However, the reality of modern QSAR calculations suggests that a detailed analysis of the nature of the errors is usually impossible due to the limited data. In addition, the main criterion, characterizing prognostic ability of the equation, is the adequacy of the calculation's results with the training and, most importantly, test samples. Therefore, the methods of sample generation are intensively discussed in modern literature, *e.g.* LOO-CV, *Jackknife*, *bootstrap* [34]. Following discussion on predictors selection, it is important to mention the criteria, based on theoretical-informational interpretation of statistical data. Among them are the information indices **AIC** (*Akaike Information Criterion*) and **BIC** (*Bayesian Information Criterion*) [35].



**Figure 8.** Linear relationship between theoretical estimations of pKa and experimental values for two version of computations are shown.

Additionally, it should be noted that we did not feature all possible regression approaches that exist today, but included in the article only those which, in our opinion, constitute certain “reference points”. The methods such as *Genetic Algorithms*, *Quasi Least Squares*, *Support Vector Machine Regression*, *Recursive Least Squares*, *Alternating Least Squares*, etc. have been out of consideration in the present article.

Speaking about the problem of choosing regression model in QSAR, we propose a pragmatic approach, partially demonstrated in this paper. Our approach is based on the fact that today's level of computer technology allows implementation and usage of different regression models simultaneously with low computational cost. Registration of significant discrepancies for the test sample calculations can serve as an indicator of necessity of an additional research of the problem. On the other hand, the identical results (within the limits of statistical significance) of analyses with different models indicate the effectiveness of the proposed equation.

### Acknowledgement

The work has been carried out within the framework of the research project No. 0118U002025 (Ministry of Education and Science of Ukraine).

### References

1. Reinhard M., Drefahl A. Handbook for Estimating Physicochemical Properties of Organic Compounds / New York, John Wiley & sons, inc. – 1999. – 238 p.
2. Kubinyi H. QSAR: Hansch Analysis and Related Approaches / New York, VCH. – 1993. – 240 p.
3. Statisticians of the centuries (eds. Heyde C. C., Seneta E.) / New York, Springer-Verlag. – 2001. – 500 p.
4. Demidenko E. Z. Lineynaya i nelineynaya regressii / M., Finansy' i statistika. – 1981. – 301 s. [in Russian]
5. Louson CH., Henson R. Chislenoe reshenie zadach metoda naimen'shih kvadratov / M., Nauka. - 1986. - 232 s. [in Russian]

6. Bloomfield P., Steiger W. L. Least Absolute Deviations. Theory, Applications and Algorithms / Boston, Birkhäuser. – 1983. – 349 p.
7. Mudrov V. I., Kushko V. L. Metod naimen'shih moduley / M., Znanie. - 1971. - 59 s. [in Russian]
8. Mudrov V. I., Kushko V. L. Metody' obrabotki izmereniy / M., Sovetskoe radio. - 1976. - 190 s. [in Russian]
9. Tikhonov A. N., Arsenin V. Y. Solutions of ill-posed problems / New York, John Wiley & Sons. – 1977. – 270 p.
10. Morozov V. A. Regulation Methods for ill-posed problems / New York, CRC Press. – 1993. – 273 p.
11. Geladi P., Kowalski B. R. // Analytica Chimica Acta. – 1986. – V. 185. – P. 1-17.
12. Handbook of Partial Least Squares (eds. Vinzi V. E., Chin W. W.) / New York, Springer-Verlag. – 2010. – 798 p.
13. New Perspectives in Partial Least Squares and Related Methods (eds. Abdi H., Chin W. W., Vinzi V. E., et. al.) / New York, Springer. – 2013. – 344 p.
14. Tibshirani R. // J. Roy. Statist. Soc. 1996. – B58, № 1. – P. 267–288.
15. Hastie T., Tibshirani R., Wainwright M. Statistical Learning with Sparsity. The Lasso and Generalizations / L., CRC Press. – 2015. – 335 p.
16. Zou H., Hastie T. // J. R. Statist. Soc. B. – 2005. – V. 67, Part 2. – P. 301–320.
17. Efron B., Hastie T., Johnstone I., Tibshirani R. // The Annals of Statistics. – 2004. – V. 32, № 2. – P. 407–451.
18. Tibshirani R. J. // Electronic Journal of Statistics. – 2013. – V. 7. – P. 1456–1490.
19. Miller A., Subset Selection in Regression / New York, Chapman & Hall CRC. – 2002. – 234 p.
20. Rozenfel'd B. A. Mnogomerny'e prostranstva / M., Nauka. - 1966. - 547 s. [in Russian]
21. Onijuk N. O., Ivanov V. V., Panteleymonov A. V., Holin YU. V. // Methods and Objects of Chemical Analysis. - 2017. - V. 12, № 3. - P. 105-111. [in Russian]
22. Ryan T. P. Modern Regression Methods / New York, Wiley. – 2008. – 672 p.
23. Veerasamy R., Rajak H., Jain A., Sivadasan S. // Int. J. Drug Design and Discovery. – 2011. – V. 2, № 3. – P. 511-519.
24. Golbraikh A., Tropsha A. // J. Mol. Graph. And Mod. – 2002. – V. 20. – P. 269-276.
25. Consonni V., Ballabio D., Todeschini R. // J. Chem. Inf. Model. – 2009. – V. 49. – P. 1669-1678.
26. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 1. – P. 1347-1363.
27. Yap C. W. // Comput. Chem. – 2011. – V. 32, № 7. – P. 1466–1474.
28. Albert A., Serjeant E. P. The Determination of the Ionization Constants. A Laboratory Manual / London, Chapman & Hall. – 1984. – 218 p.
29. Zefirov N. S. and Palyulin V. A. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2001. – V. 41. – P. 1022-1027.
30. Platts J. A., Butina D., Abraham M. H., and Hersey A. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1999. – V. 39. – P. 835-845.
31. Todeschini R., Consonni V. Handbook of Molecular Descriptors / New York, Wiley-VCH Verlag. – 2000. – 667 p.
32. Suzuki T., Ohtaguchi K., Koide K. // Computers Chem. Eng. – 1996. – V. 20, № 2. – P. 161-173.
33. Liptak M. D., Gross K. C., Seybold P. G., et al // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – 124, P. 6421-6427.
34. Efron B., Tibshirani R. J., An Introduction to the Bootstrap / New York, Chapman & Hall CRC, 1993, 436 p.
35. Burnham K. P., Anderson D. R. Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach / New York, Springer. – 1998. – 488 p.

*Поступила до редакції 5 квітня 2018 р.*



М.И. Бердник\*, Н.О. Онижук\*, В.В. Иванов\*. Методы построения уравнений линейной регрессии в задачах «структура-свойство».

\* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, площадь Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Продемонстрировано применение ряда альтернативных подходов к построению уравнений линейной регрессии в задачах описания физико-химических параметров молекул. Среди рассмотренных подходов стандартный метод наименьших квадратов, метод наименьших модулей, методы ортогональных расстояний. В задачах связанных с мультиколлинеарностью в наборе предикторов рассматриваются метод регрессии главных компонент и  $L_2$ -регуляризация. Особое внимание уделяется подходам позволяющим сократить количество предикторов ( $L_1$ -регуляризация, метод наименьших углов). Для данных, содержащих погрешность и в зависимых и в независимых переменных, в качестве альтернативы стандартному методу наименьших квадратов, рассматривается метод ортогональных расстояний. Продемонстрирована адекватность исследованного ранее метода наименьших модулей ортогональных расстояний (LADOD).

**Ключевые слова:** метод наименьших квадратов, метод наименьших модулей,  $L_1$ -,  $L_2$ -регуляризация, регрессия главных компонент, метод ортогональных расстояний, физико-химические свойства молекул.

М.І. Бердник\*, М.О. Оніжук\*, В.В. Іванов\*. Методи побудови рівнянь лінійної регресії в задачах «структура-властивість».

\* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Представлено застосування ряду альтернативних підходів до побудови рівнянь лінійної регресії в задачах опису фізико-хімічних параметрів молекул. Серед розглянутих підходів стандартний метод найменших квадратів (Ordinary Least Squares, OLS) та метод найменших модулів (Least Absolute Deviation, LAD). У завданнях пов'язаних із мультиколінеарністю даних в наборі предикторів розглядаються методи регресії головних компонент (Principal Component Regression, PCR) і  $L_2$ -регуляризація (Ridge Regression). Особливу увагу приділяється підходам які дозволяють скоротити кількість предикторів:  $L_1$ -регуляризація (Least Absolute Selection and Shrinkage Operator, LASSO) та метод найменших кутів (Least Angle Regression and Shrinkage, LARS). Для даних що містять похибку і в залежних і в незалежних змінних, в якості альтернативи стандартному методу найменших квадратів, розглядається метод ортогональних відстаней (Orthogonal Distance Regression, ODR). У статті дано скорочений опис перерахованих методів побудови регресійних рівнянь та особливості їх використання. На прикладі задачі опису  $pK_a$  органічних карбонових кислот наведено техніку розрахунку методом LASSO. Отримані найпростіші рівняння, що описують  $pK_a$  як функцію параметрів електронного розподілу. Дано порівняння прогностичної здатності рівнянь для  $pK_a$ , що отримані у рамках OLS, LAD та PCR. На прикладі задачі щодо побудови регресійного опису температури кипіння органічних сульфідів встановлено кілька найпростіших OLS та LAD рівнянь їх прогностичну здатність, було порівняно із результатами PCR. В якості прикладу побудови регресійних рівнянь, що пов'язують експериментально знайдені величини, було досліджено залежності в'язкості від тиску насиченого пару органічних сполук. Для знаходження шуканих рівнянь було використано метод ODR та досліджений раніше авторами метод найменших модулів ортогональних відстаней (Least Absolute Deviation Orthogonal Distances, LADOD). В перерахованих проблемах, а також а задачах оцінки адекватності неемпіричних розрахунків  $pK_a$  органічних кислот, було продемонстровано результативність методу ODR та LADOD.

**Ключові слова:** метод найменших квадратів, метод найменших модулів,  $L_1$ -,  $L_2$ -регуляризація, регресія головних компонент, метод ортогональних відстаней, фізико-хімічні властивості молекул.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 30 (53), 2018

УДК 544.4+541.182

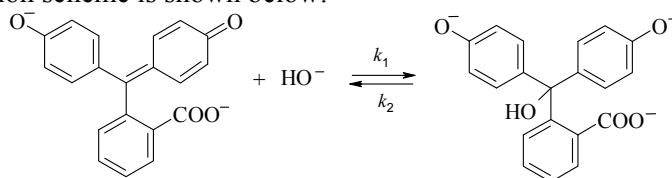
**QUANTITATIVE ANALYSIS OF MICELLAR EFFECT ON THE REACTION RATE OF ALKALINE FADING OF PHENOLPHTHALEIN****A.N. Laguta<sup>\*,a</sup>, S.V. Eltsov<sup>\*,b</sup>, N.O. Mchedlov-Petrosyan<sup>\*,c</sup>***\* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Physical Chemistry, 4 Svoboda sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine**a. e-mail: [lagutaanna22@gmail.com](mailto:lagutaanna22@gmail.com), ORCID: 0000-0002-0736-2923**b. e-mail: [eltsov@karazin.ua](mailto:eltsov@karazin.ua), ORCID: 0000-0002-1538-863X**c. e-mail: [mchedlov@karazin.ua](mailto:mchedlov@karazin.ua), ORCID: 0000-0001-6853-8411*

Quantitative treatment of the kinetic data of the reaction between phenolphthalein dianion and hydroxide ion in aqueous solutions containing variable concentration of various surfactants is presented. Following surfactants are used: Brij-35 (nonionic), sodium *n*-dodecyl sulfate (anionic), cetyltrimethylammonium bromide (cationic) and 3-(dimethyl-*n*-dodecylammonio)-propane sulfonate (zwitterionic). The quantitative treatment is carried out basing on Piszkievich's, Berezin's, and Pseudophase Ion-Exchange (PIE) models. It is revealed that the Berezin's model is a more applicable one for describing the effect of nonionic, anionic, and zwitterionic micellar systems. The values of the corresponding kinetic parameters are discussed. The effect of cetyltrimethylammonium hydroxide on the reaction is also examined and quantitatively described by the PIE model. The research of systems based on a cationic surfactant shows previously unknown effect called by us as "diverting influence".

**Keywords:** Phenolphthalein Fading, Surfactant, Micellar Rate Effect, Piszkievich's Model, Berezin's Model, Pseudophase Ion-Exchange Model.

**Introduction**

This paper is a continuation of our previous studies [1-3] and is devoted to the quantitative treatment of the experimental data of the rate constants of the reaction between phenolphthalein,  $PP^{2-}$ , and hydroxide ion in solutions of surfactants of various types: non-ionic (Brij-35), anionic (sodium *n*-dodecylsulfate, SDS), cationic (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB and cetyltrimethylammonium hydroxide, CTAOH), and zwitterionic (3-(dimethyl-*n*-dodecylammonio)-propane sulfonate, DMDAPS). The reaction scheme is shown below:



Here  $k_1$  is the rate constant of the carbinol  $ROH^{3-}$  formation;  $k_2$  is the rate constant of the reverse reaction. As a qualitative conclusion of the previous observations it can be stated that the addition of any surfactant, the rate of the direct reaction decreases [1-3].

The quantitative treatment is carried out basing on most popular models [4-10]. Namely, the Piszkievich's model [11-13], which uses the mass action law model of micelle formation, and the Berezin's [14] and Pseudophase Ion-Exchange (PIE) [4] models, which are based on the pseudophase model of micelle formation, are considered.

It is important to gain insight into the mechanism of the above mentioned influence of the surfactants on the rate constant and to test the applicability of the models to similar systems.

**Experimental part**

Materials, preparation of solution and the experimental procedure were as described previously [1-3]. The NaOH solution was carbonate-free.

*Apparatus.* Spectrophotometer Hitachi U-2000 UV-visible and photocalorimeter KFK-2M were used for kinetic measurements at 25 and 35 °C. The KFK-2M device was equipped with cuvette

holder through which thermostated water was continuously circulated. Zetasizer Nano ZS Malvern was used for the study of the colloidal particles size via dynamic light scattering (DLS) at 25 °C.

*Procedure of the rate constants determination.* The rate constants of the reaction were determined spectrophotometrically under pseudo-first order conditions at 35 °C for SDS, CTAB, Brij-35, and DMDAPS systems, and at 25 °C for CTAOH. The hydrophobic PP was initially dissolved in 96 % aqueous ethanol, therefore in all working solutions the alcohol content was 1.2 vol %. In all systems under study, the PP and NaOH concentrations were  $1.8 \times 10^{-5}$  and 0.041 M, respectively. Under these conditions the reaction between  $PP^{2-}$  and  $HO^-$  is reversible. The neutral and monoanionic forms of phenolphthalein are practically absent at this concentration of the alkali, judging by the thermodynamic values of the indices of thermodynamic dissociation constants of PP at 25 °C,  $pK_{a1} = 8.97$  and  $pK_{a2} = 9.73$  [15].

The second-order rate constants,  $k_1$ , were calculated by Eq. (1) [1-3].

$$k_1 = \frac{k'_1 + k_2}{[HO^-] + K^{-1}} \quad (1)$$

Here  $k'_1 = k_1[HO^-]$  is pseudo-first order rate constant;  $K$  is the equilibrium constant given by (2).

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty[HO^-]} \quad (2)$$

Here  $A_0$ , and  $A_\infty$  are the absorbance at time zero, and equilibrium, respectively.

The values of the sum  $k'_1 + k_2$  were obtained as the slopes of the dependences of  $\ln(A_t - A_\infty)$  versus time, Eq. 3 [1-3].

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - (k'_1 + k_2)t \quad (3)$$

Here  $A_t$  is the absorbance at time  $t$ .

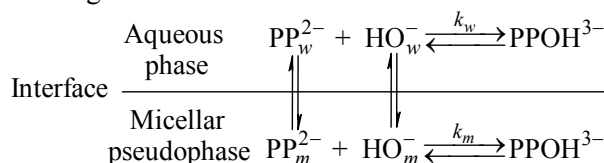
In water, the following values were obtained:  $k_1 = 2.25 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_2 = 6.50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $K = 34.6$  (ionic strength  $I = 0.041 \text{ M}$ , 1.2 vol % ethanol, at 35 °C). Using the above  $K$  value and the thermodynamic value of the ionic product of water at 35 °C,  $2.089 \times 10^{-14}$  [18], and calculating the activity coefficients by the Debye–Huckel equation (second approach), a thermodynamic value of  $pK_{a3} = 12.37$  for the reaction  $R^{2-} = ROH^{3-} + H^+$  may be estimated. A value  $pK_{a3} = 11.73$  was determined spectrophotometrically under equilibrium conditions at  $I = 0.2 \text{ M}$  (KCl), at 25 °C, using the pH values in the activity scale [15]. Re-calculation to the thermodynamic value by estimating the activity coefficients via the Davies equation leads to  $pK_{a3} = 12.42$ .

## Results and Discussion

Figure 1 shows the dependences of rate constants of the interaction of  $PP^{2-}$  with hydroxide ion on concentrations of surfactants: Brij-35, CTAB, DMDAPS and SDS, taken from previous papers [1-3]; some experimental data in the micellar region were added within the course of the present study.

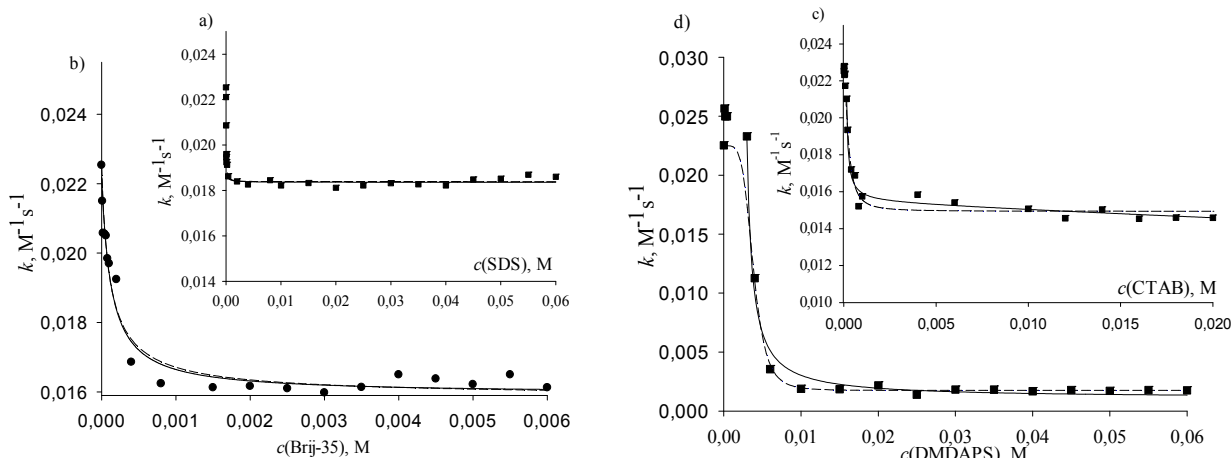
Observed rate constants indicate that an increase in surfactants concentration leads to a decreasing in the rate constant reaching a plateau, where the further addition of the surfactant practically does not influence the rate constant. The ratio of the rate constants corresponding to plateau and water ( $k_{\text{plateau}}/k_w$ ) equals 0.81, 0.57, 0.075, and 0.74 for SDS, CTAB, DMDAPS, and Brij-35, respectively. The surfactants show influence from concentrations:  $8 \times 10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $8 \times 10^{-5} \text{ M}$  for CTAB, DMDAPS, Brij-35, and SDS, respectively.

As shown in our previous paper, the hydrophobic poorly water-soluble phenolphthalein is to high extend bound in molecular form by surfactant micelles [2]. Under such conditions, the reaction will proceed in both phases according to Scheme 1.



**Scheme 1.** Proceeding of the reaction in the presence of micelles.

Here  $k_m$  and  $k_w$  are the rate constants referring to the micellar and aqueous phases, respectively. The subscripts  $w$  and  $m$  indicate the aqueous phase and the micellar pseudophase, respectively.



**Figure 1.** Dependence of the rate constants of the reaction  $\text{PP}^{2-} + \text{HO}^-$  on surfactant concentration: SDS (a), Brij-35 (b), CTAB (c), DMDAPS (d); 1.2% vol. ethanol; pH = 12.30, 35 °C. Broken line is drawn using values calculated according to Eq. (5), solid line (for  $c(\text{surfactants}) > \text{kinetic CMC}$ ) is drawn using results of calculations according to Eq. (9) with  $\Psi = +59$  mV (see below).

For a complete interpretation of the micellar effect, it is necessary to determine the reaction rate constants in the micellar pseudophase and to evaluate the binding of the reagents to the micelles. Berezin's, Piszkiwicz's, and Pseudophase Ion-Exchange models were used for this purpose.

#### Application of the Piszkiwicz's model

Piszkiwicz proposed a simple model for describing the effect of micellar surfactant on the rate constant, based on the idea of a so-called catalytic micelle [11-13]. The advantage of this model is that it is capable of describing the effect of pre-micellar region surfactant. According to this model, the second-order rate constant at low surfactant concentrations is given by Eq. (4).

$$k_{obs} = \frac{k_w K_D + k_m [D]^n}{K_D + [D]^n} \quad (4)$$

Here  $k_w$  is the reaction rate constant in the absence of surfactant;  $n$  is a number of surfactant molecules, which aggregate to form a catalytic micelle;  $K_D$  is the dissociation constant of this micelle back to its free components;  $k_m$  is the reaction rate constant in the catalytic micelle.

Parameters of Piszkiwicz's model obtained by fitting the experimental data via Eq. (4) are presented in Table 1. Such treatment of experimental points is characterized by high values of the determination coefficients ( $r^2$ ). However, the standard errors exceed  $K_D$  value, which indicates a statistical insignificance of the influence of this parameter on the reaction rate. The calculated  $k_m$  values are lower than the corresponding  $k_w$  value.

The obtained non-integer values of the  $n$  parameter reflect the usual result when using Eq. (4). According to Piszkiwicz [11-13], the non-integer values imply multiple equilibria in the formation of a catalytic micelle. This raises doubts about the validity of the formalism used in the derivation of the equation.

**Table 1.** Parameters of Eq. (4)<sup>a</sup>

Surfactant	$r^2$	$k_m \times 10^2, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$K_D$	$n$
Brij-35	0.967	$1.58 \pm 0.03$	$(3 \pm 4) \times 10^{-4}$	$0.9 \pm 0.1$
DMDAPS	0.985	$0.18 \pm 0.05$	$(1 \pm 77) \times 10^{-11}$	$4.7 \pm 0.1$
CTAB	0.987	$1.49 \pm 0.01$	$(5 \pm 7) \times 10^{-7}$	$1.7 \pm 0.2$
SDS	0.959	$1.84 \pm 0.01$	$(3 \pm 5) \times 10^{-6}$	$1.2 \pm 0.2$

<sup>a</sup> Standard errors of the parameters are given.  $k_w = (2.25 \pm 0.01) \times 10^2 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  at 35 °C.

### Application of the Berezin's model

The general equation of Berezin's theory for a bimolecular reaction is normally simplified, with respect to the values of partition coefficient of the reagents between water phase and micellar pseudophase,  $P$  [12]. The partition coefficient of the dye,  $P_{pp^{2-}}$ , should be much higher than unity due to the (probable) hydrophobic interaction. The value of the partition coefficient of hydroxide ion,  $P_{HO^-}$ , may be estimated by Eq. (5) [6, 12].

$$P_{HO^-} = \exp(F\Psi / (RT)) \quad (5)$$

Here  $P_{HO^-}$  is the partition coefficient of hydroxide ion;  $F$  is the Faraday constant;  $\Psi$  stands for the difference between the electrical potentials of the phases;  $T$  is the absolute temperature; and  $R$  is the gas constant.

Values of  $P_{HO^-}$ , calculated using the literature  $\Psi$  values, are presented in Table 2. According to these  $P_{HO^-}$  values, for SDS, DMDAPS, and Brij-35, Eq. (6) is applicable.

$$k_{obs} = \frac{k_m P_{pp^{2-}} [D_n] V + k_w}{1 + P_{pp^{2-}} [D_n] V} \quad (6)$$

For CTAB system,  $P_{HO^-} > 1$ , therefore:

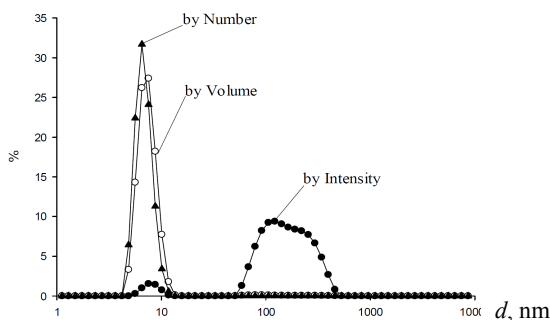
$$k_{obs} = \frac{k_m K_{pp^{2-}} K_{HO^-} [D_n] / V + k_w}{\{1 + K_{pp^{2-}} [D_n]\} \{1 + K_{HO^-} [D_n]\}} \quad (7)$$

Here  $k_{obs}$  is the observed second-order rate constant;  $k_m$  and  $k_w$  are the corresponding constant in the micellar pseudophase and in surfactant-free system, respectively;  $V$  is the molar volume of the surfactant, which equals to  $1.064 \text{ M}^{-1}$  for Brij-35 [17],  $0.314 \text{ M}^{-1}$  for DMDAPS [18],  $0.364 \text{ M}^{-1}$  for CTAB [19], and  $0.246 \text{ M}^{-1}$  for SDS [17];  $[D_n]$  is the concentration of the micellized surfactant, which equals the total surfactant concentration from which CMC is subtracted;  $K_{pp^{2-}}$  and  $K_{HO^-}$  are the binding constants of the reagents, expressed in framework of Berezin's model [14] in the following way

$$K_{pp^{2-}} = (P_{pp^{2-}} - 1)V \text{ and } K_{HO^-} = (P_{HO^-} - 1)V, \quad (8)$$

though another way of derivation of the relation between  $K$  and  $P$  leads to  $K = PV$ .

The value of surfactant concentration at which the change in the rate constant begins was used as the CMC value, for calculate  $[D_n]$  values. This assumption is quite firmly entrenched by introducing the concept of "kinetic CMC" [20, 21]. Indeed, the DLS data give evidence for the presence of colloidal species in the solution of  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  PP and CTAB beginning from  $c = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$  of the surfactant (Figure 2). Accordingly, for SDS, the aggregates appear at  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ , as determined by the DLS method.



**Figure 2.** Size distribution by number, volume, and intensity in CTAB + PP solution; concentrations  $2 \times 10^{-4}$  and  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ , respectively,  $0.041 \text{ M}$  NaOH.

Parameters of Berezin's model obtained by fitting the data by Eqs. (6) and (7) are presented in Table 2. Treatment of experimental points by Eqs. (6, 7) is characterized by high values of the determination coefficients and satisfactory values of standard errors.

Since the  $\Psi$  values depend on the ionic strength of the aqueous phase and did not coincide as determined using different molecular probes, calculations using three  $P_{\text{HO}^-}$  values for CTAB solutions were carried out (Table 2) [22, 23]. The obtained values of  $r^2$  show that for this system, a more appropriate value of  $\Psi$  is +59 mV, in comparison with the values of +118 and +124 mV.

**Table 2.** Parameters used to fit experimental data by Eqs. (5)–(8) <sup>a</sup>

Surfactant	$\Psi$ , mV	$P_{\text{HO}^-}$	$K_{\text{HO}^-}^{\text{HO}^-}$ , $\text{M}^{-1}$	$r^2$	$k_m \times 10^3$ , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$P_{\text{pp}^{2-}} \times 10^{-4}$	$K_{\text{pp}^{2-}} \times 10^{-4}$ , $\text{M}^{-1}$
Brij-35	–	–	–	0.944	$16 \pm 1$	$0.84 \pm 0.01$	$0.89^{\text{b}}$
DMDAPS	+37 [22]	4.0	1.1	0.986	$1.1 \pm 0.3$	$0.47 \pm 0.06$	$0.15^{\text{b}}$
CTAB	+59 [23]	9.2	3.0	0.965	$1.87 \pm 0.02$	$3.0^{\text{b}}$	$1.1 \pm 0.2$
	+118 [22]	84.8	30.5	0.574	$0.221 \pm 0.008$	$8^{\text{b}}$	$3 \pm 4$
	+124 [6]	109.4	39.5	0.332	$0.177 \pm 0.008$	$11^{\text{b}}$	$4 \pm 9$
SDS	–124 [23]	0.008	–	0.956	$18 \pm 1$	$14.0 \pm 0.2$	$3.4^{\text{b}}$

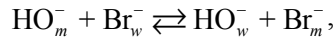
<sup>a</sup> Standard errors of the parameters are given.  $k_w = (2.25 \pm 0.01) \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  at 35 °C;

<sup>b</sup> calculated according to Eq. (8).

The high values of  $P_{\text{pp}^{2-}}$  indicate a strong binding of dye with surfactant micelles of different charge type, which is consistent with the concept of hydrophobicity of phenolphthalein. The values obtained for  $k_m$  are lower, than the value of the rate constant in surfactant-free system.

#### *Application of the Pseudophase Ion-Exchange model by Bunton and Romsted*

Among the surfactant systems considered, the PIE model is applicable only to the treatment of the influence of CTAB micelles. In terms of PIE model for such reactions, in the case of cationic micelles the counterions ( $\text{Br}^-$ ) compete with reactive hydroxide ions in the Stern layer [4,5],



this equilibrium is described by the ion-exchange constant,  $K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-}$ ,

$$K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-} = [\text{HO}_w^-][\text{Br}_m^-] / ([\text{HO}_m^-][\text{Br}_w^-]). \quad (9)$$

Here  $[\text{HO}_w^-]$  and  $[\text{HO}_m^-]$  are the  $\text{HO}^-$  concentrations in aqueous phase and micellar phase, respectively;  $[\text{Br}_w^-]$  and  $[\text{Br}_m^-]$  are the  $\text{Br}^-$  concentrations in aqueous phase and micellar phase, respectively;  $[\text{HO}_w^-] + [\text{HO}_m^-] = [\text{HO}^-]_{\text{total}}$ ,  $[\text{Br}_w^-] + [\text{Br}_m^-] = [\text{Br}^-]_{\text{total}}$ ;  $[\text{HO}^-]_{\text{total}}$  and  $[\text{Br}^-]_{\text{total}}$  are total concentrations of  $\text{HO}^-$  and  $\text{Br}^-$  ions in the system.

The  $K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-}$  value is equal to 15, as determined in our recent paper [24], has been used in calculations.

Equation (10) of the dependence of the observed pseudo-first order rate constant of bimolecular reaction on surfactant concentration is written in terms of the local concentration of micellar-bound  $\text{HO}^-$   $[\text{HO}^-]_m = [\text{HO}_m^-] / (V[D_n])$  [5].

$$k'_{\text{obs}} = \frac{k_w [\text{HO}_w^-] + k_m K_{\text{pp}^{2-}}^m [\text{HO}^-]_m [D_n]}{1 + K_{\text{pp}^{2-}}^m [D_n]} \quad (10)$$

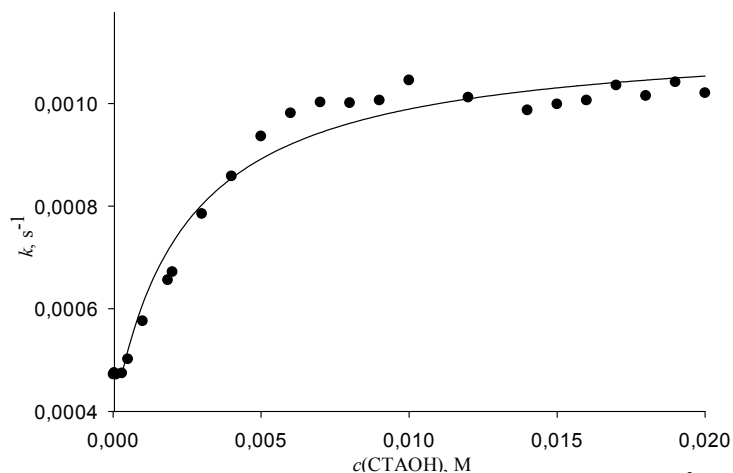
Here  $K_{\text{pp}^{2-}}^m$  is the constant of the binding of the dye anion by the micellar aggregate;  $V$  is the molar volume of Stern layer ( $V = 0.14 \text{ M}^{-1}$  [25, 26]).

The molar ratio  $m_{\text{HO}^-} = [\text{HO}_m^-] / [D_n]$  may be determined by the equation:

$$m_{\text{HO}^-}^2 + m_{\text{HO}^-} \left[ \frac{[\text{HO}^-]_{\text{total}} + K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-} [\text{Br}^-]_{\text{total}}}{(K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-} - 1)[D_n]} - \beta \right] - \frac{\beta [\text{HO}^-]_{\text{total}}}{(K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-} - 1)[D_n]} = 0. \quad (11)$$

Here  $\beta$  is the fraction of micellar surface charge that is neutralized by counterions (usually  $\beta$  is around 0.8 [4,27]).

The effect of CTAOH micelles was also investigated within the framework of the PIE model. It is of interest because this is a surfactant with reactive counterions. For such type of surfactant, the value of  $m_{\text{HO}^-}$  is equal to  $\beta$ . The dependence of the pseudo-first order rate constant of reaction between  $\text{PP}^{2-}$  and hydroxide ion on the concentration of CTAOH in the presence of 0.02 M NaOH is shown in Figure 3. The reaction practically does not proceed in this system without addition of sodium hydroxide. The increase in surfactant concentration leads to acceleration of the reaction reaching a plateau. Consequently, the dye binding by micelles shifts  $\text{PP}^{2-}$  to a medium with a higher concentration of  $\text{HO}^-$  ions. The value of local concentration of micellar-bound  $\text{HO}^-$  is estimated as  $\beta/V$ , i.e.  $\sim 5.7$  M [5]. Considering this value, it is not clear how to explain in the framework of PIE model that the reaction does not occur in the system without added NaOH and why an increase in the total  $\text{HO}^-$  concentration causes the possibility of the reaction to proceed.



**Figure 3.** Dependence of the pseudofirst order rate constants of reaction between  $\text{PP}^{2-}$  and  $\text{HO}^-$  on the CTAOH concentration at 25 °C, 0.02 M NaOH. Solid line is drawn using values calculated according to Eq. (10).

Treatment by the PIE model is characterized by high values of the determination coefficient only for CTAOH system. Parameters of the PIE model obtained by fitting the data for CTAOH system by Eqs. (9) and (10) are presented in Table 3. The high values of  $K_{\text{pp}^{2-}}^m$  indicate a strong binding of the dye by CTAOH micelles. The values obtained for  $k_m$  are lower, than the value of the rate constant in water. The observed acceleration in the CTAOH system according to the PIE model is a consequence of the excess of the contribution of the change in the  $\text{HO}^-$  concentration, which increases 275-fold, over the change in the rate constant (decreased by 60-fold). The same result was obtained by Bunton et al. for the reaction of malachite green,  $\text{MG}^+$ , with  $\text{HO}^-$  [28], but the PIE model does not give a clear explanation of the reason for the change in the rate constant. As shown in our previous article, the factors influencing the value of the rate constant in cationic micelles are high ionic strength and low polarity. The sign and the magnitude of the salt effect and the polarity effect are determined by the signs of the charge of the reacting ions. Therefore, they are not suitable for explaining the decrease in the rate constants of both reactions:  $\text{MG}^+$  and  $\text{PP}^{2-}$  with  $\text{HO}^-$ .

**Table 3.** Results of the fitting experimental data to Eqs. (10) and (11)<sup>a</sup>

Surfactant	$r^2$	$k_m, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$K_{\text{pp}^{2-}}^m, \text{M}^{-1}$
CTAOH	0.961	$(1.99 \pm 0.04) \times 10^{-4}$	$(3.7 \pm 0.6) \times 10^2$

<sup>a</sup> Standard errors of the parameters are given.  $k_w = (1.20 \pm 0.01) \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  at 25 °C.

Probably, the reason of the decrease in the rate constant of the second order reaction on going from the aqueous phase to the micelle is a difference between the reactivity of the hydroxide ion in the aqueous phase and the Stern layer. As a possible reason, we expect a “diverting” effect of cationic head groups: counterions, including the reactive ones, are closely electrostatically associated with the head groups of micelle. An association constant of this process can allow determining the concentration of  $\text{HO}^-$  ions capable of reacting with the dye. Added NaOH to CTAOH system leads to the com-

pression of the diffuse part of the double electrical layer around the CTAOH micelle and thus the increase in the local  $\text{HO}^-$  concentration. This is a possible reason for the fact that the reaction with PP in the CTAOH system proceeds only on addition of 0.02 M NaOH. This effect, however, is not presumed in the common PIE model.

The dependence of the pseudo-first order rate constants of reaction between  $\text{PP}^{2-}$  and  $\text{HO}^-$  on the concentration of CTAB in the presence of 0.041 M NaOH was treated by Eqs. (10) and (11) using  $K_{\text{Br}^-}^{\text{HO}^-} = 15$  and two unknown parameters  $k_m$  and  $K_{\text{pp}^{2-}}^m$ . The obtained  $r^2$  value is very low ( $r^2 = 0.2$ ), that shows the discrepancy between the experimental points and theoretically calculated by Eqs. (10) and (11).

### Summary

Comparison of Piszkiwicz's and Berezin's models has shown that in the general case the Berezin's model gives a more satisfactory treatment of the experimental data. The high values of partition coefficient of the dye indicate a strong binding of dye with different charge type micelles, which is consistent with the concept of hydrophobicity of phenolphthalein. The values obtained for  $k_m$  are lower, than the value of the rate constant in surfactant-free system. This indicates that binding of the dye by micelles leads to a decrease in the observed rate constant due to the low value of  $k_m$ . Taking into account the fact that molecules containing hydrophilic and hydrophobic groups are located in the surface layer of the micelle, the decrease in the rate constant upon the transfer of reagents from water to the micellar pseudophase is a consequence of a decrease in the polarity of the microenvironment of the reagents accompanying it, according to the Hughes–Ingold rule.

However, a special case is the system of cationic micelles. For CTAB system, the Berezin's model also gives a more satisfactory description of the experimental data than the PIE model. However, the use of the PIE model has shown what its problem is. This model does not take into account the change in the local concentration of  $\text{HO}^-$  ions due to a compression of the double electric layer upon addition of reacting ions to the system, as well as the constant of association of  $\text{HO}^-$  ions with cationic head groups of surfactant. However, the Berezin's model also does not take into account these changes, hence the question of quantitative processing for such systems remains open.

### References

1. Roshchina E.V., Eltsov S.V. Micellar effects in the kinetics of reaction between phenolphthalein and hydroxide ion. (1) The effect of nonionic and anionic surfactants // *Visn. Hark. nac. univ.* 2013. №1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P.119–126. (In Russian)
2. Laguta A.N., Eltsov S.V. Micellar effects in the kinetics of reaction between phenolphthalein and hydroxide ion. (2) The effect of cationic and zwitterionic surfactants // *Visn. Hark. nac. univ.* 2013. №1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P.127–135. (In Russian)
3. Laguta A.N., Eltsov S.V. Micellar and salt effects in kinetics of the reaction between phenolphthalein and hydroxyl ion // *Visn. Hark. nac. univ.* 2014. №1136. Ser. Him. Issue 24 (47). P.19–30. (In Russian)
4. Bunton C. A., Savelli G. Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies. // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1986. Vol. 22. P. 213–309.
5. Romsted L. S. Introduction to Surfactant Self Assembly. // in *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, Wiley. 2012. P. 1–23.
6. Zakharova L., Valeeva F., Zakharov A., Ibragimova, A., Kudryavtseva L., Harlampidi H. J. Micellization and catalytic activity of the cetyltrimethylammonium bromide–Brij 97–water mixed micellar system. // *Coll. Int. Sci.* 2003. Vol. 263. P. 597–605.
7. Martinek K., Yatsimirski A. K., Osipov A.P., Berezin I. V. Micellar effects on kinetics and equilibrium of synthesis and hydrolysis of benzylideneaniline: A general kinetic conception of micellar catalysis. // *Tetrahedron* 1973. Vol. 29. P. 963–969.
8. Cheong M.-Y., Ariffin A., Khan M. N. A Comparative Analysis of Pseudophase Ion-Exchange (PIE) Model and Berezin Pseudophase (BPP) Model: Analysis of Kinetic Data for Ionic Micellar-mediated Semi-ionic Bimolecular Reaction. // *Bull. Korean. Chem. Soc.* 2007. Vol. 7. P. 1135–1140.



9. Garcia-Rio L., Leis J. R., Mejuto J. C., Navarro-Vazquez A., Perez-Juste J., Rodriguez-Dafonte P. Basic Hydrolysis of Crystal Violet in  $\beta$ -Cyclodextrin/Surfactant Mixed Systems. // *Langmuir* 2004. Vol. 20. P. 606–613.
10. Samiey B., Cheng C.-H., Wu J. Effects of Surfactants on the Rate of Chemical Reactions. *J. Chem.* 2014. Vol. 2014. P. 1–14.
11. Piszkiwicz D. Micelle catalyzed reactions are models of enzyme catalyzed reactions which show positive homotropic interactions. // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98. No. 10. P. 3053–3055.
12. Piszkiwicz D. Positive cooperativity in micelle-catalyzed reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. No. 23. P. 1550–1557.
13. Piszkiwicz D. Cooperativity in bimolecular micelle-catalyzed reactions. Inhibition of catalysis by high concentrations of detergent. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. No. 5. P. 7695–7697.
14. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirski A. K. Physicochemical foundations of micellar catalysis. // *Russ. Chem. Rev. (Usp. Khim.)* 1973. Vol. 42. P. 787–802.
15. Mchedlov-Petrosyan N. O., Romanenko A. V., Nikishina L. E. Acid–base equilibria of phenolphthalein in aqueous solutions. // *Zhurn. Anal. Khim.* 1984. Vol. 39. No. 8. P. 1395–1403.
16. Mishchenko K.P., Ravdel A.A. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin.* Leningrad: Khimiya, 1974, 200 p. (In Russian)
17. Berthod A., Garcia-Alvares-Coque C. *Micellar liquid chromatography.* Dekker, N. Y., 2000, 603 p.
18. Sesta B. Physicochemical properties of decyldimethylammonium propanesulfonate and its homologous compounds in aqueous medium. // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93. P. 7677–7680.
19. Mittal K. L., Lindman B. Eds., *Surfactants in Solution,* Plenum: N. Y., 1984, 2.
20. Bunton C.A., Robinson L., Micellar effects upon the reaction of P-nitrophenyl diphenyl phosphate with hydroxide and fluoride ions. // *J. Org. Chem.* 1969. Vol. 4. P. 773–780.
21. Bunton C.A., Moffatt J. R. Ionic competition in micellar reactions: a quantitative treatment. // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. No. 4. P. 538–541.
22. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Yakubovskaya A. G., Grigorovich A. V., Alekseeva V. I., Savvina L. P. A novel probe for determination of electrical surface potential of surfactant micelles: N,N'-di-n-octadecylrhodamine. // *J. Phys. Org. Chem.* 2007. Vol. 20. P. 332–344.
23. Eltsov S. V., Barsova Z. V. Ionization of long-chain fatty acids in micellar solutions of surfactants // *Kharkov University Bull.* 2008, № 820, Chem. Series. Issue 16 (39) P. 292–298 (In Russian).
24. Laguta A.N., Eltsov S.V., Mchedlov-Petrosyan N.O., Kinetics of alkaline fading of methyl violet in micellar solution of surfactants: Comparing Piszkiwicz's, Berezin's, and Pseudophase Ion-exchange models, *Int. J. Chem. Kin.*, in press.
25. Bunton C. A., Gan L.-H., Moffatt J. R., Romsted L. S., Savelli G. Reactions in micelles of cetyltrimethylammonium hydroxide. Test of the pseudophase model for kinetics. // *J. Phys. Org. Chem.* 1981. Vol. 85. P. 4118–4125.
26. Bunton C. A., Mhala M. M., Moffatt J. R. Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactants. // *J. Phys. Org. Chem.* 1989. Vol. 93. P. 854–858.
27. Bunton C. A. Reactions in micelles and similar self-organized aggregates. // in *New Comprehensive Biochemistry.* 1984. Vol. 6. P. 461–504.
28. Bunton C.A., Carrasco N., Huang S.K., Paik C.H., Romsted L.S., Reagent distribution and micellar catalysis of carbocation reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. Vol. 100. P. 5420–5425.

*Поступила до редакції 7 травня 2018 р.*

А. Н. Лагута\*, С. В. Ельцов\*, Н. О. Мчедлов-Петросян\*. Количественный анализ мицеллярных эффектов на константу скорости щелочного гидролиза фенолфталеина.

\* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, площадь Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Приводится количественная обработка кинетических данных по реакции между дианионом фенолфталеина и гидроксид ионом в водных растворах, содержащих переменные концентрации поверхностно-активных веществ различного типа. Были использованы следующие поверхностно-активные вещества: Бридж-35 (неионное), додецилсульфат натрия (анионное), цетилтриметиламмоний бромид (катионное) и 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат (цвиттерионное). Количественная обработка проведена на основе моделей Пишкевича, Березина и Псевдофазной ионообменной (ПИО). Выявлено, что модель Березина более применима для описания влияния неионных, анионных и цвиттерионных мицеллярных систем. Обсуждаются значения соответствующих кинетических параметров. Влияние цетилтриметиламмония гидроксида на реакцию также изучено и количественно описано моделью ПИО. Исследование систем, основанных на катионном поверхностно-активном веществе, показывает ранее неизвестный эффект, названный нами «отвлекающий эффект».

**Ключевые слова:** обесцвечивание фенолфталеина, поверхностно-активное вещество, кинетические мицеллярные эффекты, модель Пишкевича, модель Березина, Псевдофазная ионообменная модель.

А. М. Лагута\*, С. В. Ельцов\*, М. О. Мчедлов-Петросян\*. Кількісний аналіз міцелярних ефектів на константу швидкості лужного гідролізу фенолфталеїну.

\* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Наводиться кількісна обробка кінетичних даних по реакції між діаніоном фенолфталеїну та гідроксид іоном у водних розчинах, що містять змінні концентрації поверхнево-активних речовин різного зарядного типу. Були використані наступні поверхнево-активні речовини: Бридж-35 (неіонна), додецилсульфат натрію (аніонна), цетилтриметиламоній бромід (катионна) і 3-(диметилдодециламоній)-пропансульфонат (цвітеріонна). Кількісна обробка проведена на основі кінетичних моделей Пішкевича, Березіна і псевдофазній іонообмінній. Обговорюються значення відповідних кінетичних параметрів. Виявлено, що модель Березіна більш застосовна для опису впливу міцелярних систем. Отримані високі значення коефіцієнта розподілу барвника вказують на сильне його зв'язування міцелами поверхнево-активних речовин, що узгоджується з концепцією гідрофобності фенолфталеїну. Отримані значення констант швидкості в міцелі нижчі, ніж у системі без доданої поверхнево-активної речовини, що пояснено зменшенням полярності мікрооточення реагентів у відповідності до правила Хьюза–Інгольда. Таким чином, спостережуване гальмування реакції у системах аніонної, неіонної та цвітеріонної поверхнево-активних речовин є наслідком зв'язування фенолфталеїну міцелами та обумовлено зменшенням константи швидкості, що відбувається при цьому.

Вплив цетилтриметиламоній гідроксиду на реакцію також вивчено і кількісно описано за рівнянням Псевдофазної іонообмінної моделі. Спостережуване прискорення в системі цетилтриметиламоній гідроксиду, відповідно отриманим значенням параметрів псевдофазної іонообмінної моделі, обумовлено переважанням впливу збільшення концентрації  $\text{HO}^-$  над зниженням константи швидкості, що відбувається при переході реагентів від водної фази до міцелярної псевдофази. Дослідження систем на основі катионних поверхнево-активних речовин, показало раніше невідомий ефект, названий нами «відволікаючий ефект»: зменшення реактивності гідроксид іонів, внаслідок їх електростатичної взаємодії з катионними головними групами поверхнево-активної речовини.

**Ключові слова:** знебарвлення фенолфталеїну, поверхнево-активна речовина, кінетичні міцелярні ефекти, модель Пішкевича, модель Березіна, Псевдофазна іонообмінна модель.

УДК 544.77.022.532+004.942

## AN MD SIMULATION STUDY OF REICHARDT'S BETAINES IN SURFACTANT MICELLES: UNLIKE ORIENTATION AND SOLVATION OF CATIONIC, ZWITTERIONIC, AND ANIONIC DYE SPECIES WITHIN THE PSEUDOPHASE

V.S. Farafonov<sup>\*a</sup>, A.V. Lebed<sup>\*b</sup>, N.O. Mchedlov-Petrosyan<sup>\*c</sup>

<sup>\*</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Physical Chemistry, 4 Svoboda sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

a. e-mail: [farafonov@karazin.ua](mailto:farafonov@karazin.ua), ORCID: 0000-0003-0785-9582

b. e-mail: [alebed@karazin.ua](mailto:alebed@karazin.ua), ORCID: 0000-0001-5175-816X

c. e-mail: [mchedlov@karazin.ua](mailto:mchedlov@karazin.ua), ORCID: 0000-0001-6853-8411

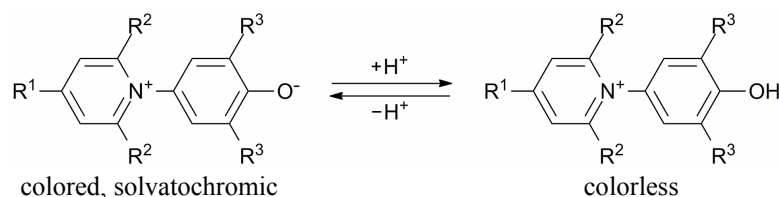
Solvatochromic indicators of the pyridinium *N*-phenolate series, also known as Reichardt's betaines, or Reichardt's dyes, are often used for examining not only pure or mixed solvents, but also various colloidal aggregates, such as surfactant micelles, droplets of microemulsions etc. In order to disclose the locus of these molecular probes within the micellar pseudophase, we recently utilized the molecular dynamics (MD) simulations for the standard dye, i.e. 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-2,6-diphenylphenolate, and three other dyes of this family of higher and lower hydrophobicity. Both zwitterionic (colored) and protonated (cationic, colorless) species were involved into the research, as these compounds are also used as acid-base indicators for micellar systems. In the present paper, we extended this investigation further. MD modeling was applied to another three dyes incorporated in sodium *n*-dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micelles. The following compounds were examined: (i) the most hydrophobic dye, bearing five *tert*-butyl groups, 4-[2,4,6-tri(4-*tert*-butylphenyl)pyridinium-1-yl]-2,6-di(4-*tert*-butylphenyl)phenolate, (ii) a dye with a hydrocarbon loop around the oxygen atom, 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-*n*-(3,5-nonamethylene)phenolate, and (iii) the dye with additional carboxylate group attached to the phenyl group opposite to the phenol, 4-(4-carboxylatophenyl-2,6-diphenylpyridinium-1-yl)-2,6-diphenylphenol. The orientation and solvation of the cations, zwitterions (both colored and colorless), and the anion of the last-mentioned dye in micelles appeared to be dissimilar, depending on the molecular structure and ionization state. The results were compared with those obtained previously for the standard betaine dye. In some cases, the most probable orientation of the dyes in their colorless form was opposite to that of the standard Reichardt's dye, i.e., their OH group is directed towards the center of the micelle.

**Keywords:** solvatochromism, polarity, sodium dodecyl sulfate, cetyltrimethylammonium bromide, localization, orientation, hydration, molecular dynamics simulation.

### Introduction

Solvatochromic indicators of different molecular structure are widely used for examining surfactant micelles and other self-assembled aggregates [1–4]. Pyridinium *N*-phenolates [5], also known as Reichardt's betaine dyes, exhibit a strongly-expressed negative solvatochromism and are repeatedly utilized for the aforesaid purpose, in particular also for evaluating the polarities of micellar pseudophases [6–8].

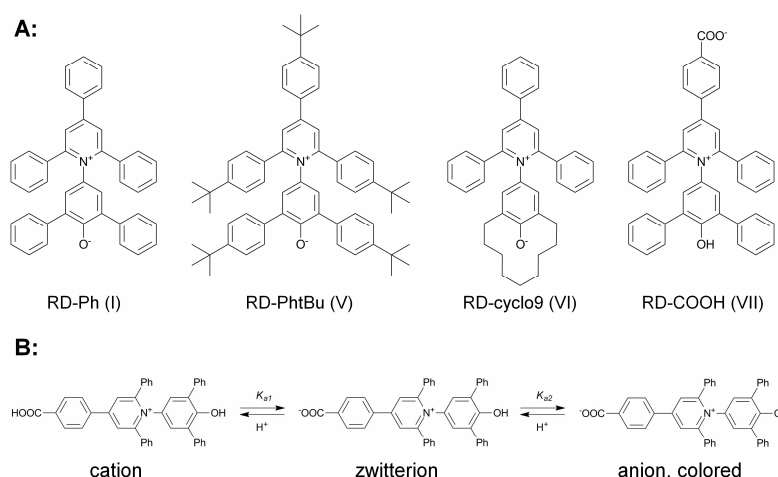
Moreover, these dyes are in fact also acid-base indicators with colored-to-colorless transition (Fig. 1), and can serve for estimating the interfacial electrostatic potential of surfactant micelles [6,8]. In relation to this, the problem of the locus of these dyes within the micellar pseudophase is of key importance. Unfortunately, the abilities of experimental methods, e.g., NMR spectroscopy, for solving this problem are limited. For a more detailed review on the application and instrumental investigation of these dyes, the reader is addressed to ref. [9, 10].



**Figure 1.** Molecular structure of solvatochromic pyridinium *N*-phenolate dyes.

In a set of previous papers, we made an attempt to reveal probable location and, thus, the nature of the microenvironment of several dyes within the micelles of cationic and anionic surfactants via molecular dynamics (MD) modeling [9–11]. Some most widely used pyridinium *N*-phenolates were already involved in the research project, such as the standard betaine dye **I**, 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-2,6-diphenylphenolate ( $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$ ) and three other compounds with different hydrophilicity/hydrophobicity: **II** ( $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ;  $R^3 = H$ ), **III** ( $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ;  $R^3 = Cl$ ), and **IV** [ $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ;  $R^3 = C(CH_3)_3$ ] [9, 10]. Both colored (phenolate) and colorless (phenolic) forms were considered in micelles. The MD simulations allow to state that the dyes with  $R^3 = C_6H_5$  and  $C(CH_3)_3$  are somewhat deeper penetrated into the micelles, as compared to the other two more hydrophilic compounds. However, all species, both colored and colorless (protonated) ones, are situated near the water/micelle interface, with the  $O^-$  or OH groups directed toward the water phase.

In order to reveal the consequences of more substantial structural changes, we decided to extend the MD studies with following betaine dyes, also used for studying micellar solutions of surfactants [12]: **V**, 4-[2,4,6-tri(4-*tert*-butylphenyl)pyridinium-1-yl]-2,6-di(4-*tert*-butylphenyl)phenolate [ $R^1 = R^2 = R^3 = 4-C(CH_3)_3-C_6H_4$ ], **VI**, 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-*n*-(3,5-nonamethylene)phenolate ( $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = -(CH_2)_9-$ ), and **VII**, 4-(4-carboxylatophenyl-2,6-diphenylpyridinium-1-yl)-2,6-diphenylphenol ( $R^1 = 4-OOC-C_6H_4$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ ). The molecular structures are given in Fig. 2A. For convenience, they will be denoted as RD-PhtBu, RD-cyclo9, and RD-COOH, respectively, while the standard dye will be called RD-Ph for notation consistency. All dyes were simulated in both zwitterionic and cationic (protonated) forms. Due to the presence of the second acidic group, RD-COOH can exist in third, fully deprotonated anionic form, Fig. 2B. Thus, it was simulated in all three forms. Importantly, for this dye, it is the anionic form that is colored and solvatochromic because only this form possesses a negatively charged deprotonated phenolate group.



**Figure 2. A:** The standard betaine dye (**I**) and three related dyes studied in the present work: highly hydrophobic (**V**); with a hydrocarbon loop (**VI**); with an additional ionic group (**VII**). **B:** Protolytic equilibria of RD-COOH.

### Simulation methodology

The simulations were carried out at standard conditions with the use of Berendsen thermostat and barostat. The 3D periodic boundary conditions were imposed. Time step equaled 2 fs for cells with SDS and 1.6 fs for that with CTAB. It appeared necessary to reduce the time step for the long-chain surfactant because the value of 2 fs lead to accumulation of constraints errors and simulation crash. Electrostatic interactions were computed with the PME method, while van der Waals interactions were cut-off at 1 nm.

The initial configurations are micelles of 60 SDS monomers or 80 CTAB monomers with a solubilized dye molecule inside. These numbers correspond to the aggregation numbers for these surfactants [13,14]. For each system, three different initial configurations were prepared, and for each of them, a 50 ns simulation was performed. The first 10 ns of the trajectories were treated as equilibration and thus omitted. GROMACS 5.0 software [15] was employed. The preparation of initial cells involved several stages and is in detail described in our previous papers [9,10].

The potential models for the dyes were built in the same way as the model for the standard dye [9,10]. For deriving the atomic point charges, we followed the standard OPLS-AA methodology. It consists of quantum-chemical computation of the electrostatic potential around the molecule of interest on the Hartree-Fock level of theory in 6-31G(d) basis set in vacuum and the following fitting of it with a set of point charges via CHELPG algorithm [16]. The RED Server was employed in order to facilitate the process: this web-service automatically performs both steps for a given molecule, providing the final point charges to the user [17].

For the surfactants, the OPLS-AA models developed by us were taken [18,19], while for water, the SPC model was used.

## Results and discussion

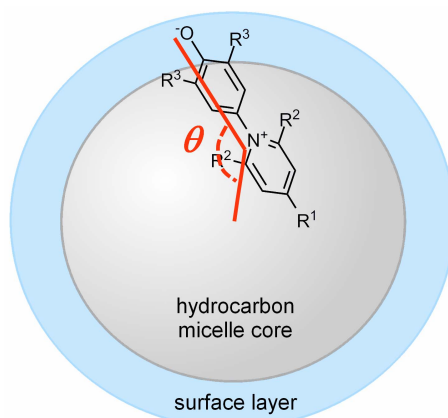
For each system, the state of the dye molecule in the micelle was comprehensively characterized. The localization of the molecule was described by means of distribution functions of the distance (DFDs) between micelle center of mass (COM) and the O and N atoms of the dye molecule. In order to indicate the location of the surface layer, DFDs between micelle COM and surfactant head groups S or N atoms were plotted as well. The graphs are shown in the Appendix, Fig. A1.

For zwitterionic forms of the RD-cyclo9 and RD-PhtBu dyes, the N peak is located behind the O one that corresponds to the inclined orientation of the molecule, having the pyridinium part immersed into the micelle deeper than the phenolate part. This resembles the locus of the standard dye. For cationic forms, peaks almost coincide or, in the case of RD-PhtBu, the opposite order of peaks is observed.

The behavior of RD-COOH is quite different. Its colorless zwitterionic form is inclined having the OH group immersed into micelle, while in both charged forms, the peaks either coincide or the O atom is somewhat advanced toward the bulk (aqueous) phase.

RD-PhtBu is immersed into micelles notably ( $>0.3$  nm) deeper than the other dyes, which proves the increased hydrophobicity of this dye.

The orientation of the dye molecules was described in terms of the distribution of the angle  $\theta$  that is formed by three points:  $\angle$  (micelle COM, dye N atom, dye O atom), Fig. 3. Values more than  $90^\circ$  indicate that the molecule is inclined with the O atom pushed toward the volume phase, while values less than  $90^\circ$  show deeper immersion of this atom into the micelle compared to the N atom. The latter orientation will be further called ‘inverted’.

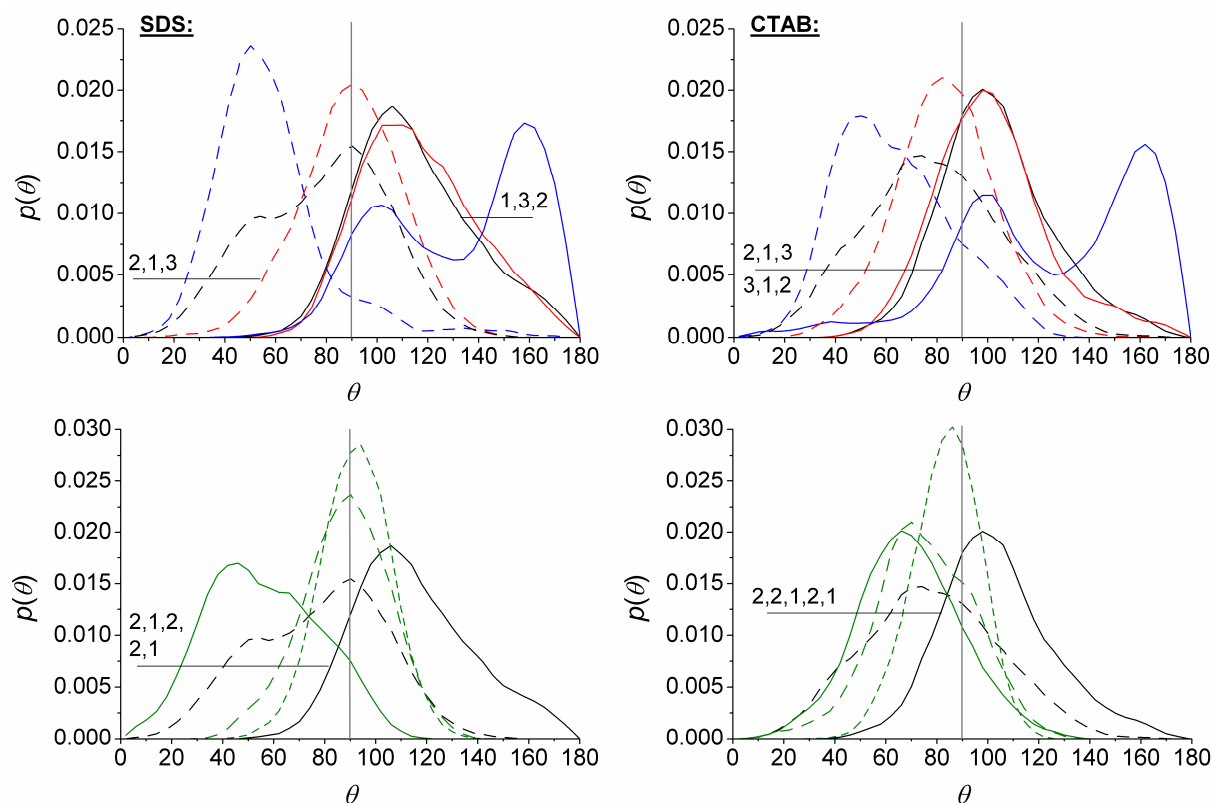


**Figure 3.** Definition of the angle  $\theta$  that characterizes the inclination of the dye molecules.

The distribution functions of  $\theta$ , pertinent to each system, are shown in Fig. 4. The colored zwitterionic form of RD-cyclo9 is oriented exactly in the same way as that of the standard dye, RD-Ph. However, this does not mean identical orientation of their protonated forms: for the former dye, the ‘inverted’ orientation is not observed, in contrast to the latter dye. The reason is likely that the two phenyl rings make the phenolate part more hydrophobic than the  $(\text{CH}_2)_9$  chain makes. The picture with RD-PhtBu is more complicated. The zwitterionic form can reside in the same orientation as the RD-Ph and RD-cyclo9. However, it has a second orientation that is more populated than the abovementioned one: the molecule is aligned along the micelle radius with the O atom directed toward the volume

phase. Further, after protonation, the molecule inverts its orientation and relocates the phenolate part from the surface to micelle interior.

For RD-COOH, the following picture is found. For all forms, the orientation parallel to the micelle surface is pertinent. However, when the phenolate group is protonated, it starts to bury into the micelle core that leads to inclination of the molecule. In the limiting case, the molecule is oriented roughly along the micelle radius with the carboxyl group advanced toward the volume phase and the neutral OH group immersed into the micelle; this orientation is more probable for the zwitterionic form.

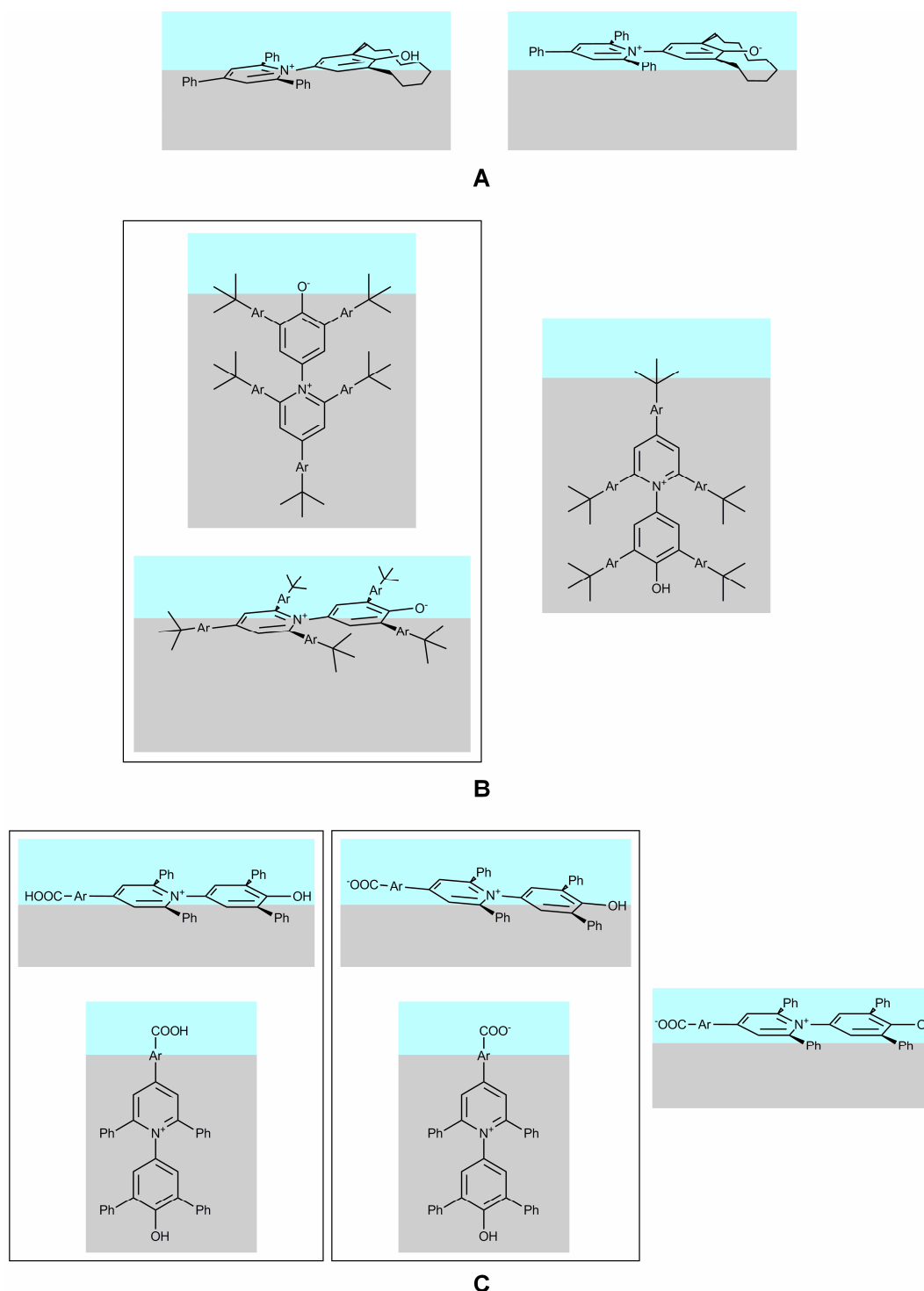


**Figure 4.** Distribution functions of  $\theta$ . Top row: 1 — RD-Ph, 2 — RD-cyclo9, 3 — RD-PhtBu; bottom row: 1 — RD-Ph, 2 — RD-COOH. Solid curves are for zwitterionic forms, dashed curves are for cationic ones, short-dashed curves are for the anionic one. Left: SDS micelles, right: CTAB micelles. The data for RD-Ph are from ref. [9].

The listed information is collected and depicted in Fig. 5. Summarizing, some tendencies about the orientation of Reichardt dyes molecules can be derived from the presented data and the data on previously studied dyes:

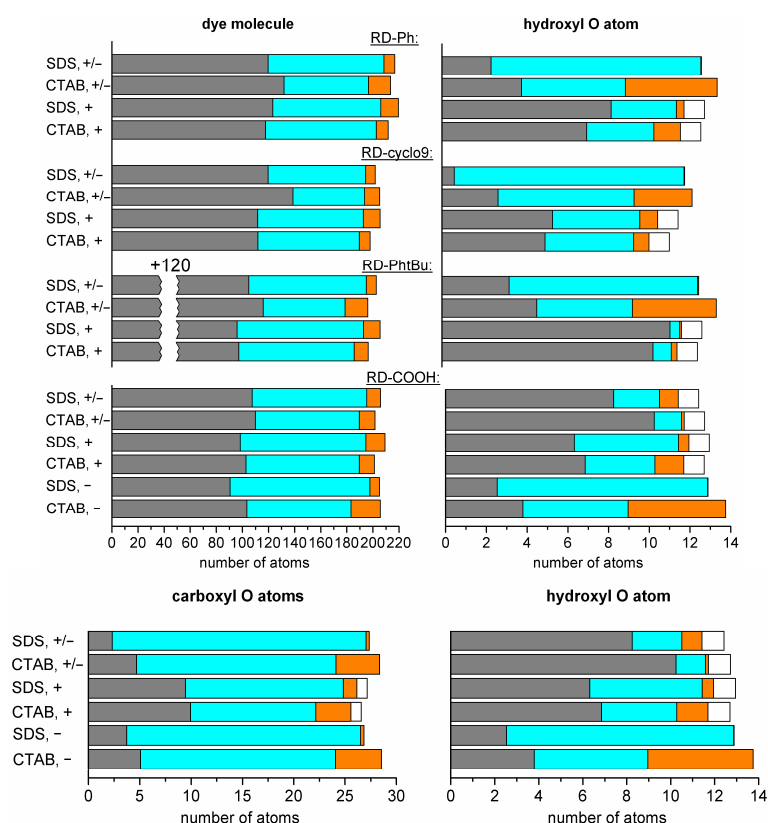
1. An ionized carboxylate or phenolate group always stays on the micelle surface in contact with water molecules. This is easily explained by presence of high-energy ion-water interactions in this case;
2. A neutral phenolic group in most cases also stays on the micelle surface. However, it can be made immersed into the hydrocarbon core by placing large outstretched hydrophobic substituents in *ortho*- position to it or by attaching a carboxyl group to the opposite side of the molecule. The reason likely is that the carboxylic group interacts with water stronger than the phenolic one, thus the former 'wins' the competition for contact with water molecules;
3. The hydrophobic part of the molecule, which does not contain ionized groups except pyridinium ring, can be oriented differently (lay on the micelle surface or stay perpendicular to it) and samples these orientations in turn. This is somewhat counterintuitive, because a large hydrophobic moiety is expected to immerse into the micelle interior. The explanation is that the total hydrophobic surface area of the micelle+dye complex is similar in both cases, and covering dye molecule from water in the micelle will simultaneously reveal to water an equal area of the hydrophobic micelle core.

The final point is an inspection of the local environment of the dye molecule or, in other words, its microenvironment. For this sake, the previously described approach was employed [9-11]. The atoms located in 0.4 nm vicinity of either whole dye molecule or its chosen atom were distributed into 3 categories, namely, micelle hydrocarbon core, surfactant headgroups, and water; the average number of atoms in each category was computed. The proportion between the amounts of these atoms provides general information about the medium the dye molecule is located in. The obtained numbers are depicted in Fig. 6.



**Figure 5.** Observed preferential orientations of Reichardt's dyes relative to the micelle surface. **A:** RD-cyclo9; **B:** RD-PhtBu; **C:** RD-COOH. Gray zones depict the micelle cores and blue zones depict the Stern layer. In the bottom row, the anion is colored, whereas in all other cases, the zwitterions are colored and solvatochromic. For some structures, two highly populated orientations are observed and shown.





**Figure 6.** Average numbers of atoms of three categories in the microenvironment of the whole dye molecule and its O atoms. The sections of bars correspond to (left to right): the micelle core atoms (gray), the water atoms (cyan), the headgroup atoms (orange), the covalently bonded H atom (white). The microenvironment of the RD-COOH hydroxyl O atom is shown twice for convenience. The data for RD-Ph are from ref. [9].

Considering the whole molecule, the microenvironment of RD-cyclo9 is similar to that of RD-Ph in all cases. The same is true for RD-PhtBu, except the largely increased amount of hydrocarbon around the molecule that can be attributed to its relatively big size. The oxygen atom of RD-cyclo9 is in all cases better hydrated as compared to RD-Ph. However, the situation is somewhat surprising for RD-PhtBu. In its zwitterionic form, the O atom resides in roughly the same medium as that of RD-Ph, but the protonation leads to complete isolation of water. It can be explained with the fact that the ‘inverted’ orientation became populated. The negligible water content corresponds to short moments when some exposure to water takes place.

The microenvironment of the whole RD-COOH molecule remains almost constant upon change of the protonation state or the surfactant. Quantitatively, its composition is close to that of the RD-Ph zwitterion in SDS micelles. The carboxylic group is well hydrated in all cases, but protonation heavily decreases its hydration. The hydroxyl group is strongly hydrated only in the anionic form when it is dissociated. In other cases, it is forced to immerse into the micelle core because the carboxylic group, which is located on the opposite side of the molecule, has a tendency to be situated on the micelle surface. This tendency is stronger for the ionized  $\text{COO}^-$  group, thus in this case the OH group becomes almost completely screened from water.

### Conclusions

MD simulations of three solvatochromic Reichardt's dyes in micelles of ionic surfactants, namely, sodium *n*-dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide, were performed. The results show that structural changes actually are able to drastically affect the locus of the dye molecule. The states of RD-cyclo9 and RD-Ph are similar in micelles of both kinds, with hydroxyl group of the former being a little better hydrated.

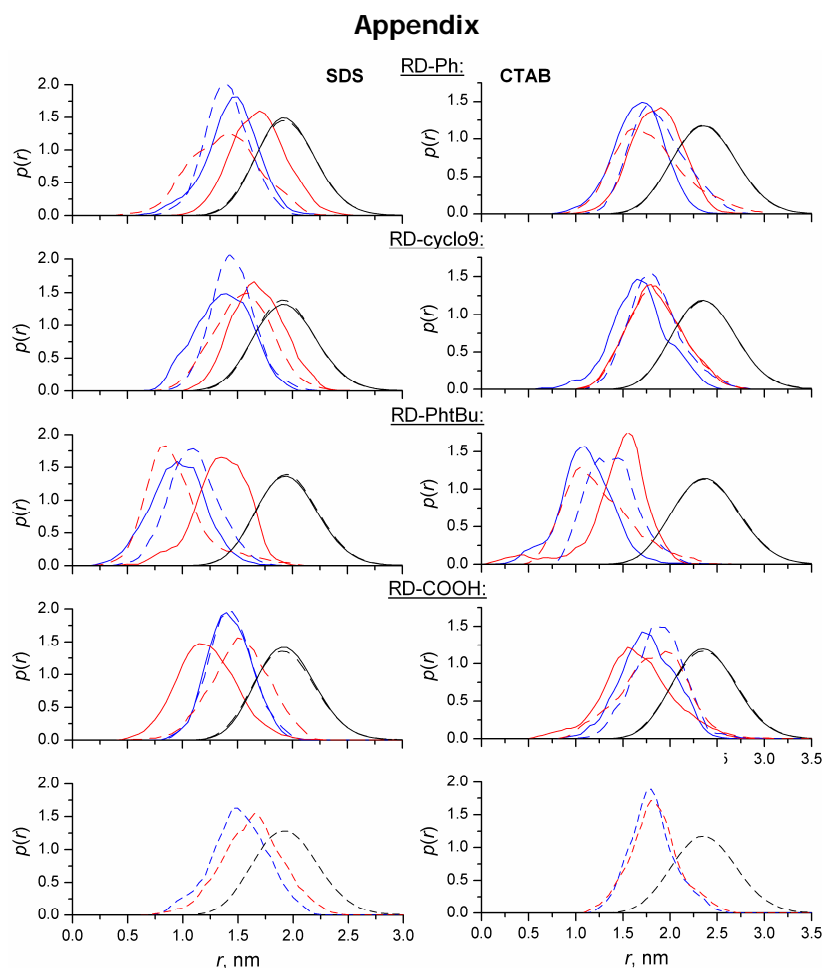
The state of the zwitterionic form of RD-PhtBu is also similar to that of RD-Ph, but for the latter the orientation along the micelle radius is highly typical besides the orientation parallel to the micelle



surface. Oppositely, in the cationic form of RD-PhtBu, the phenolate part is immersed into the micelle core and completely screened from water.

RD-COOH in all forms can be situated parallel to the micelle surface, but in the cationic and zwitterionic forms, the molecule stays roughly parallel to the micelle radius with the OH group immersed into the micelle and having negligible contact with water.

These observations should be taken into account when using the dyes of this family for examining of surfactant micelles and related colloidal species.



**Figure A1.** Distribution functions of distances micelle COM – N, micelle COM – O, micelle COM – surfactant S (N) for three betaine dyes in SDS (left) and CTAB (right) micelles. Solid curves are for the zwitterionic forms, dashed curves are for the cationic ones. The short-dashed curves in the bottom row are for the anionic form of RD-COOH. The data for RD-Ph are from ref. [9].

### Acknowledgements

The authors express their gratitude to Professor Christian Reichardt (Philipps University, Marburg/Germany) for many fruitful discussions of the properties of pyridinium *N*-phenolate dyes. Also, the authors are grateful to the Ministry of Education and Science of Ukraine for the financial support of this study via grant number 0116U000834, and to Dr. Dmitry Nerukh (Aston University, Birmingham/UK) for the provided computational power.

### References

1. Nakagaki M. Physical Chemistry of Membranes (Russian transl.). Mir: Moscow, 1991.
2. Kedia N., Sarkar A., Purkayastha P., Bagchi S. An electronic spectroscopic study of micellisation of surfactants and solvation of homomicelles formed by cationic or anionic surfactants us-

- ing a solvatochromic electron donor acceptor dye. // *Spectrochim. Acta, Part A*. 2014. Vol.131. P.398–406.
3. Maity A., Ghosh P., Das T., Dash J., Purkayastha P. Interaction of a new surface sensitive probe compound with anionic surfactants of varying hydrophobic chain length. // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol.364, No.2. P.395–399.
  4. Abdel-Kadew M. H., Hamzah R. Y., Abdel-Halim S. T. Spectroscopic Characteristics of an Amphiphilic Merocyanine Dye: A Probe of Polarity in Micelles. // *Colloids Surf.* 1988. Vol.34, No.2. P.133-142.
  5. Reichardt C., Welton T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
  6. Drummond C.J., Grieser F., Healy T. W. A single spectroscopic probe for the determination of both the interfacial solvent properties and electrostatic surface potential of model lipid membranes. // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1986. Vol.81. P.95–106.
  7. Mchedlov-Petrossyan N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: differentiating influence of the pseudophase and salt effects. // *Pure Appl. Chem.* 2008. Vol.80, No.7. P.1459–1510.
  8. Machado V. G., Stock R. I., Reichardt C. Pyridinium N-phenolate betaine dyes. // *Chem. Rev.* 2014. Vol.114, No.20. P.10429–10475.
  9. Farafonov V. S., Lebed A. V., Mchedlov-Petrossyan N. O. Character of localization and microenvironment of the solvatochromic Reichardt's betaine dye in SDS and CTAB micelles: MD simulation study. // *Langmuir* 2017. Vol.33, No.33. P.8342–8352.
  10. Farafonov V. S., Lebed A. V., Mchedlov-Petrossyan N. O. Solvatochromic betaine dyes of different hydrophobicity in ionic surfactant micelles: Molecular dynamics modeling of location character. // *Colloids. Surf. A* 2018. Vol.538. P.583–592.
  11. Farafonov V.S., Lebed A.V., Mchedlov-Petrossyan N.O. Solvatochromic Reichardt's dye in micelles of sodium cetyl sulfate: MD modeling of location character and hydration. // *Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser.* 2017. Vol.28, No.51. P.5–11.
  12. Mchedlov-Petrossyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kornienko A. A., Karyakina E. L., Reichardt C. Counterion-Induced Transformations of Cationic Surfactant Micelles Studied by using the Displacing Effect of Solvatochromic Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes // *Langmuir* 2005. Vol.21, No.16. P.7090–7096.
  13. Grieser F., Drummond C. J. The Physicochemical Properties of Self-Assembled Surfactant Aggregates As Determined by Some Molecular Spectroscopic Probe Techniques. // *J. Phys. Chem.* 1988. Vol.92. P.5580–5593.
  14. Pisárčik M., Devínsky A., Pupák A. Determination of Micelle Aggregation Numbers of Alkyltrimethylammonium Bromide and Sodium Dodecyl Sulfate Surfactants Using Time-Resolved Fluorescence Quenching. // *Open Chem.* 2015. Vol.13, No.1. P.922–931.
  15. Abraham M. J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J. C., Hess B., Lindahl E. GROMACS: High Performance Molecular Simulations Through Multi-Level Parallelism from Laptops to Supercomputers. *SoftwareX* 2015, 1–2, 19–25.
  16. Breneman C. M., Wiberg K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. // *J. Comp. Chem.* 1990. Vol.11, No.3. P.361–373.
  17. Vanquelef E., Simon S., Marquant G., Garcia E., Klimerak G., Delepine J. C., Cieplak P., Dupradeau F.-Y. R.E.D. Server: a web service for deriving RESP and ESP charges and building force field libraries for new molecules and molecular fragments. // *Nucleic Acids Res.* 2011. Vol.39. P.511–517.
  18. Farafonov V. S., Lebed A. V. Developing and validating a set of all-atom potential models for sodium dodecyl sulfate. // *J. Chem. Theory Comput.* 2017. Vol.13, No.6. P.2742–2750
  19. Farafonov V. S., Lebed A. V. Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles. // *Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser.* 2016. Vol.27, No.50. P.25–30.

*Поступила до редакції 15 травня 2018 р.*

В.С. Фарафонов\*, А.В. Лебедь\*, Н.О. Мчедлов-Петросян\*. МД моделирование бетаинов Райхардта в мицеллах ПАВ: Различная ориентация и сольватация катионных, цвиттер-ионных и анионных форм красителей в псевдофазе.

\* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, площадь Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Сольватохромные индикаторы ряда пиридиний *N*-фенолятов, также известные как бетаины Райхардта или красители Райхардта, часто используются для изучения не только чистых или смешанных растворов, но также и разнообразных коллоидных агрегатов, таких как мицеллы поверхностно-активных веществ, капли микроэмульсий и др. Чтобы выявить локализацию этих молекулярных зондов в мицеллярной псевдофазе, мы недавно использовали молекулярно-динамическое (МД) моделирование для стандартного красителя, 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дифенилфенолята и трех других красителей этого семейства с более высокой и низкой гидрофобностью. В исследовании были рассмотрены как цвиттер-ионные (окрашенные), так и протонированные (катионные, бесцветные) формы, поскольку эти соединения также используются в качестве кислотно-основных индикаторов для мицеллярных систем. В настоящей работе мы продолжили это исследование. МД моделирование было применено для еще трех красителей в мицеллах *n*-додецилсульфата натрия и цетилтриметиламмоний бромида. Были исследованы следующие соединения: (i) самый гидрофобный краситель с пятью трет-бутильными группами, 4-[2,4,6-три(4-трет-бутилфенил)пиридиний-1-ил]-2,6-ди(4-трет-бутилфенил) фенолят, (ii) краситель с углеводородной петлей вокруг атома кислорода, 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-*n*- (3,5-нонаметил)фенолят и (iii) краситель с дополнительной карбоксильной группой, присоединенной к бензольному кольцу, противоположному феноляту, 4-(4-карбоксилатфенил-2,6-дифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дифенилфенол. Ориентация и сольватация катионов, цвиттер-ионов (как окрашенных, так и бесцветных) и аниона последнего красителя в мицеллах оказались многообразными, в зависимости от структуры молекул и состояния ионизации. Результаты сравнивались с результатами, полученными ранее для стандартного индикатора. В некоторых случаях наиболее вероятная ориентация красителей в их бесцветной форме противоположна по сравнению со стандартным индикатором Райхардта, т.е. их ОН-группа направлена к центру мицеллы.

**Ключевые слова:** сольватохромизм, полярность, додецилсульфат натрия, бромид цетилтриметиламмония, локализация, ориентация, гидратация, молекулярно-динамическое моделирование.

В.С. Фарафонов\*, О.В. Лебідь\*, М.О. Мчедлов-Петросян\*. МД моделювання бетаїнів Райхардта у мицеллах ПАВ: Відмінна орієнтація і сольватація катіонних, цвітер-іонних і аніонних форм барвників у псевдофазі.

\* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Сольватохромні індикатори ряду піридиній *N*-фенолятів, також відомі як бетаїни Райхардта або барвники Райхардта, часто застосовуються для дослідження не тільки чистих або змішаних розчинників, але також і різноманітних колоїдних агрегатів, таких як міцели поверхнево-активних речовин, краплі мікроемulsій тощо. Щоб виявити локалізацію цих молекулярних зондів у мицеллярній псевдофазі, ми нещодавно застосували метод молекулярно-динамічного моделювання для стандартного барвника, 4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл)-2,6-дифенілфеноляту та трьох інших барвників цього сімейства з більшою та меншою гідрофобністю. У дослідженні розглянуті як забарвлені, так і протоновані (катіонні, безбарвні) форми, оскільки ці сполуки також використовуються як кислотно-основні індикатори для мицеллярних систем. У даній роботі ми продовжили це дослідження. МД моделювання застосоване для ще трьох барвників у мицелах *n*-додецилсульфату натрію і цетилтриметиламоній броміду. Досліджені наступні сполуки: (i) найбільш гідрофобний барвник, що містить п'ять трет-бутильних груп, 4-[2,4,6-три(4-трет-бутилфеніл)піридиній-1-іл]-2,6-ди(4-трет-бутилфеніл) фенолят, (ii) барвник із вуглеводневою петлею навколо атома Оксигену, 4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл)-*n*-(3,5-нонаметил) фенолят та (iii) барвник із додатковою карбоксильною групою, приєднаною до бензенового кільця навпроти феноляту, 4-(4-карбоксилатфеніл-2,6-дифенілпіридиній-1-іл)-2,6-дифенілфенол. Орієнтація і сольватація катіонів, цвітер-іонів (як забарвлених, так і безбарвних) та аніону останнього барвника в мицелах виявилися різноманітними залежно від молекулярної структури та стану іонізації. Результати порівнювалися з результатами, отриманими раніше для стандартного барвника. У деяких випадках найбільш вірогідна орієнтація барвників у їхніх безбарвних формах протилежна до стандартного барвника Райхардта, тобто їх ОН-група спрямована до центру міцели.

**Ключові слова:** сольватохромизм, полярність, додецилсульфат натрію, бромід цетилтриметиламонію, локалізація, орієнтація, гидратация, молекулярно-динамічне моделювання.

УДК 517.518.85+519.653+519.654+539.192

**ON ACCURATE HIGH-ORDER NUMERICAL DERIVATIVES COMPUTATIONS FOR QUANTUM CHEMISTRY PURPOSES****Anton B. Zakharov<sup>\*,a</sup> and Vladimir V. Ivanov<sup>\*,b</sup>**

\* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Materials Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

a. e-mail: [abzakharov@karazin.ua](mailto:abzakharov@karazin.ua), ORCID: 0000-0002-9120-8469

b. e-mail: [vivanov@karazin.ua](mailto:vivanov@karazin.ua), ORCID: 0000-0003-2297-9048

Various molecular parameters in quantum chemistry could be computed as derivatives of energy over different arguments. Unfortunately, it is quite complicated to obtain analytical expression for characteristics that are of interest in the framework of methods that account electron correlation. Especially it relates to the coupled cluster (CC) theory. In such cases, numerical differentiation comes to rescue. This approach, like any other numerical method has empirical parameters and restrictions that require investigation. Current work is called to clarify the details of Finite-Field method usage for high-order derivatives calculation in CC approaches. General approach to the parameter choice and corresponding recommendations about numerical steadiness verification are proposed. As an example of Finite-Field approach implementation characterization of optical properties of fullerene passing process through the aperture of carbon nanotorus is given.

**Keywords:** energy derivatives, numerical differentiation, finite-field method, coupled cluster theory, hyperpolarizability, DIIS.

**Introduction**

The bases of Finite-Field method (FF) as an approach for calculations of different molecular parameters (*e.g.* electro-optical properties, shielding constants, *etc.*) were founded in the end of 1960<sup>th</sup> [1]. Initially FF was used for calculation of polarizabilities of atoms and diatomic molecules for first and second period elements. Its use was restricted by employing the Hartree-Fock method (HF) as a quantum-chemistry approach for in-field system energy calculation. Since then FF is one of the most simple and wide-used methods for energy numerical derivatives computation.

Application of FF for post-HF approximations started at the end of 1970<sup>th</sup> with appearance of more powerful computation systems. In the first works [2–7] about polarizabilities investigations the configuration interaction (CI) approach was employed. First calculations for di- and triatomic molecules revealed that HF results are in significant divergence with those obtained in more accurate methods. Moreover, the most important circumstance is not only quantitative but qualitative differences. As the result of carried investigations the importance of electron correlation (EC) account became evident.

As computational practice shows [8], account of the EC effects plays essentially important role for  $\pi$ -conjugated systems (especially when high-order susceptibilities are of interest). Usually employed density functional theory (DFT) [9] and second-order many-body perturbation theory (MBPT2) [10] roughly account these effects and for the series of systems are unable to estimate the whole set of desired properties with proper accuracy [8].

It is worth noting that articles devoted to computation of electrical and optical characteristics with FF approach (except several [11]) contain brief information about technical side of the procedure and reliability of presented results. Current work is called to clarify the details of FF implementation and numerical steadiness of proposed derivatives over electric field computation algorithm. As a demonstration the authors' computational complex is employed. Implemented approach uses the PPP (Pariser-Parr-Pople) parameterization for  $\pi$ -electron variant of coupled clusters (CC) singles and doubles (CCSD) method with covalently unbonded ethylene molecules as reference state (cue-CCSD). [12–14]

**Derivatives over the electric field strength**

Variety of magnitudes in the framework of quantum chemistry could be computed as energy derivatives over corresponding argument. One of the most comprehensive examples is calculation of

parameters of system response on external electric field. The change of molecular energy  $E(\vec{F})$  due to the action of falling light with significantly large wave-length is described by Buckingham [15] expansion:

$$E(\vec{F}) = E_0 - \frac{1}{1!} \mu_r F_r - \frac{1}{2!} \alpha_{rs} F_r F_s - \frac{1}{3!} \beta_{rst} F_r F_s F_t - \frac{1}{4!} \gamma_{rstu} F_r F_s F_t F_u - \dots, \quad (1)$$

where  $\mu_r$ ,  $\alpha_{rs}$ ,  $\beta_{rst}$  and  $\gamma_{rstu}$  are the components of dipole moment, polarizability, first and second hyperpolarizabilities respectively. Indices  $\{r, s, t, u\}$  correspond to axes of Cartesian coordinate system  $\{x, y, z\}$ . Thus, coefficients  $(\mu_r, \alpha_{rs}, \beta_{rst}, \gamma_{rstu})$  in equation (1) can be computed as a certain order derivatives of  $E(\vec{F})$  over the force of applied field  $F$ :

$$\mu_r = \left. \frac{\partial E(F)}{\partial F_r} \right|_{F=0}, \quad \alpha_{rs} = \left. \frac{\partial^2 E(F)}{\partial F_r \partial F_s} \right|_{F=0}, \quad \beta_{rst} = \left. \frac{\partial^3 E(F)}{\partial F_r \partial F_s \partial F_t} \right|_{F=0}, \quad \gamma_{rstu} = \left. \frac{\partial^4 E(F)}{\partial F_r \partial F_s \partial F_t \partial F_u} \right|_{F=0}. \quad (2)$$

By the analogy with given equations, Brédas et. al. [16,17] proposed an approach that allows to calculate separately every atom contribution to the value of (hyper)polarizabilities. Such method is called Real-Space FF method. Given methodology employs the expansions of dipole moment and charges on atoms in the series by the powers of applied field:

$$\mu_r = \mu_r^0 + \alpha_{rs} F_s + \beta_{rst} F_s F_t + \gamma_{rstu} F_s F_t F_u + \dots \quad (3)$$

$$q_i = q_i^{(0)} + q_{i,r}^{(\alpha)} F_r + q_{i,rs}^{(\beta)} F_r F_s + q_{i,rst}^{(\gamma)} F_r F_s F_t + \dots, \quad (4)$$

where for  $i^{\text{th}}$  atom:  $q_i^{(0)}$  – charge in zero field,  $q_{i,r}^{(\alpha)}$ ,  $q_{i,rs}^{(\beta)}$  and  $q_{i,rst}^{(\gamma)}$  – so-called “hypercharges” that correspond to certain power of  $F_r$ . Comparing the equations (3) and (4), it is easy to obtain expression for e.g.  $x$  component of second hyperpolarizability:

$$\gamma_{xxx} = \frac{\partial^3 \mu_x}{\partial F_x^3} = \frac{\partial \left( \sum_i q_i x_i \right)}{\partial F_x^3} = \sum_i x_i \frac{\partial^3 q_i}{\partial F_x^3} = \sum_i x_i q_{i,xxx}^{(\gamma)}. \quad (5)$$

It is also worth noting that the elements of reduced density matrix (RDM1) could be computed as energy derivatives [14,18]. It follows from general expression for system energy:

$$E = \sum \rho_{\mu\nu} h_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \langle \rho(12) g(12) \rangle \quad (6)$$

thus for atom orbitals (AOs)  $\mu$  and  $\nu$  correspondingly:

$$\rho_{\mu\nu} = \frac{1}{2 - \delta_{\mu\nu}} \frac{\partial E}{\partial h_{\mu\nu}}, \quad (7)$$

where  $h_{\mu\nu}$  is matrix element of core Hamiltonian,  $\delta_{\mu\nu}$  – Kronecker delta. Multiplier  $1/(2 - \delta_{\mu\nu})$  presents due to off-diagonal elements contribute twice ( $\rho_{\mu\nu} = \rho_{\nu\mu}$ ) to the system energy. Foregoing scheme is very attractive in  $\pi$ -electron approximation because every atom provides only one AO ( $p_z$ -orbital). Also it should be emphasized that in CCSD method the regular linear response theory lead to nonsymmetrical RDM1 matrix ( $\rho_{\mu\nu} \neq \rho_{\nu\mu}$  [19,20]). Hence the numerical differentiation (7) is a simple yet physically correct alternative.

### Finite Field method

At the present section we provide the details of high-order numerical derivatives computation on the example of (hyper)polarizability calculations. For desired parameters FF method implies following amendment of the unperturbed Hamiltonian  $H(0)$ :

$$H_{i,j,k} = H(0) + \xi (i\hat{X} + j\hat{Y} + k\hat{Z}), \quad (8)$$

where  $\hat{X}$ ,  $\hat{Y}$  and  $\hat{Z}$  – corresponding dipole moment operators;  $\xi$  – numerical constant that defines the step of field strength alternation; integers  $i, j, k = \dots \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$  form 3D point grid, where system energy  $E_{ijk}^{(xyz)}$  will be calculated. In zero-differential overlap approximation, matrices that represent dipole moment operators are diagonal and contain Cartesian coordinates of atoms.

The points in the 3D grid where system energy to be calculated are defined by the set of desired components and by the symmetry of the molecule under investigation. For example, computation of

geometrical invariant of second hyperpolarizability requires calculation of six derivatives of fourth order (among them three cross-components):

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xyxy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})). \quad (9)$$

It means that  $3(N_p^2 - 2N_p + 1) + 3(N_p - 1) + 1$  points of energy required, where the first summand corresponds to three planes:  $E(i, j, 0); E(i, 0, j); E(0, i, j)$ :  $i, j \in [-N_p, -1] \cup [1, N_p]$ , second summand corresponds to three axes:  $E(i, 0, 0); E(0, i, 0); E(0, 0, i)$ :  $i \in [-N_p, -1] \cup [1, N_p]$  and the last one is zero-field energy. These amount could also be reduced for high symmetric systems. One of the possible approaches for construction of necessary grid is based on calculation of Euclidian distance matrix with atoms and grid points coordinates. Resulting matrix will have following structure (where  $M$  – block of molecule atoms and  $G$  – block of grid points):

$$D = \begin{pmatrix} MM & MG \\ GM & GG \end{pmatrix}. \quad (10)$$

It is known [21] that eigenvector of Euclidian distance matrix that correspond to the biggest absolute eigenvalue contains information about point equivalence. Therefore, analyzing  $G$  eigenvector block it is possible to eliminate equal by symmetry grid points.

To obtain numerical energy derivatives there are at least two common approaches: numerical differentiation of Lagrange polynomials (LP) and least squares method (LSM).

For LP interpolating dependence of system energy on the force of applied electrostatic field  $F$  is given by the following expression:

$$E(F) = \sum_{i=0}^{N_p} E(i\xi) \cdot \left( \prod_{r=0, r \neq i}^{N_p} \frac{F - i\xi}{i\xi - r\xi} \right), \quad (11)$$

where  $N_p$  – number of points in the interpolating polynomial. Differentiation of function (11) in the point  $F = 0$  gives desired molecular parameters. For example,  $x$  components of polarizability  $\alpha_{xx}$  and second hyperpolarizability  $\gamma_{xxxx}$  in case  $N_p = 5 (\pm 2, \pm 1, 0)$  are represented with the following expressions:

$$\alpha_{xx} = \frac{[E_x(-2\xi) - 16E_x(-\xi) + 30E(0) - 16E_x(\xi) + E_x(2\xi)]}{12\xi^2}, \quad (12)$$

$$\gamma_{xxxx} = \frac{[-E_x(-2\xi) + 4E_x(-\xi) - 6E(0) + 4E_x(\xi) - E_x(2\xi)]}{\xi^4}, \quad (13)$$

where  $E_x(i\xi)$  – system energy in the field applied along  $x$  axis with force  $i\xi$ .

In case of LSM, the problem is reduced to the solution of overdetermined (in general case) linear system of algebraic equations, that characterizes behavior of system energy in fields of different intensity. Metaparameters of the approach are number of averaging points –  $N_p$  and maximal polynomial power –  $N_m$ :

$$\begin{pmatrix} 1 & F_1 & F_1^2 & F_1^3 & F_1^4 & \dots & F_1^{N_m} \\ 1 & F_2 & F_2^2 & F_2^3 & F_2^4 & \dots & F_2^{N_m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & F_{N_p} & F_{N_p}^2 & F_{N_p}^3 & F_{N_p}^4 & \dots & F_{N_p}^{N_m} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E(0) \\ \mu / 1! \\ \alpha / 2! \\ \beta / 3! \\ \gamma / 4! \\ \dots \\ \chi_{N_m} / N_m! \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E(F_1) \\ E(F_2) \\ \dots \\ E(F_{N_p}) \end{pmatrix} \quad (14)$$

or in compact matrix form:

$$A\delta = E. \quad (15)$$

Thus, within selected approach, the solution of FF problem is represented by standard LSM expression:

$$\delta = (A^T A)^{-1} A^T E = GE, \quad (16)$$

where matrix

$$G = (A^T A)^{-1} A^T \quad (17)$$

has order  $N_m \times N_p$ , at that the numeration of the first dimension is convenient to start with zero, so that for corresponding component of  $\delta$  vector, i.e. for zero line  $G_{0,i}$ , the energy of unperturbed system  $E(0)$  is given.

It is necessary to mention that characteristic feature of employing LSM for solution of Finite Field problem is possible co-linearity of input data (matrix  $A$ ). It leads to quasi-degeneration of normal matrix  $(A^T A)$ , and accordingly the standard approaches for its inversion are not applicable.

Within given notation,  $x$  components of polarizability  $\alpha_{xx}$  and second hyperpolarizability  $\gamma_{xxxx}$  (analogical to (12) and (13) equations) could be represented with following expressions:

$$\alpha_{xx} = (2!) \cdot \sum_{i=1}^{N_p} G_{2,i}^{(x)} E_i^{(x)}, \quad (18)$$

$$\gamma_{xxxx} = (4!) \cdot \sum_{i=1}^{N_p} G_{4,i}^{(x)} E_i^{(x)}. \quad (19)$$

In both cases (LP and LSM) the set of points is taken symmetrical respectively to the unperturbed state:

$$\begin{pmatrix} E(F_1) \\ E(F_2) \\ \dots \\ E(F_{N_p}) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} E(-N_s \xi) \\ \dots \\ E(0) \\ \dots \\ E(N_s \xi) \end{pmatrix}, \quad (20)$$

where  $N_s = (N_p + 1) / 2$  is shift in the value grid. Such choice is especially reasonable in case of non-symmetric dependence of the energy, i.e. for systems with non-zero dipole moment.

It is worth mentioning that in case of  $N_m = N_p$  LSM approach is reduced to the interpolation (system is no more overdetermined). Therefore derivative calculation comply with particular expression, so equations (18) and (19) now lead to expressions equivalent to (12) and (13).

Computation of cross-components (e.g.  $\gamma_{xyxy}$ ) in LP approach is based on the use of the expression for mixed derivative:

$$\gamma_{xyxy} = \frac{\partial^2}{\partial^2 y} \frac{\partial^2}{\partial^2 x} E(x, y) = \frac{\partial^2}{\partial^2 y} \left[ \frac{\partial^2}{\partial^2 x} E(x, y) \right] = \frac{\partial^2}{\partial^2 y} \alpha_{xx}(y). \quad (21)$$

First, one obtains  $\alpha_{xx}(y)$  vector from  $E(x, y)$  matrix and then desired cross-component is obtained by differentiating of  $\alpha_{xx}(y)$ . In LP approach despite  $\gamma_{xyxy} \equiv \gamma_{yyxx}$ , due to round-off errors these two values are different although insignificantly.

In the framework of LSM computation of any derivative along arbitrary axis is represented with simple enough expression:

$$\frac{\partial^{(k+l+m)}}{\partial^k x \partial^l y \partial^m z} E^{(xyz)} = (k! \cdot l! \cdot m!) \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{a=1}^{N_p} G_{ki}^{(x)} G_{lj}^{(y)} G_{ma}^{(z)} E_{ija}^{(xyz)}. \quad (22)$$

Identity  $\gamma_{xyxy} \equiv \gamma_{yyxx}$  is guaranteed reasoning from the commutability of multiplication. The value of  $\gamma_{xyxy}$  ( $k=2, l=2, m=0$ ) in given approach is expressed as

$$\gamma_{xyxy} = \frac{\partial^4}{\partial^2 x \partial^2 y} E^{(xyz)} = (2! \cdot 2! \cdot 0!) \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{a=1}^{N_p} G_{2,i}^{(x)} G_{2,j}^{(y)} G_{0,a}^{(z)} E_{ija}^{(xyz)}. \quad (23)$$

Since zero line in  $G$  matrix has following form (unity corresponds to the energy of unperturbed along particular axis system)

$$(0 \quad \dots \quad 0 \quad 1 \quad 0 \quad \dots \quad 0), \quad (24)$$

equation (23) simplifies into

$$\gamma_{xyxy} = 4 \cdot \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} G_{2,i}^{(x)} G_{2,j}^{(y)} E_{ij0}^{(xyz)}. \quad (25)$$

### Coupled cluster singles and doubles

All energy values were obtained using local  $\pi$ -electron variant of CCSD approach. It is well-known that the quality of (hyper)polarizability estimation is in the strong dependence on the level of EC account. CC theory has recommended itself well in various applications including optical and non-linear optical properties calculations. Computational efficiency, elegance and high accuracy of EC estimation made CC theory approximations the methods of choice.

Implementation of CCSD method is well-known and well-described so the following brief description will be given only for better understanding of material below. The wave-function of CCSD method can be represented in the following form (so-called exponential ansatz):

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |0\rangle = \left( 1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 \right) |0\rangle, \quad (26)$$

where  $|0\rangle$  – reference determinant, operators  $\hat{T}_1$  and  $\hat{T}_2$  are cluster operators that generate superposition of singly and doubly excited configurations relatively to reference determinant. Employed methodology is based on the use of unitary group generator (UGA) formalism [22]. Working equations are derived projecting Schrödinger equation onto singly and doubly excited configurations:

$$\Delta_i^a = \langle 0 E_{ia} | \hat{H} - E_{CCSD} | e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |0\rangle, \quad (27)$$

$$\Delta_{ij}^{ab} = \langle 0 E_{ia} E_{jb} | \hat{H} - E_{CCSD} | e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |0\rangle. \quad (28)$$

Action of product  $E_{ai} E_{bj}$  onto reference state  $|0\rangle$  leads to doubly excited configuration [22,23]

$$E_{ai} E_{bj} |0\rangle = \left| \begin{smallmatrix} a_\alpha b_\alpha \\ i_\alpha j_\alpha \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} a_\beta b_\beta \\ i_\beta j_\beta \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} a_\alpha b_\beta \\ i_\alpha j_\beta \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} a_\beta b_\alpha \\ i_\beta j_\alpha \end{smallmatrix} \right\rangle. \quad (29)$$

Given function is a linear combination of two orthogonal functions

$$E_{ai} E_{bj} |0\rangle = \sqrt{3} \left| \begin{smallmatrix} ab \\ ij \end{smallmatrix} (1) \right\rangle - \left| \begin{smallmatrix} ab \\ ij \end{smallmatrix} (0) \right\rangle. \quad (30)$$

Permutation of indices for occupied and vacant orbitals in (29) leads to new configuration that is neither equal nor orthogonal to the initial one. To avoid the non-orthogonality problem, and as a consequence to increase the speed of iteration procedure, it is possible to build biorthogonal basis. For doubly excited configurations ( $E_{ai} E_{bj} |0\rangle$  and  $E_{bi} E_{aj} |0\rangle$ ) it is easy to proof that function  $\frac{1}{6} \langle 0 | (2E_{ia} E_{jb} + E_{ja} E_{ib}) |$  satisfies required orthogonality condition. Thus, in addition to equation (28) it is possible to write the following projection scheme:

$$\Delta_{ij}^{ab} = \langle 0 | (2E_{ia} E_{jb} + E_{ja} E_{ib}) | \hat{H} - E_{CCSD} | e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |0\rangle. \quad (31)$$

In our calculations we used  $\pi$ -electron variant of CCSD method and to construct the reference determinant authors' single-electron basis set of Covalently Unbonded molecules of Ethylenes was employed (CUE). [14]

### Direct inverse in the iteration subspace

By the definition, derivative is the ratio of infinitesimal function change on infinitesimal argument change, thus the variation of field strength in FF methodology has to be small enough to guarantee that obtained values are actually derivatives. This obviously implies that energy has to be computed with very high accuracy in order to prevent desired values from the distortion due to round-off errors. Such necessity in turn defines the number of iteration steps to be performed.

In the framework of gradient method, iteration procedure for solution of CC equation can be represented as follows:

$$t^{(k+1)} = t^{(k)} - \alpha^{(k)} \Delta(t^{(k)}), \quad (32)$$

where  $k$  is the number of current iteration,  $t^{(k+1)}$  amplitude vector,  $\Delta(t^{(k)})$  – gradient vector,  $\alpha^{(k)}$  – coefficient that defines the “length” of gradient step. In Steepest Descent variation,  $\alpha^{(k)}$  value is estimated on every step to reduce the number of iterations taken. However it requires additional calculation of  $\Delta(t^{(k)})$  that is equal to the cost of iteration. The steepest descent approach is justified only in cases when the acceleration reduces iteration number more than twice. In the simplest approximation  $\alpha^{(k)}$  is constant  $\alpha^{(k)} = \alpha$ . It is manifest that incorrect choice of  $\alpha$  will lead either to the divergence (too high  $\alpha$ ) of iteration procedure or to significant increase (too low  $\alpha$ ) of calculation duration.



One of the most efficient methods of CCSD solution acceleration is Direct Inverse in the Iterative Subspace (DIIS) [24,25]. Initially this approach was successfully used for SCF problem.

Interpolation DIIS scheme in application to the CCSD method consists in the construction of fixed amplitude vector  $\tilde{t}$  that at  $k^{\text{th}}$  iteration will be expressed through analogical vectors obtained at previous steps

$$\tilde{t}^{(k)} = c_0 t^{(k)} + c_1 t^{(k-1)} + \dots + c_m t^{(k-m)} \quad (33)$$

with condition

$$\sum_{i=1}^m c_i = 1. \quad (34)$$

In matrix representation, the problem of  $c_m$  determination can be written in the form

$$\begin{pmatrix} \langle k|k \rangle & \langle k|k-1 \rangle & \dots & \langle k|k-m \rangle & 1 \\ \langle k-1|k \rangle & \langle k-1|k-1 \rangle & \dots & \langle k-1|k-m \rangle & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle k-m|k \rangle & \langle k-m|k-1 \rangle & \dots & \langle k-m|k-m \rangle & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \dots \\ c_m \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (35)$$

where matrix elements  $\langle k-r|k-s \rangle$  in CCSD method using projection (28) scheme is equal

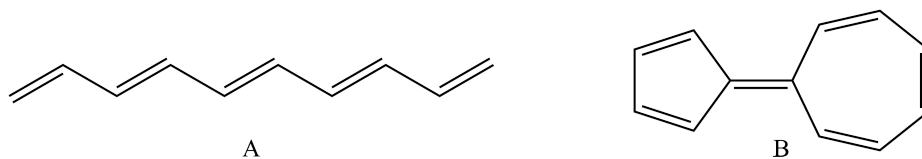
$$\langle k-r|k-s \rangle = \sum_{ia} \Delta_i^{a(k-r)} \Delta_i^{a(k-s)} + \sum_{(ia)>(jb)} \Delta_{ij}^{ab(k-r)} \Delta_{ij}^{ab(k-s)}, \quad (36)$$

and for (31)

$$\langle k-r|k-s \rangle = \sum_{ia} \Delta_i^{a(k-r)} \Delta_i^{a(k-s)} + \sum_{(ia)>(jb)} \left( 2\Delta_{ij}^{ab(k-r)} + \Delta_{ji}^{ab(k-r)} \right) \cdot \left( 2\Delta_{ij}^{ab(k-s)} + \Delta_{ji}^{ab(k-s)} \right). \quad (37)$$

## Results and discussion

To estimate efficiency of DIIS procedure it is necessary first to investigate the features of standard approach to CCSD equation solution (eq. 32). For this purpose we will look into dependence of iteration number on the length of iteration step for two systems: polyene  $C_{10}H_{12}$  and fulvalene  $C_{12}H_{10}$  (Figure 1, A and B respectively). The detailed description of iteration procedure conversion for  $C_{10}H_{12}$  in different first order iteration procedures has been investigated in [26]. The hyperpolarizabilities of  $C_{10}H_{12}$  and other  $\pi$ -systems in full configuration interaction method were investigated in [27,28,29]. In the present articles we especially interesting in comparison of efficiency for different projection schemes (28) and (31). Also these two systems were selected as representatives of alternant and non-alternant compounds (system B in a contrast to system A has non-zero dipole moment) which as expected will have difference in solution determination.



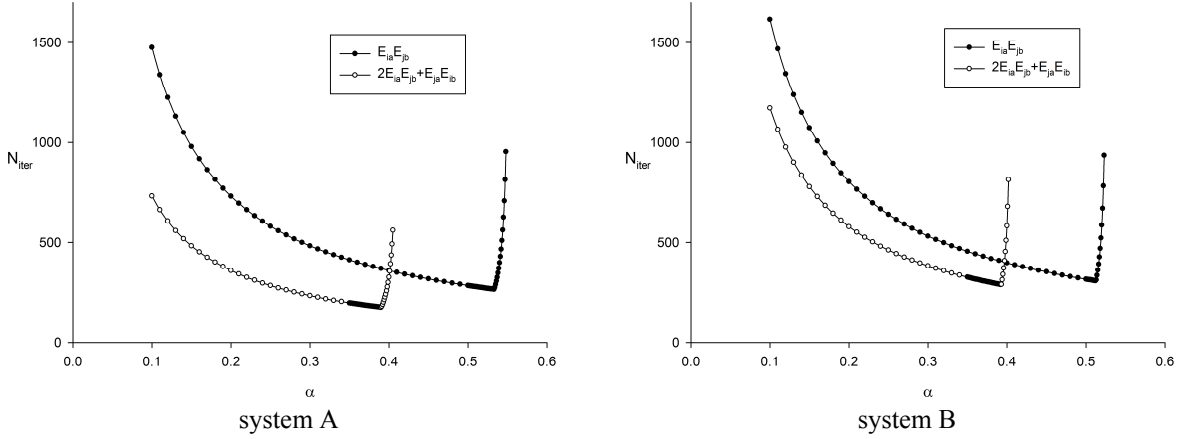
**Figure 1.** Systems under consideration.

To figure out the value of the optimal length of iteration step (minimal number of iterations) the series of computations were carried with different  $\alpha$  values. Results are presented in Figure 2 for two projection schemes up to the accuracy  $\varepsilon = 10^{-13}$  (such strict termination criterion is selected for the maximum correct efficiency estimation).

As seen from the figure, with the increase of  $\alpha$  the number of iterations decreases monotonic up to specific value (up to optimum) which rapidly increases after. This growth is connected with oscillation around the minimum of optimizing function. After certain  $\alpha$  value divergence is observed.

The Table 1 contains the optimal values for all considered cases. Obtained data shows that every projection scheme is characterized by own values, that generally speaking are close for majority of examined systems. On polyene example established that for eqs. (28) and (31) optimal step length is

0.41 and 0.35 respectively. Projection scheme that employs biorthogonal basis is more efficient in comparison with the standard one.

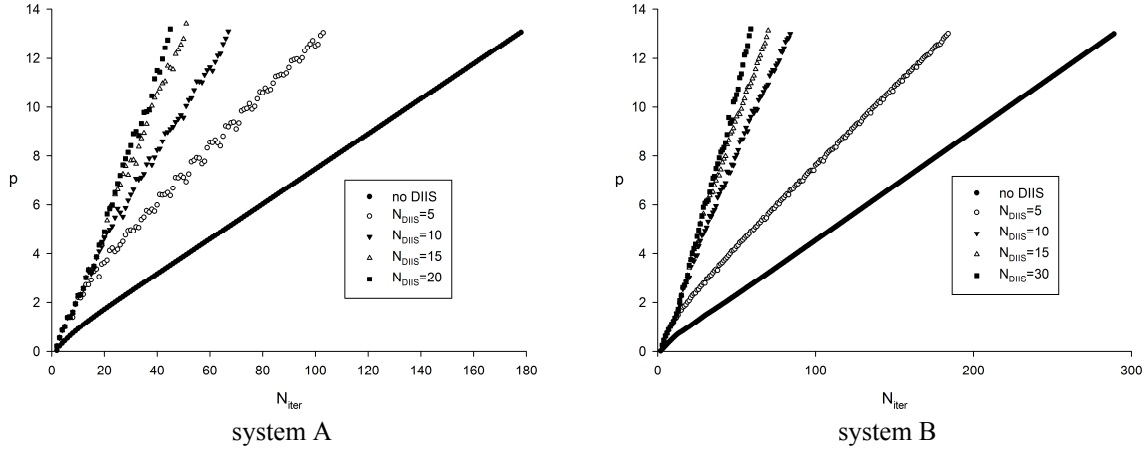


**Figure 2.** Dependence of iteration number on the length of iteration step within two projection schemes for systems A and B.

**Table 1.** Optimal values for the length of iteration step and corresponding iteration number.

	system A		system B	
	$\alpha^{(opt)}$	$N_{iter}^{(opt)}$	$\alpha^{(opt)}$	$N_{iter}^{(opt)}$
$E_{ia} E_{jb}$	0.533	266	0.512	308
$2E_{ia} E_{jb} + E_{ja} E_{ib}$	0.389	178	0.392	289

DIIS efficiency estimation will be performed in comparison with optimal values (Table 1). Naturally, such approach is idealized and cannot be observed (because for every particular system it is necessary to find  $\alpha^{(opt)}$ ), however it allows to obtain the lower bound.



**Figure 3.** Change of accuracy during CCSD equation solution

First it is necessary to investigate the dependence of the iteration steps number on the quantity of DIIS interpolation points. As an accuracy measure we will use

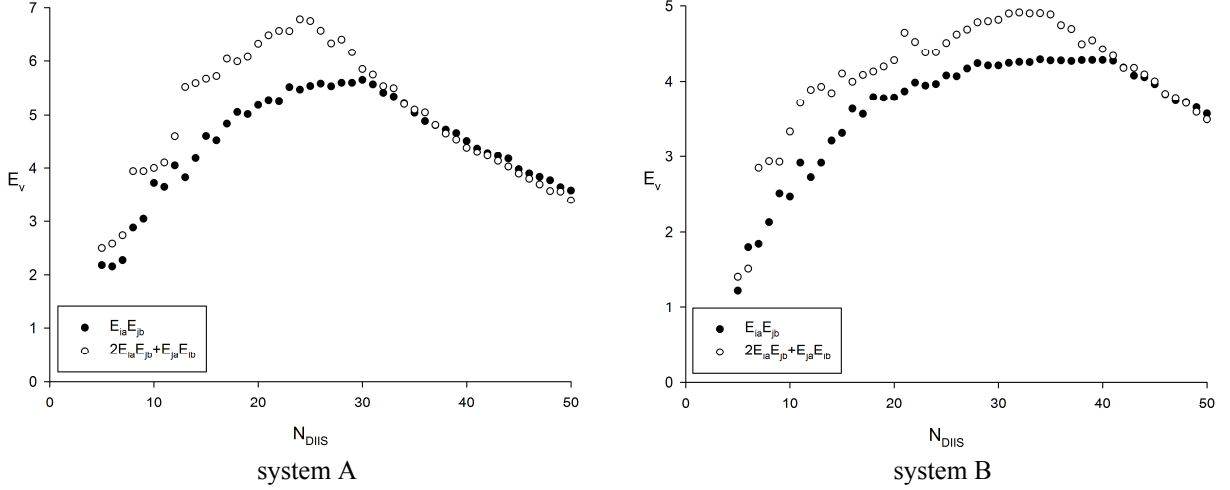
$$p = -\log_{10} \varepsilon, \quad (38)$$

where  $\varepsilon = \|\mathbf{t}\|_2$  is Euclidian norm of the amplitude vector. In Figure 3 the dependence of  $p$  on the number of DIIS points is presented (compared to the standard gradient approach – labeled as “no DIIS”). When approximating given dependences with linear function coefficient of the argument

(denoted as  $v_c$ ) is the velocity of convergence achievement. Then, efficiency can be represented in terms of  $v_c$  as the ratio between accelerated with DIIS and standard gradient method:

$$E_v = \frac{v_c^{(DIIS)}}{v_c^{(no DIIS)}}. \quad (39)$$

As seen from the Figure 4, for two considered examples (systems A and B) the most efficient interval is from 20 to 30 points. Notably that starting with  $N_{DIIS} = 30$  for polyene and with  $N_{DIIS} = 40$  for fulvalene the difference between projection schemes vanishes.



**Figure 4.** Dependence of DIIS interpolation efficiency  $E_v$  on number of DIIS steps  $N_{DIIS}$ .

The next objective is ascertainment of the optimal values for FF metaparameters: field step  $\xi$ , number of differentiation points  $N_p$  and termination criterion  $p$ . On the first parameter two intuitive restriction are applied. The first (as mentioned above) – necessity of smallness condition (several hundredths eV/Å). Violating latter restriction leads divergence of observed values with desired magnitudes. Energies obtained in intensive fields are far enough from non-perturbed state (what derivatives are computed for), due to the fact that in standard LSM approach the weights of all points are equal, contribution from high orders increases. Since maximal polynomial power  $N_m$  is fixed, it will lead to the overestimation for obtaining coefficients. The second restriction deals with the lower bound of  $\xi$  value. In case of small  $\xi$  the loss of accuracy and singularity of normal matrix  $A^T A$  (due to collinearity of data) is observed. Limitations of  $N_p$  are quite obvious: it can not be less than the maximal derivative order and it should not be too big not to increase computational cost noticeably.

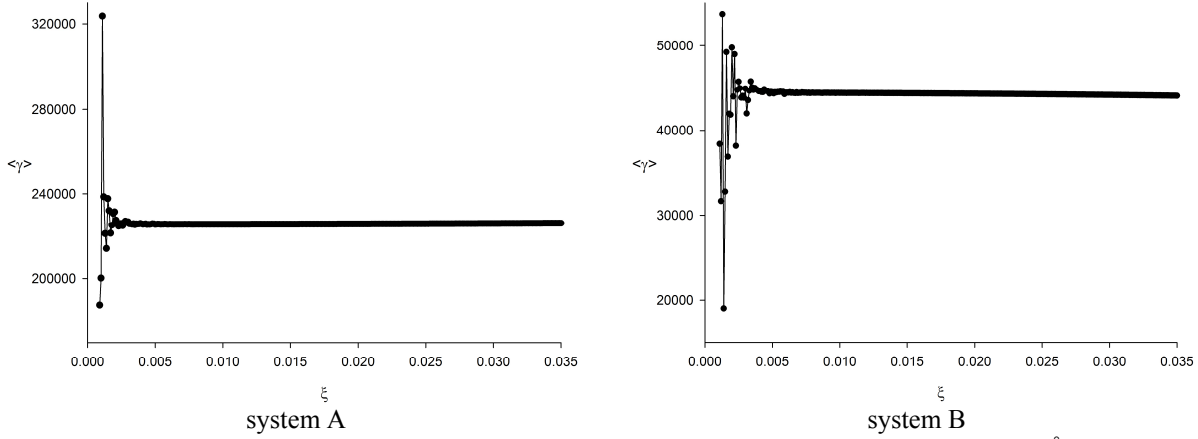
It is evident, that the most sensible to the value of  $\xi$  are derivatives of high orders. Thus, the influence of  $\xi$  on the computation accuracy will be examined on the values of average second hyperpolarizability  $\langle \gamma \rangle$ .

For adequate investigation strict iteration procedure termination criterion is selected ( $p=13$ ). The results are presented in Figure 5. After elapsing unstable area in the region of small fields (up to  $5 \cdot 10^{-3}$  eV/Å),  $\langle \gamma \rangle$  values ceases changing and the result keeps stable up to the 0.1 eV/Å (deviation is near 5%). According to obtained results, as optimal value of  $\xi$  is selected  $2 \cdot 10^{-2}$  eV/Å. For this field strength the influence of termination criterion size will be examined varying  $p \in [6, 13]$ . As can be seen from the graph given in Figure 6, the stable region starts from  $p=10$ , thus reliable is  $p \geq 11$ .

Aforesaid argumentation about the optimal/reliable parameters intervals are based on the stability of selected magnitude on the particular range, however the question how close computed derivatives are to the true values of second hyperpolarizability remains unanswered. To get unambiguous proof of particular numerical approach applicability it is necessary to build model function with predefined

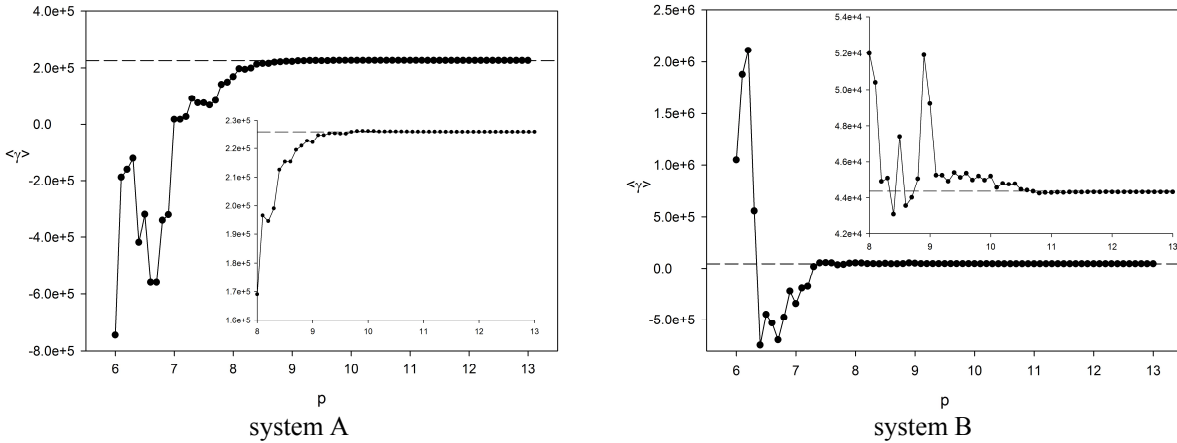
coefficients and compare them with calculated ones. In case of system energy dependence on the strength of applied electrostatic field, model function has to be expressed as follows

$$M(x) = -a_0 + a_1x - a_2x^2 + a_3x^3 - a_4x^4 + \dots \quad (40)$$



**Figure 5.** Dependence of average second hyperpolarizability  $\langle \gamma \rangle$  (a.u.) on the  $\xi$  (eV/Å)

In addition to the components that correspond to system energy ( $a_0$ ), dipole moment ( $a_1$ ), polarizability ( $a_2$ ), first ( $a_3$ ) and second ( $a_4$ ) hyperpolarizabilities, model function has to contain terms of higher orders. Besides, it is obvious that function for systems A and B will have principal differences, since system A has zero dipole moment. It means that coefficients that belong to the odd power of  $x$  vanish. Constructed model functions for both systems are presented in the Table 2.



**Figure 6.** Average second hyperpolarizability as a function of termination criterion  $p$

**Table 2.** Model function of energy expansion by the power of applied field strength

	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$
model A	100	0	1	0	0.1	0	0.1	0	0.05
model B	100	1	1	0.2	0.02	0.1	0.05	0.01	0.03

The numerical steadiness of LSM solution is easy to estimate controlling condition number of normal matrix  $A^T A$ . For such matrices, condition number is equal to the ratio of the biggest eigenvalue to the smallest one. There is an empiric rule, which according to the number of significant digits lost during the inversion of matrix with condition number  $\kappa$  is equal  $L = \log_{10} \kappa$  [30]. Table 3 contains values of  $L$  parameter for different combination of numerical differentiation metaparameters.

**Table 3.** A prior estimation of significant digits quantity lost ( $L$ ) due to the bad conditionality of  $A^T A$  matrix.

$\xi$ (eV/Å)	Number of differentiation points			
	5	7	9	11
0.002	21.3	19.8	18.8	18.0
0.010	15.8	14.3	13.3	12.5
0.020	13.3	11.8	10.8	10.0
0.050	10.3	8.6	7.6	6.8
0.100	7.8	6.3	5.3	4.5

Table 3 data shows that employing standard “float64” type (16 significant digits) is meaningless for strength of applied field less than  $1 \cdot 10^{-2}$  eV/Å, due to almost all digits will be lost during  $A^T A$  matrix inversions through round-off errors.

Data presented in the Table 4 shows that LP approach for  $N_p \geq 7$  shows absolute match of coefficients for model function. Starting with  $\xi = 5 \cdot 10^{-2}$  eV/Å LSM demonstrates significant errors relatively to model coefficients. Probably, it is connected with the fact when maximal polynomial power is fixed it is impossible to account high-order terms ( $a_5 - a_8$ ). In the fields of high intensity these contributions will be included in coefficients ( $a_0 - a_4$ ). Exact matching of results for LP and LSM for case of 5 points (except field 0.002 eV/Å, where round-off errors are determining) is the proof of above mentioned consideration about LSM case for non-overdetermined system of equations.

**Table 4.** Relative errors (%) in model function coefficients determination

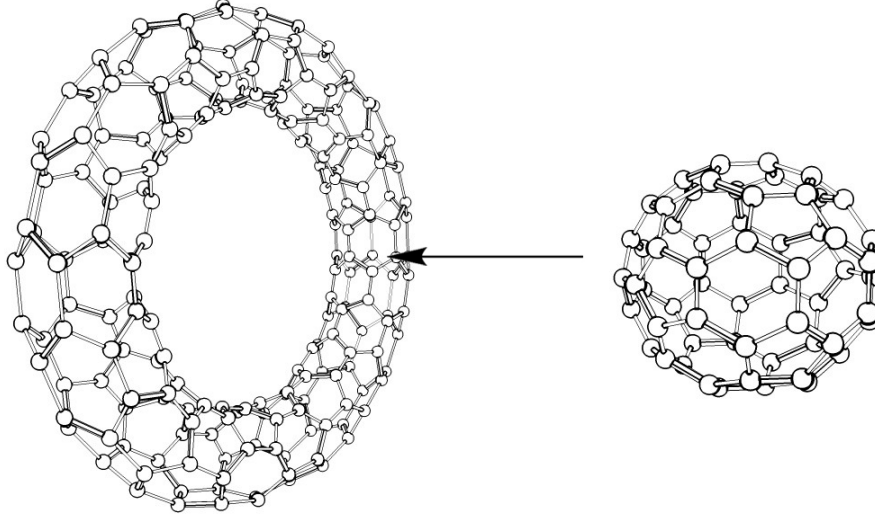
$\xi$ (eV/Å)	LP				LSM			
	5	7	9	11	5	7	9	11
	model A, $a_4$							
0.002	0.07	0.09	0.10	0.10	0.14	-0.01	0.01	0.01
0.010	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	-0.13	0.24	0.38
0.020	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.53	0.97	1.52
0.050	1.26	-0.02	0.00	0.00	1.26	3.34	6.16	9.78
0.100	5.11	-0.25	0.00	0.00	5.11	13.86	26.35	43.30
	model B, $a_4$							
0.002	-0.45	-0.76	-0.96	-1.11	0.08	-0.03	0.07	0.02
0.010	0.12	0.00	0.00	0.00	0.12	0.33	0.60	0.94
0.020	0.50	0.00	0.00	0.00	0.50	1.32	2.42	3.80
0.050	3.14	-0.05	0.00	0.00	3.14	8.37	15.48	24.62
0.100	12.82	-0.74	0.00	0.00	12.82	34.99	67.02	111.02
	model B, $a_3$							
0.002	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
0.010	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.06	0.10	0.16
0.020	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.23	0.41	0.63
0.050	0.63	0.00	0.00	0.00	0.63	1.46	2.58	3.99
0.100	2.51	-0.02	0.00	0.00	2.51	5.89	10.46	16.26

### Numerical illustrations

To illustrate the use of all mentioned above considerations we have modeled the process of fullerene  $C_{60}$  penetration through the aperture of carbon nanotorus. Carbon nanotorus represents the structure of looped single-wall carbon nanotube. In our case we considered torus built of topology (5,0) nanotube with 10 unit cells. Structure on investigated system is given in Figure 7.

Computation was carried with cue<sub>(2)</sub>-CCSD method (see for details [14]) and following FF parameters:  $\xi = 2 \cdot 10^{-2}$  eV/Å,  $N_p = 7$ ,  $p = 12$ . Average iteration step number for every point is near 51 (for  $N_{DIS} = 20$ ), with the size of optimizing amplitude vector over 1.5 million parameters. Because of high

symmetry, number of energy calculations in different field was reduced from 127 to 76 grid points. Comparison of most significant components obtained for the moment of passing fullerene through nanotorus aperture, i.e. distance between centers  $r_{t \leftrightarrow f} = 0$ , is presented in the Table 5 (components  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$  and  $\gamma_{xxxx} = \gamma_{yyyy}$  due to high symmetry of the system under investigation).



**Figure 7.** Penetration of fullerene  $C_{60}$  through the structure of carbon nanotorus built from carbon nanotube of (5,0) topology with 10 unit cells.

**Table 5.** Calculated values of polarizability and second hyperpolarizability (a.u.) for  $r_{t \leftrightarrow f} = 0$

	$N_p$		
	$N_p = 5$ (LP/LSM)	$N_p = 7$ LP	$N_p = 7$ LSM
$\alpha_{xx}$	704.4306	704.4307	704.4300
$\gamma_{xxxx}$	$1.2767 \cdot 10^8$	$1.2760 \cdot 10^8$	$1.2778 \cdot 10^8$
$\gamma_{yyyy}$	$4.2533 \cdot 10^7$	$4.2530 \cdot 10^7$	$4.2532 \cdot 10^7$

The difference in given values is insignificant that argues for stable solution obtained, therefore results are reliable and following investigation as for differentiation is trustworthy.

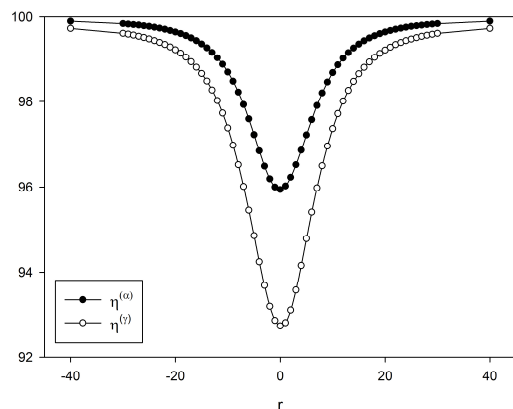
To estimate the interaction between fullerene and tore it is convenient to carry using corresponding magnitudes:

$$\eta^{(\alpha)} = 100\% \frac{\langle \alpha \rangle^r}{\langle \alpha \rangle^\Sigma} \quad (41)$$

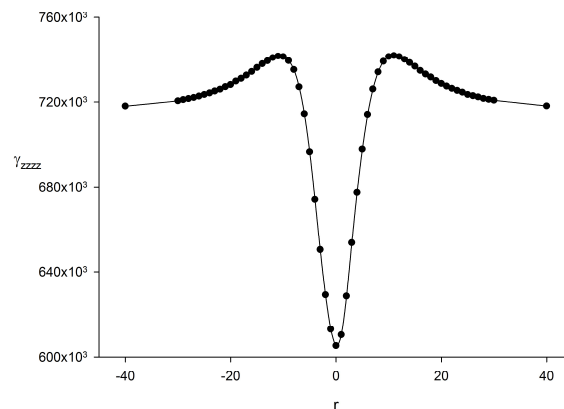
$$\eta^{(\gamma)} = 100\% \frac{\langle \gamma \rangle^r}{\langle \gamma \rangle^\Sigma} \quad (42)$$

where  $\langle \alpha \rangle^r$  and  $\langle \gamma \rangle^r$  – average polarizability and second hyperpolarizability on current distance  $r_{t \leftrightarrow f}$  between centers;  $\langle \alpha \rangle^\Sigma$  and  $\langle \gamma \rangle^\Sigma$  are sums of non-interacting molecules that are equal to  $5.307 \cdot 10^3$  and  $7.658 \cdot 10^7$  atom units respectively. Dependence of values (41), (42) and  $\gamma_{zzzz}$  are presented in Figure 8 and Figure 9 respectively.

In the moment when fullerene is passing through the aperture of tore, the distance between surfaces of molecules is equal  $3.5 \text{ \AA}$ . It satisfies the condition of maximal interaction, decrease of average polarizability is of 4%, while average second hyperpolarizability is slightly more sensitive – 7%. Interaction decays slowly: at distance  $r_{t \leftrightarrow f}$  of  $40 \text{ \AA}$  decrease of  $\langle \gamma \rangle^r$  is still near 0.5%. It is worth noting (Figure 9) the dependence of  $\gamma_{zzzz}$  ( $z$  axis coincides with the direction of fullerene movement) has extremums near  $r_{t \leftrightarrow f} = 11 \text{ \AA}$ . The reason of it requires posterior investigations.



**Figure 8.** Dependence of  $\eta^{(\alpha)}$  and  $\eta^{(\gamma)}$  on the distance between molecules



**Figure 9.** Dependence of  $\gamma_{zzzz}$  on the distance between molecules

### Conclusions

The universal recipe for reliable numerical computation of high-order derivatives is the use of several approaches and comparing their results. In case obtained values are noticeably different, solution is unstable and it is necessary to change metaparameters.

LP does not require derivation of interpolation function for every calculation, corresponding expressions for proper number of points has integer coefficients. For LSM it is also possible not to calculate  $G$  matrix equation (27) every time. Since computation of  $G$  requires “float128” type one should carry one computation for certain combination of  $N_p - \xi$  and to store resulting  $G$  values and then use them for derivatives calculation.

The use of LP gives results (as can be concluded from Table 4) that are closer to the desired coefficients of model polynomial so it is preferable to employ LP as numerical approach for high-order derivatives calculation.

Investigated interaction between fullerene and carbon nanotorus fragments revealed that second hyperpolarizability is the most sensitive, so the impact remains up to the distance equal 40 Å. In the limit  $r \rightarrow \infty$  values of  $\langle \alpha \rangle^r$  and  $\langle \gamma \rangle^r$  correctly approaches to  $\langle \alpha \rangle^\xi$  and  $\langle \gamma \rangle^\xi$  due to the size-extensivity of coupled cluster energy. However, despite interaction between given fragments has purely dispersion nature, cue<sub>(2)</sub>-CCSD method gives for the state of maximal interaction (3.5 Å) the change of  $\langle \gamma \rangle^r$  near 7%.

### References

1. Howard D. Cohen and C. C. J. Roothaan / Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree-Fock Method. I. Theory for Closed-Shell Systems // *J. Chem. Phys.* 43, 1965, pp. S34-S39.
2. Roger D. Amos / A configuration-interaction study of the polarizability derivatives of carbon monoxide // *Chem. Phys. Lett.* 70(3), 1979, pp. 613-617.
3. Richard L. Martin, Ernest R. Davidson, David F. Eggers Jr. / Ab initio theory of the polarizability and polarizability derivatives in H<sub>2</sub>S // *Chem. Phys.* 38, 1979, pp. 341-348.
4. Jill E. Gready, G. B. Bacskay, N. S. Hush / Finite-Field method calculations of molecular polarizabilities. II. Theoretical analysis of the correlation corrections with application to some pseudo-two-electron systems // *Chem. Phys.* 23, 1977, pp. 9-22.
5. Jill E. Gready, G. B. Bacskay, N. S. Hush / Finite-Field method calculations of molecular polarizabilities. III. Dipole moment gradients, polarisability gradients and field-induced shifts in bond lengths, vibrational levels, spectroscopic constants and dipole functions – application to LiH // *Chem. Phys.* 24, 1977, pp. 333-341.
6. Jill E. Gready, G. B. Bacskay, N. S. Hush / Finite-Field method calculations of molecular polarizabilities. IV. Higher-order moments, dipole moment gradients, polarisability gradients

- and field-induced shifts in molecular properties: application to N<sub>2</sub>, CO, CN<sup>-</sup>, HCN and HNC // *Chem. Phys.* 31, 1978, pp. 467–483.
7. G. T. Daborn, W. I. Ferguson, N. C. Handy / The calculation of second-order molecular properties at the configuration interaction level of accuracy // *Chem. Phys.* 50, 1950 pp. 255–263.
  8. Tatyana A. Klimenko, Vladimir V. Ivanov and Ludwik Adamowicz / Dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities of the small conjugated systems in the  $\pi$ -electron coupled cluster theory // *Mol. Phys.* 107(17), 2009, pp. 1729–1737.
  9. Jingang Guan, Patrick Duffy, Jonathan T. Carter, Delano P. Chong et. al. / Comparison of local-density and Hartree-Fock calculations of molecular polarizabilities and hyperpolarizabilities // *J. Chem. Phys.* 98(6), 1993, pp. 4753–4765.
  10. Edet F. Archibong and Ajit J. Thakkar / Finite-field many-body-perturbation-theory calculation of the static hyperpolarizabilities and polarizabilities of Mg, Al<sup>+</sup>, and Ca // *Phys. Rev. A.* 44(9), 1991, pp. 5478–5484.
  11. Ahmed A. K. Mohammed, Peter A. Limacher, E. Champagne / Finding optimal finite-field strengths allowing for a maximum of precision in the calculation of polarizabilities and hyperpolarizabilities / *J. Comput. Chem.* 34(17), 2013, pp. 1497–1507.
  12. Anton B. Zakharov, Vladimir V. Ivanov / A simple orbital basis set for  $\pi$ -electron calculations of the polarizabilities and hyperpolarizabilities of conjugated systems / *J. Struct. Chem.* (Russian) 52(4), 2011, pp. 645–651.
  13. Vladimir V. Ivanov, Anton B. Zakharov, Ludwik Adamowicz / Molecular dipole static polarisabilities and hyperpolarisabilities of conjugated oligomer chains calculated with the local  $\pi$ -electron coupled cluster theory // *Mol. Phys.* 111(24), 2013, pp. 3779–3792.
  14. Anton B. Zakharov, Vladimir V. Ivanov, Ludwik Adamowicz / Optical parameters of  $\pi$ -conjugated oligomer chains from the semiempirical local coupled-cluster theory // *Practical Aspects of Computational Chemistry IV* J. Leszczynski, M. K. Shukla (Eds.). Springer Science+Business Media, New York, 2016. Chapter 3, pp. 57–102.
  15. A. D. Buckingham / Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces // *Adv. Chem. Phys.* 12, 1967, pp. 107–142.
  16. V. M. Geskin, J.-L. Brédas / Evolution of the third-order molecular polarizability in polyenes: A local view from atomic charge derivatives // *J. Chem. Phys.* 109(14), 1998, p. 6163.
  17. V. M. Geskin, C. Lambert, J.-L. Brédas / Origin of high second- and third-order nonlinear optical response in ammonio/borato diphenylpolyene zwitterions: the remarkable role of polarized aromatic groups // *J. Am. Chem. Soc.* 125(50), 2003, pp. 15651–156.
  18. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo / Analysis of Multiconfigurational Wave Functions in Terms of Hole-Particle Distributions. // *J. Chem. Phys.* 124, 2006, p. 224109.
  19. John F. Stanton and Rodney J. Bartlett / The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties // *J. Chem. Phys.* 98(9), 1993, pp. 7029–7039.
  20. J. L. Stuber, J. Paldus / Coupled cluster approach to electron densities // *J. Mol. Structure (Theochem)* 591, 2002, pp. 219–230.
  21. E. Bogomolny, O. Bohigas, C. Schmit / Spectral properties of distance matrices // *J. Phys. A: Math. Gen.* 36, 2003, pp. 1–31.
  22. F. A. Matsen / The unitary group formulation of the N-particle problem // *Int. J. Quantum Chem.* 8(S8), 1974, pp. 379–388.
  23. Vladimir V. Ivanov / About procedure of the spin adaptation of the coupled cluster equations // *Kharkov Univ. Bull. Chem. Series.* 16(39), 2008, pp. 205–212.
  24. P. Pulay / Improved SCF Convergence Acceleration // *J. Comp. Chem.* 3(4), 1982, pp. 556–560.
  25. G. E. Scuseria, T. J. Lee and H. F. Schaefer / Accelerating the convergence of the coupled-cluster approach. The use of the DIIS method // *Chem. Phys. Lett.* 130(3), 1986, pp. 236–239.
  26. M. I. Berdnyk, V. V. Ivanov / Solution of coupled cluster equations with usage of first order multistep methods // *Kharkov Univ. Bull. Chem. Series.* 25(48), 2015, pp. 38–45.
  27. Yu. F. Pedash, V. V. Ivanov, A. V. Luzanov / Dipole Polarizability in  $\pi$  Systems in Complete Configuration Interaction // *Theor. Exp. Chem.* 25, 1989, pp. 607–611.
  28. Yu. F. Pedash, V. V. Ivanov, A. V. Luzanov / Complete configuration interaction and  $\pi$ -shell structure in 10-center conjugated systems // *Theor. Exp. Chem.* 27, 1991, pp. 393–395.



29. Yu. F. Pedash, V. V. Ivanov, A. Yu. Semenov, O. A. Jikol / Optical and Nonlinear-Optical Properties of Quasi-One-Dimensional Conjugated Molecules: the Influence of the Alternation of Bond Lengths in the Method of Full Configuration Interaction // Kharkov Univ. Bull. Chem. Ser. 77, 2000, pp. 29–39.
30. Cheney W. Numerical Mathematics and Computing / W. Cheney, D. Kincaid. – Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2008, 763 p.

*Поступила до редакції 7 червня 2018 р.*

А.Б. Захаров\*, В.В. Иванов\*. О точных расчетах численных производных высших порядков для нужд квантовой химии.

\* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра химического материаловедения, площадь Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Различные молекулярные параметры в квантовой химии могут быть рассчитаны как производные от энергии по различным аргументам. К сожалению, получить аналитические выражения для интересующих характеристик в рамках методов, которые учитывают эффекты электронной корреляции не так легко. В особенности это касается теории связанных кластеров (Coupled Cluster, CC). В подобных случаях, на помощь приходит метод численного дифференцирования. Подобный подход, как и любые другие численные методы имеет ряд эмпирических оптимизируемых параметров и ряд ограничений, требующих изучения. Данная работа призвана прояснить детали использования метода конечного поля для расчета производных высших порядков теории CC. Предложен общий подход к выбору параметров и соответствующие рекомендации по оценке численной устойчивости. В качестве примера реализации метода конечного поля выбраны оптические свойства процесса пролета фуллерена сквозь структуру углеродного нанотора.

**Ключевые слова:** производные от энергии, численное дифференцирование, метод конечного поля, теория связанных кластеров, гиперполяризуемости, DIIS.

А.Б. Захаров\*, В.В. Иванов\*. Про точні розрахунки чисельних похідних вищих порядків для потреб квантової хімії.

\* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра хімічного матеріалознавства, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Різноманітні параметри в квантовій хімії можуть бути розраховані як похідні від енергії по різним аргументам. Як відомо з літературних даних та розрахункового досвіду, якість оцінки оптичних та нелінійно-оптичних параметрів, які можуть бути розраховані як похідні від енергії системи по напруженості зовнішнього електростатичного поля, є у дуже тісному зв'язку із точністю урахування ефектів електронної кореляції. Нажаль, отримати аналітичні вирази для характеристик що цікавлять в рамках таких методів не легко. В особливості це стосується теорії зв'язаних кластерів (Coupled Cluster, CC). Тому треба приблизити до варіацій методу чисельного диференціювання. Цей підхід, як і більшість чисельних методів має ряд емпіричних параметрів, що оптимізуються та ряд обмежень, які потребують детального вивчення. Дана робота покликана прояснити особливості використання методу скінченного поля для розрахунків похідних вищих порядків в теорії CC. Запропоновано загальний підхід до вибору параметрів та відповідні рекомендації до оцінки чисельної стійкості. Визначено оптимальний інтервал кроку варіювання напруженості електричного поля та критерію закінчення ітераційної процедури для надійного розрахунку шуканих похідних. Прояснено застосування методу прямого обертання в ітераційному підпросторі для прискорення рішення рівнянь методів теорії зв'язаних кластерів. Розглянуто особливості реалізації альтернативної проекційної схеми та її ефективність у порівнянні із стандартною. На прикладі модельного поліному встановлено, що пріоритетним підходом із двох розглянутих є метод інтерполяції за допомогою поліномів Лагранжа. У якості прикладу реалізації методу скінченного поля обрано оптичні властивості фуллерену в процесі його проходження крізь вуглецевий нанотор. Встановлено, що найбільший відгук у цьому процесі спостерігається для другої гіперполяризованості та чутливість між двома фрагментами залишається на відстані більше 40 ангстрем.

**Ключові слова:** похідні від енергії, чисельне диференціювання, метод скінченного поля, теорія зв'язаних кластерів, гіперполяризованості, DIIS.

УДК 543.544.943.3+543.635.35

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ТСХ-РАЗДЕЛЕНИЯ СТЕАРИНОВОЙ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ С ЭЛЮЕНТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПАВ****Д.В. Калинин<sup>\*,а</sup>, О.Ю. Коновалова<sup>\*,b</sup>, М.Н. Дояренко<sup>\*,с</sup>**

*\* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

*a. e-mail: [deniskakalinin31@gmail.com](mailto:deniskakalinin31@gmail.com), ORCID: 0000-0003-0965-4433*

*b. e-mail: [o.yu.konovалова@karazin.ua](mailto:o.yu.konovалова@karazin.ua), ORCID: 0000-0002-6790-4843*

*c. e-mail: [marina\\_x4@i.ua](mailto:marina_x4@i.ua), ORCID: 0000-0002-4844-2495*

Методом тонкослойной хроматографии оценена возможность разделения олеиновой и стеариновой кислот с подвижными фазами на основе поверхностно-активных веществ. В работе исследовано влияние типа и концентрации поверхностно-активного вещества на параметры удерживания исследуемых кислот при использовании нормально-фазовых пластинок для тонкослойной хроматографии Sorbfil UV-254. Оценивали влияние на подвижность олеиновой и стеариновой кислот анионного *n*-додецилсульфата натрия, катионного цетилпиридиний хлорида и неионогенного Твин-80 в интервале концентраций от  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л до 0.1 моль/л. Также исследовали смешанные подвижные фазы на основе двух последних поверхностно-активных веществ, взятых в различных концентрациях. pH элюентов варьировали в интервале от 1 до 9. Добавление 2-пропанола в подвижную фазу, содержащую поверхностно-активное вещество, не приводило к улучшению эффективности разделения кислот. Наилучшие результаты были получены с элюентом, содержащим  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л цетилпиридиний хлорида и тетраборатный буферный раствор с pH 9. Предварительная модификация поверхности силикагеля цетилпиридиний хлоридом не изменяла результаты хроматографирования. Для выяснения связи удерживания кислот с длиной углеводородного фрагмента, а, следовательно, вклада гидрофобных взаимодействий, в системе со смешанной подвижной фазой на основе цетилпиридиний хлорида и Твин-80 при pH 3 хроматографировали муравьиную, уксусную, пропионовую, гексановую и миристиновую кислоты. Наименьшая подвижность наблюдалась для миристиновой кислоты ( $IgP_{o/w}=6.09 \pm 0.19$ ), что указывает на очень сильные гидрофобные взаимодействия кислоты с модифицированной поверхностно-активными веществами поверхностью силикагеля. Такие взаимодействия являются основной причиной плохой подвижности исследуемых олеиновой ( $IgP_{o/w}=7.7 \pm 0.2$ ) и стеариновой ( $IgP_{o/w}=8.22 \pm 0.19$ ) кислот в системе с элюентами, содержащими поверхностно-активные вещества. Для проявления зон кислот после хроматографирования испытывали: раствор фосфорномолибденовой кислоты, раствор родамина Б, раствор серной кислоты и йодную камеру. Лучшая визуализация ТСХ-хроматограмм достигнута при опрыскивании пластинок 6 %-ным раствором серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием их при 110 °С.

**Ключевые слова:** тонкослойная хроматография, стеариновая кислота, олеиновая кислота, поверхностно-активное вещество.

**Введение**

Жирные кислоты входят в состав животных и растительных жиров. В состав растительных масел входят линолевая, олеиновая, стеариновая, миристиновая, пальмитиновая, леноленовая кислоты [1-3]. Причем, отношение концентраций этих кислот индивидуально для данного растительного масла. Например, для подсолнечного масла отношение концентраций стеариновой и олеиновой кислот порядка 0.2 единиц, а для более дорогостоящего оливкового масла – 0.04 [3]. Тогда по данному параметру для анализируемого образца можно выявлять наличие фальсификации оливкового масла добавками подсолнечного. Стеариновую кислоту относят к насыщенным жирным кислотам, а олеиновую кислоту, содержащую в углеводородной цепи одну двойную связь, к ненасыщенным кислотам этого класса [1,4,5] (Рис. 1).

Для контроля содержания жирных кислот в растительных маслах используют методы газовой [3], высокоэффективной жидкостной [6] и тонкослойной (ТСХ) [7,8] хроматографии. Первые два метода связаны с использованием дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала. В работе [7] используют в качестве подвижных фаз (ПФ) смеси ледяной уксусной кислоты (класс токсичности 3), петролейного эфира (класс опасности 3), хлороформа (класс токсичности 2) [9]. Применение ПФ на основе растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет отказаться от токсичных органических растворителей. Кроме того, при

использовании элюентов содержащих ПАВ, отпадает необходимость насыщения хроматографической камеры [10-13]

Целью данного исследования являлось установление возможности разделения стеариновой и олеиновой жирных кислот на дешёвых нормально-фазовых ТСХ-пластинках с элюентами, содержащими ПАВ.

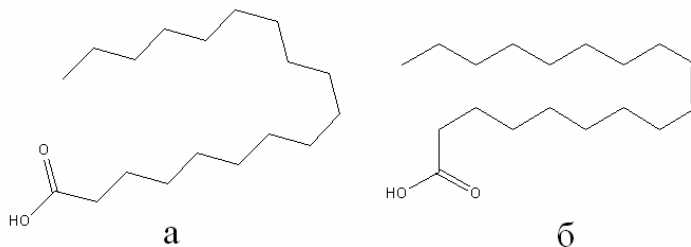


Рисунок 1. Стеариновая (а) и олеиновая (б) кислоты

### Экспериментальная часть

**Используемые реактивы:** йод (х.ч., Аллхим, Украина), родамин Б (х.ч., Аллхим, Украина), фосфорномолибденовая кислота (х.ч., Аллхим, Украина) *n*-додецилсульфат натрия (ДСН, Merck, содержание основного вещества 98.1%, Германия), цетилпиридиний хлорид моногидрат (ЦПХ, Merck, массовая доля основного вещества 96%, массовая доля воды 4.5-5.5%, Германия), Твин-80 (плотность 1.074 г/см<sup>3</sup>, AppliChem GmbH, Германия), муравьиная кислота (ч.д.а., Макрохим); уксусная кислота (ч.д.а., Макрохим, Украина), пропионовая кислота (ч., Ереванский завод химреактивов, Армения), гексановая кислота (ч.д.а., Макрохим); миристиновая кислота (х.ч., Sigma-aldrich, США); олеиновая кислота (х.ч., Sigma-aldrich, США), стеариновая кислота (х.ч., Sigma-aldrich, США), серная кислота (ч., Химлаборреактив, Украина), этанол (х.ч., объемная доля 96%, Макрохим, Украина), 2-пропанол (ч.д.а., Макрохим, Украина), хлороформ (фарм., Укрхимэкспо). рН элюента 1, 2 создавали с помощью хлороводородной кислоты (х.ч., Химлаборреактив, Украина); рН 3, 4 – используя лимонную кислоту (х.ч. Аллхим, Украина), гидроксид натрия (х.ч., Аллхим, Украина) и хлороводородную кислоту; рН 5-7 – используя гидрофосфат натрия (х.ч., Аллхим, Украина) и дигидрофосфат калия (х.ч. Аллхим, Украина); рН 8, 9 – используя тетраборат натрия десятиводный (х.ч. Аллхим, Украина) и хлороводородную кислоту. Раствор гидроксида натрия, свободный от карбонатов, готовили по методике, описанной в работе [14], стандартизовали по навескам адипиновой кислоты.

Для приготовления ПФ использовали бидистиллированную воду. Исходные растворы с концентрацией 0.2 моль/л муравьиной, уксусной, пропионовой, гексановой, миристиновой, стеариновой и олеиновой кислот готовили растворением точных навесок или аликвот в хлороформе. Рабочие растворы получали, разбавляя исходные хлороформом.

**Оборудование.** Стекланные камеры для хроматографирования, пластины для тонкослойной хроматографии марки ПТСХ-АФ-А-УФ (ТУ 4215-002-43636866-2007, Sorbfil, Россия), микрошприц с ценой деления 0.1мкл. Значение рН определяли потенциометрическим методом с рН-метром рН-150МИ и комбинированным электродом ЭСК-10603.

Величины логарифмов констант распределения кислот в системе октанол-вода ( $\lg P_{o/w}$ ) рассчитывали, используя программу ACDLabs 6.0.

### Результаты и обсуждения

**Выбор проявителя для химической визуализации хроматограмм.** Для проявления зон кислот после хроматографирования использовали раствор фосфорномолибденовой кислоты, раствор родамина Б, раствор серной кислоты и йодную камеру.

В случае химической визуализации хроматограммы опрыскивали 4 %-ным раствором фосфорномолибденовой кислоты в этаноле с последующей термической обработкой в сушильном шкафу при 120°C [15,16] и наблюдали синие пятна кислот на желтом фоне. Однако, на пластинках появлялись синие разводы, что затрудняло наблюдение искомым зон кислот и искажа-

ло результаты анализа. В случае работы с мицеллярными ПФ часть пластинки ниже мицеллярного фронта окрашивалась в желтый цвет, маскируя пятна аналитов.

После выдерживания пластинок в камере, насыщенной парами йода [15,16], наблюдали желтые пятна на белом фоне. Однако, после хроматографирования с мицеллярными ПФ наблюдалось окрашивание в желтый цвет области ниже мицеллярного фронта. Это мешало обнаружению зон исследуемых кислот.

При проявлении ТСХ-хроматограмм 0.4 %-ным водным раствором родамина Б неокрашенные зоны жирных кислот было сложно наблюдать на розовом фоне.

Лучшие результаты были получены при химической визуализации пятен опрыскиванием 6 %-ным раствором серной кислоты в этаноле с последующей термической обработкой в сушильном шкафу при 110° С. При этом наблюдали на белом фоне коричнево-серые пятна аналитов. Кроме того, область ниже мицеллярного фронта при проявлении не окрашивалась, что делало возможным наблюдение пятен кислот на пластинке.

**Влияние типа и концентрации ПАВ на параметры удерживания стеариновой и олеиновой кислот.** Известно, что в процессе хроматографирования поверхность силикагеля модифицируется мономерами ПАВ за счет их сорбции на ней. Причем, порядок элюирования на такой модифицированной поверхности совпадает с порядком в обращенно-фазовой хроматографии. Мицеллы ПАВ сольбилизируют нерастворимые в воде компоненты, что дает возможность отказаться от применения летучих органических растворителей [10-13]. В работе использовали элюенты на основе ПАВ (анионного ДСН, катионного ЦПХ, неионого Твин-80), а также элюенты, содержащие смесь ЦПХ и Твин-80. Концентрации ПАВ в растворах варьировали ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), при ККМ и выше ККМ. В исследовании также варьировали кислотность элюентов в интервале pH от 1 до 9.

При использовании растворов ДСН пятна кислот оставались на старте во всем интервале pH. В области pH выше 6-7, где силанольная поверхность приобретает частичный отрицательный заряд [17], модификация поверхности, вероятно, отсутствует вследствие электростатического отталкивания отрицательно заряженных мономеров или мицелл ДСН и диссоциированных силанольных групп. Кроме того при кислотности элюентов выше pH 6 олеиновая и стеариновая кислоты диссоциированы по карбоксильной группе ( $pK_a$  составляет 5.02 и 4.75 соответственно [18]), что препятствовало связыванию с отрицательной поверхностью мицелл ДСН [19]. В кислой области с  $pH \leq 2$ , где силанольные группы силикагеля протонированы [17], добавки ДСН тоже не приводили к улучшению хроматографирования.

Применение элюентов на основе Твин-80 также не привело к смещению от линии старта пятен кислот. Полярная поверхность силикагеля модифицировалась ПАВ за счет образования водородных связей между силанольными группами сорбента и этиленоксидной цепью Твин-80. Это приводило к сильному удерживанию кислот на обращенной поверхности силикагеля за счет гидрофобных взаимодействий и водородных связей.

В случае элюентов на основе ЦПХ наблюдалось изменение поведения кислот. Концентрацию ПАВ варьировали от  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л до 0.1 моль/л. Наибольшую подвижность олеиновой кислоты наблюдали при концентрации ПАВ  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л и 0.1 моль/л при pH 9. Во всех случаях стеариновая кислота оставалась на линии старта.

При концентрации ЦПХ  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, вероятно, происходит неполное покрытие отрицательно заряженной поверхности силикагеля положительно заряженными мономерами ПАВ. Тогда, с одной стороны, хроматографическое разделение олеиновой кислоты обеспечивается гидрофобными взаимодействиями ее углеводородного фрагмента с гидрофобной частью связанного ЦПХ. С другой стороны, имеет место электростатическое отталкивание диссоциированной карбоксильной группы кислоты, а также ее двойной связи от остаточных диссоциированных силанольных групп поверхности сорбента. В случае стеариновой кислоты электростатические взаимодействия обеспечиваются только за счет диссоциированной карбоксильной группы. Поэтому стеариновая кислота не смещалась от линии старта.

В ПФ с концентрацией ЦПХ 0.1 моль/л на пластинке наблюдалось три фронта: мицеллярный, раствора мономеров ЦПХ в воде и водный. Появление трех фронтов при работе с мицеллярными ПФ наблюдали и в работах [11,12]. Пятно олеиновой кислоты растягивалось от линии старта до уровня мицеллярного фронта, который не поднимался выше середины пластинки.

Взаимодействие олеиновой кислоты, главным образом, электростатическое с положительно заряженной поверхностью мицелл ограничивает её перемещение по пластинке.

Известно, что добавки органических модификаторов, в частности 2-пропанола, приводят к получению более компактных пятен [10,20,21]. Объемную долю 2-пропанола в ПФ варьировали от 1 до 20 % (Таблица 1). При работе с мицеллярным элюентом добавки спирта существенно не изменяли подвижность олеиновой кислоты на пластинке. В случае ПФ, содержащей  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л ЦПХ, увеличение доли спирта приводило к уменьшению подвижности олеиновой кислоты, однако, полного отрыва пятна кислоты от линии старта не наблюдалось. Стеариновая кислота оставалась на линии старта.

**Таблица 1.** Влияние добавок 2-пропанола на хроматографическое поведение стеариновой и олеиновой кислот,  $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

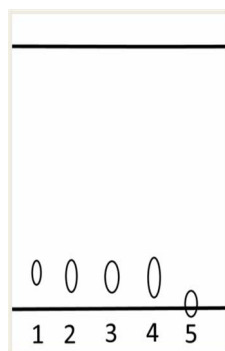
Объемная доля спирта, %	Смещение от линии старта, см			
	Состав подвижной фазы			
	0.1 моль/л ЦПХ, pH 9		$1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ЦПХ, pH 9	
	Стеариновая кислота	Олеиновая кислота	Стеариновая кислота	Олеиновая кислота
0	0	0–1.2	0	0–4.8
1	0	0–1.6	0	–
3	0	0–1.3	0	–
5	0	0–1.1	0	0–4.8
10	0	0–1.1	0	0–2.7
15	0	–	0	0–2.2
20	0	–	0	0–1.9

Для модификации ПФ в работах [22,23] предлагается использовать добавки неионогенного ПАВ Твин-80. В подвижные фазы, содержащие  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л и 0.1 моль/л ЦПХ, добавляли Твин-80, получая его концентрацию равной  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л и 0.01 моль/л в конечных растворах. pH элюентов варьировали от 1 до 9. Существенного изменения в хроматографическом поведении кислот не наблюдалось.

В работе исследовали возможность предварительной модификации поверхности силикагеля цетилпиридиний хлоридом. Для этого нормально-фазовые пластинки помещали на 1 ч в растворы с концентрацией ЦПХ от  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л до 0.1 моль/л с последующим хроматографированием в ПФ с теми же концентрациями ПАВ. Кислотность элюентов и растворов для модификации изменяли в диапазоне pH от 1 до 9. Улучшения результатов хроматографирования не происходило.

**Исследование влияния гидрофобности кислот на хроматографическое поведение.** Как видно из описанного выше эксперимента, значительное влияние на удерживание олеиновой и стеариновой кислот оказывают гидрофобные взаимодействия их углеводородной части с модифицированной поверхностью силикагеля. Для выяснения связи удерживания кислот с длиной углеводородного фрагмента, а, следовательно, вклада гидрофобных взаимодействий в системе, хроматографировали муравьиную, уксусную, пропионовую, гексановую и миристиновую кислоты. В смешанной подвижной фазе, содержащей 0.1 моль/л ЦПХ, 0.01 моль/л Твин-80, поддерживали pH 3 для перевода всех кислот в протонированную форму и уменьшения роли электростатических взаимодействий в системе. Как видно из рисунка 2 от линии старта сместились все кислоты, кроме миристиновой. Для кислоты с 14 атомами углерода (миристиновая кислота) имели место сильные гидрофобные взаимодействия с поверхностью, препятствующие смещению от линии старта. Подобное поведение наблюдалось для исследуемых олеиновой и стеариновой кислот (18 углеродных атомов). Все кислоты, пятна которых сместились с линии старта, имеют невысокие значения  $\lg P_{o/w}$ . Наибольшее значение этой константы у гексановой кислоты ( $\lg P_{o/w} = 1.84 \pm 0.18$ ). Для миристиновой кислоты величина  $\lg P_{o/w}$  составила  $6.09 \pm 0.19$ . Для исследуемых в работе олеиновой и стеариновой кислот величины  $\lg P_{o/w}$  еще больше и составляют  $7.7 \pm 0.2$  и  $8.22 \pm 0.19$  соответственно. В случае олеиновой кислоты значительное влияние на ее подвижность оказывает еще и наличие двойной связи в углеводородной цепи,

что и приводило к сильному растяжению ее пятна от линии старта, в то время как стеариновая кислота полностью оставалась на старте.



**Рисунок 2.** Хроматограмма муравьиной (1), уксусной (2), пропионовой (3), гексановой (4) и миристиновой (5) кислот в смешанной подвижной фазе 0.1 моль/л ЦПХ, 0.01 моль/л Твин-80, pH 9.

### Выводы

Наилучшие результаты по ТСХ-разделению олеиновой и стеариновой кислот были достигнуты с подвижной фазой, содержащей  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л цетилпиридиний хлорида и тетраборатный буферный раствор с pH 9. Добавки 2-пропанола или Твин-80 в ПАВ-содержащую подвижную фазу не приводили к улучшению эффективности разделения. Основной причиной плохой подвижности жирных кислот в хроматографической системе с ПАВ-содержащими элюентами являются сильные гидрофобные взаимодействия кислот с модифицированной ПАВ поверхностью. Лучшая визуализация ТСХ-хроматограмм достигнута при опрыскивании пластинок 6 %-ным раствором серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием их при 110 °С. Такой проявитель не окрашивал область ниже мицеллярного фронта, что сделало возможным наблюдение пятен аналитов на ТСХ-пластинке.

### Література

1. Зиновьев А.А. Химия жиров / А.А. Зиновьев. — М.: Пищепромиздат, 1952. — 551 с.
2. Додонкин Ю.В. Таможенная экспертиза товаров: учебник для студ. высш.учеб. заведений / Ю.В. Додонкин, И.А. Жебелева, В.И. Криштафович. — М.:Академия, 2003. — 272 с.
3. Рудаков О.Б. Развитие метода интерпретации хроматограмм при идентификации растительных масел // Химия растительного сырья. —2001. — № 4. — С. 77-82.
4. Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure/ IUPAC Recommendations 1995. Pure & Appl. Chem/ 1995. V. 67, P/ 1307-1375.
5. Тютюнников Б.Н. Химия жиров: учебное пособие для ВУЗов / Тютюнников Б.Н., Бухштаб З.И., Гладкий Ф.Ф.. — М.: Колос, 1992. — 448 с.
6. Дейнека В.И., Рудаков О.Б. Использование высокоэффективной жидкостной хроматографии для идентификации и обнаружения фальсификации масел // Масла и жиры: отраслевые ведомости. — 2005. — № 9. — С.4-5.
7. Державна Фармакопея України. — 2 вид. — Київ: ДП НЕФЦ, 2001. — 532 с.
8. Чечета О.В., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Идентификация растительных масел и масляных экстрактов методом ТСХ // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2008. — Т. 8. — Вып. 4. — С. 646-653.
9. Исаев Л.К. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Л.К. Исаев. Санкт-Петербург: "Союз", 1998. - 851 с.
10. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Тюрина Н.В. Мицеллярная тонкослойная хроматография: особенности и аналитические возможности // Рос. хим. журн. - 2003. - Т. 47. - № 1. - С. 119-126.
11. Едаменко Д.В., Логинова Л.П. Разработка и валидация методики определения парабе-нов в косметической продукции методом тонкослойной хроматографии с мицеллярными подвижными фазами // Наук. Вісн. Східноєвр. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Серія: Хімічні науки. - 2013. - № 23 (272). — С. 20-27.

12. Loginova L.P. Sorption of surfactants on silica gel in conditions of ascending thin-layer chromatography with micellar mobile phases / L.P. Loginova, D.V. Yedamenko // *Functional materials*. – 2014. – Vol. 21. – P. 200-205.
13. Мчедлов-Петросян Н.О. Коллоидные поверхностно-активные вещества: учебно-методическое пособие / Мчедлов-Петросян Н.О., Лебедь А.В., Лебедь В.И. – Харьков: издательство ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – 72 с.
14. Кольцгоф И.М. Количественный анализ / И.М. Кольцгоф, Е.Б. Сендел. - М.: ГОНТИ, 1938. - 712 с.
15. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография: пер. с англ. в 2 т. / Ю. Кирхнер. – М. : Мир, 1981. – Т.1. –1981. – 616 с.
16. Jork H. Thin-Layer Chromatography: Reagents and Detection Methods / H. Jork, W. Funk, W.R. Fischer, H. Wimmer. – Weinheira: VCH Verlagsgesellschaft rabH , 1990. – 496 p.
17. Тертых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В.А. Тертых, Л.А. Белякова.– Киев: Наук. думка, 1991. – 260с.
18. Riddick J.A. Techniques of Chemistry 4th ed., Volume II. Organic Solvents / J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. – N.Y.: John Wiley and Sons, 1985. - 379 p.
19. Водолазкая Н.А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н.А. Водолазкая, Н.О. Мчедлов-Петросян. - Харьков: Изд. ХНУ, 2014. - 460 с.
20. Логинова Л.П., Бойченко А.П., Галат М.Н., Куак Нгуен Кхань Нгуен, Камнева Н.Н., Варченко В.В. Характеристики мицеллообразования додецилсульфата натрия и цетилпиридиний хлорида в присутствии алифатических спиртов и карбоновых кислот // *Вісник Харківського національного університету, Серія Хімія*. – 2010. – № 895, Вип. 18(41). – С 47-55.
21. Yedamenko D. Application of surfactant micellar solutions as extragents and mobile phases for TLC-determination of purine bases and dopes in biological liquids / D. Yedamenko, L. Loginova// *Orbital – The Electronic Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 7. – P. 28-35.
22. Едаменко Д.В., Логинова Л.П., Пугач А.И., Труфанов О.В. Применение мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ в качестве элюентов при ТСХ-определении микотоксинов в зерне // *Вісник Харківського національного університету, Серія Хімія*. – 2007. – № 770, Вип. 15(38). – С. 147-154.
23. Mohammad A., Gupta R. Mobility behavior of amino acids on silica static phase: Micelles activated separations // *Coll. Surf. A*. – 2008. – 65. – P. 166–171.

### References

1. Zinov'ev A.A. Himiya jirov / A.A. Zinov'ev. - М.: Pisch'epromizdat, 1952. - 551 s. [in Russian].
2. Dodonkin YU.V. Tamojennaya e`kspertiza tovarov: uchebnik dlya stud. vy'ssh.ucheb. zavedeniy / YU.V. Dodonkin, I.A. Jebeleva, V.I. Krishtafovich. - М.:Akademiya, 2003. - 272 s. [in Russian].
3. Rudakov O.B. Razvitie metoda interpretacii hromatogramm pri identifikacii rastitel'ny'h masel // *Himiya rastitel'nogo sy'r'ya*. -2001. – № 4. - S. 77-82. [in Russian].
4. Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure/ IUPAC Recommendations 1995. *Pure & Appl. Chem/ 1995. V. 67, P/ 1307-1375*.
5. Tyutyunnikov B.N. Himiya jirov: uchebnoe posobie dlya VUZov / Tyutyunnikov B.N., Buhstap Z.I., Gladkiy F.F.. - М.: Kolos, 1992. - 448 s. [in Russian].
6. Deyneka V.I., Rudakov O.B. Ispol'zovanie vy'sokoe`ffektivnoy jidkostnoy hromatografii dlya identifikacii i obnaruzheniya fal'sifikacii masel // *Masla i jiry': otraslevy'e vedomosti*. – 2005. – № 9. – S.4-5. [in Russian].
7. Derjavna Farmakopeya Ukrai`ni. - 2 vid. - Kii`v: DP NEFC, 2001. - 532 s. [in Ukrainian].
8. Shecheta O.V., Safonova E.F., Slivkin A.I. Identifikaciya rastitel'ny'h masel i maslyany'h e`kstraktov metodom TSH // *Sorbcionny'e i hromatograficheskie processy'*. - 2008. - Т. 8. - Vy'p. 4. - S. 646-653.[ <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20080411.pdf>] [in Russian].
9. Isaev L.K. Kontrol' himicheskikh i biologicheskikh parametrov okrujayusch'ey sredy' / L.K. Isaev. Sank-Peterburg: “Soyuz”, 1998. - 851 s. [in Russian].

10. SHty'kov S.N., Sumina E.G., Tyurina N.V. Micellyarnaya tonkosloynaya hromatografiya: osobennosti i analiticheskie vozmojnosti // Ros. him. jurn. - 2003. - T. 47. - № 1. - S. 119-126. [in Russian].
11. Yedamenko D.V., Loginova L.P. Development and Validation Characteristics Description of Parabens Determination in Cosmetic Products by Micellar Thin-Layer Chromatography Technique // Methods and objects of chemical analysis. – 2015.- Vol. 10.- No. 1. – p. 29–34.
12. Loginova L.P. Sorption of surfactants on silica gel in conditions of ascending thin-layer chromatography with micellar mobile phases / L.P. Loginova, D.V. Yedamenko // Functional materials. – 2014. – Vol. 21. – P. 200-205.
13. Mchedlov-Petrosyan N.O. Kolloidny'e poverhnostno-aktivny'e vesch'estva : uchebno-metodicheskoe posobie / Mchedlov - Petrosyan N.O., Lebed' A.V., Lebed' V.I.. - H.: Izdatel'stvo HNU im. V.N. Karazina, 2008. - 73 s. [in Russian].
14. Kol'tgof I.M. Kolichestvenny'y analiz / I.M. Kol'tgof, E.B. Sendel. - M.: GONTI, 1938. - 712 s. [in Russian].
15. Kirchner J. Thin-layer Chromatography / J. Kirchner. – N.Y.: Wiley - Interscience, 1978. – 558 p.
16. Jork H. Thin-Layer Chromatography: Reagents and Detection Methods / H. Jork, W. Funk, W.R. Fischer, H. Wimmer. – Weinheira: VCH Verlagsgesellschaft rabH, 1990. – 496 p.
17. Terty'h V.A. Himicheskie reakcii s uchastiem poverhnosti kremnezema / V.A. Terty'h, L.A. Belyakova.- Kiev: Nauk. dumka, 1991. - 260s. [in Russian].
18. Riddick J.A. Techniques of Chemistry 4th ed., Volume II. Organic Solvents / J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. – N.Y.: John Wiley and Sons, 1985. - 379 p.
19. Vodolazkaya N. A. Kislotno-osnovny'e ravnovesiya indikatorny'h krasiteley v organizovanny'h rastvorah / N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan. - Har'kov: Izd. HNU, 2014. - 460 s. [in Russian].
20. Loginova L.P., Boychenko A.P., Galat M.N., Kuak Nguen Khan' Nguen, Kamneva N.N., Varchenko V.V. // Visn. Hark. nac. univ., 2010, № 895, Ser. Him., issue 18(41), P. 47-55. [in Russian].
21. Yedamenko D. Application of surfactant micellar solutions as extragents and mobile phases for TLC-determination of purine bases and dopes in biological liquids / D. Yedamenko, L. Loginova// Orbital – The Electronic Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 7. – P. 28-35.
22. Yedamenko D.V., Loginova L.P., Pugach A.I., Trufanov O.V. // Visn. Hark. nac. univ., 2007, № 770, Ser. Him., issue 15(38), P. 147-154. [in Russian].
23. Mohammad A., Gupta R. Mobility behavior of amino acids on silica static phase: Micelles activated separations // Coll. Surf. A. – 2008. – 65. – P. 166–171.

*Поступила до редакції 12 березня 2018 р.*

Д.В. Калінін\*, О.Ю. Коновалова\*, М.Н. Дояренко\*. Оцінка можливості ТСХ-розділення стеаринової та олеїнової кислоти з елюентами, що містять ПАР.

\* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Методом тонкошарової хроматографії оцінено можливість розділення олеїнової та стеаринової кислот з рухомими фазами на основі поверхнево-активних речовин. В роботі досліджено вплив типу та концентрації поверхнево-активної речовини на параметри утримування кислот, що досліджують, при використанні нормально-фазових пластинок для тонкошарової хроматографії Sorbfil UV–254. Оцінювали вплив на рухомість олеїнової та стеаринової кислот аніонного *n*-додецилсульфата натрію, катіонного цетилпіридиній хлориду та неіонного Твін-80 в інтервалі концентрацій від  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л до 0.1 моль/л. Також досліджували змішані рухомі фази на основі двох останніх поверхнево-активних речовин, узятих у різних концентраціях. рН елюентів варіювали в інтервалі від 1 до 9. Додавання 2-пропанолу в рухому фазу, що містила поверхнево-активну речовину, не призводило до покращення ефективності розділення кислот. Найкращі результати було отримано з елюентом, що містив  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л цетилпіридиній хлориду та тетраборатний буферний розчин з рН 9. Попередня модифікація поверхні силікагелю цетилпіридиній хлоридом не змінювала результатів хроматографування. Для в'ясування зв'язку утримування кислот з довжиною вуглеводневого фрагменту, а, отже, вкладу гідрофобних взаємодій, в системі зі змішаною рухомою фазою на основі цетилпіридиній хлориду та Твін-80 при рН 3 хроматографували мурашину, оцтову, пропіонову, гексанову та міристинову кислоти. Найменша рухомість спостерігалась для міристинової кислоти ( $\lg P_{o/w}=6.09 \pm 0.19$ ), що



вказує на дуже сильні гідрофобні взаємодії кислоти з модифікованою поверхнево-активними речовинами поверхнею силікагелю. Такі взаємодії є основною причиною поганої рухомості олеїнової ( $\lg P_{o/w}=7.7\pm 0.2$ ) та стеаринової ( $\lg P_{o/w}=8.22\pm 0.19$ ) кислот в системі з елюентами, що містять поверхнево-активні речовини. Для проявлення зон кислот після хроматографування випробували: розчин фосфорномолібденової кислоти, розчин родаміну Б, розчин сульфатної кислоти та йодну камеру. Краща візуалізація ТСХ-хроматограм досягнута під час обприскування пластин 6%-вим розчином сульфатної кислоти в етиловому спирті з подальшим нагріванням їх при 110 °С.

**Ключові слова:** тонкошарова хроматографія, стеаринова кислота, олеїнова кислота, поверхнево-активна речовина.

D.V. Kalinin\*, O.Yu. Konovalova\*, M.N. Doyarenko\*. The estimation of possibility of stearic and oleic acids' TLC-separation with eluents containing surfactants.

\* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

The possibility of separation of oleic and stearic acids with mobile phases on the basis of surfactants was estimated by the method of a thin-layer chromatography. The influence of surfactant's type and concentration on the retention parameters of the studied acids when using of normal-phase plates for a thin-layer chromatography of Sorbfil UV-254 is investigated in the work. The influence on mobility of oleic and stearic acids of the anionic sodium *n*-dodecylsulphate, cationic cetylpyridinium chloride and non-ionic Tween-80 in the range of concentration from  $1\cdot 10^{-5}$  mol/l to 0.1 mol/l is estimated. The mixed mobile phases on the basis of two last surfactants taken in various concentrations are also investigated. The pH of eluents was varied in the range from 1 to 9. The addition of 2-propanol into the mobile phase containing surfactant didn't lead to improvement of acids' distribution efficiency. The best results have been received with the eluent, containing  $1\cdot 10^{-5}$  mol/l of cetylpyridinium chloride and boric buffer solution with pH 9. Preliminary modification of silica gel surface with cetylpyridinium chloride did not change the results of chromatography. For clarification of relation of acids' retention with a length of a hydrophobic fragment, and, therefore, a contribution of hydrophobic interactions, in system with the mixed mobile phase on the basis of cetylpyridinium chloride and Tween-80 at pH 3 formic acid, acetic acid, propionic acid, hexanoic acid and myristic acid were analyzed. The smallest mobility was observed for myristic acid ( $\lg P_{o/w}=6.09\pm 0.19$ ) that indicates very strong hydrophobic interactions of acid with the surface of silica gel modified by surfactants. Such interactions are the main reason of bad mobility of studied oleic ( $\lg P_{o/w}=7.7\pm 0.2$ ) and stearic ( $\lg P_{o/w}=8.22\pm 0.19$ ) acids in system with the surfactant-containing eluents. For the manifestation of acidic zones after chromatography, a solution of phosphomolybdic acid, a solution of rhodamine B, a solution of sulfuric acid and an iodine chamber were tested. The best visualization of TLC-chromatogram is obtained after sprinkle the plates by 6% solution of sulfuric acid in ethanol with their subsequent heating at 110 °С.

**Keywords:** thin-layer chromatography, stearic acid, oleic acid, surfactant.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 30 (53), 2018

УДК 628.54

**ДВОЧАСТОТНИЙ УЛЬТРАЗВУК В ПІДГОТОВЦІ ПРОБ ПРИРОДНИХ РОЗСОЛІВ  
ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МЕРКУРІЮ АБСОРБЦІЄЮ «ХОЛОДНОЇ ПАРИ»****О.І. Юрченко<sup>\*,а</sup>, Т.В. Черножук<sup>\*,б</sup>, Л.В. Бакланова<sup>†,с</sup>, О.М. Бакланов<sup>†,д</sup>, О.А. Кравченко<sup>\*,е</sup>**

*\* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна*

*† Українська інженерно-педагогічна академія, кафедра охорони праці та екологічної безпеки, вул. Миру, 5, м. Бахмут, 84500, Україна*

*a. e-mail: [yurchenko@karazin.ua](mailto:yurchenko@karazin.ua), ORCID: 0000-0002-7117-4556*

*b. e-mail: [tanya.chernozhuk@gmail.com](mailto:tanya.chernozhuk@gmail.com), ORCID: 0000-0001-5580-7838*

*c. e-mail: [baklanovalarisa@ukr.net](mailto:baklanovalarisa@ukr.net), ORCID: 0000-0002-2051-0492*

*d. e-mail: [baklanov\\_oleksandr@meta.ua](mailto:baklanov_oleksandr@meta.ua), ORCID: 0000-0001-9396-5204*

*e. e-mail: [alekseykravch@ukr.net](mailto:alekseykravch@ukr.net), ORCID: 0000-0003-1211-2459*

Вивчено використання двочастотного ультразвуку (УЗ) при підготовці проб розсолів для визначення Меркурію абсорбцією «холодної пари». При цьому УЗ був використаний: для руйнування органічних сполук Меркурію, для проведення процесу екстракції Меркурію розчином дитизону в тетрахлориді карбону та для руйнування й гомогенізації екстрактів Меркурію. Експериментально встановлено, що для руйнування органічних сполук меркурію та для руйнування й гомогенізації екстрактів Меркурію оптимальним є використання одночасного впливу УЗ високої та низької частот. Порівняння результатів, отриманих з використанням високочастотного УЗ частотою 0.9-5.0 МГц та низькочастотного ультразвуку частотою 18-100 кГц показало, що найкращі результати були отримані при використанні високочастотного УЗ частотою 1.5-2.5 МГц. Зміна частоти низькочастотного УЗ при руйнуванні меркурійорганічних сполук з 18 до 100 кГц практично не впливає на величину вилучення Меркурію. При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1.5-2.5 Вт/см<sup>2</sup>, а високочастотного – 2.5-3.0 Вт/см<sup>2</sup>. Встановлено залежність між ступенем вилучення Меркурію та вмістом фульвокислот (ФК) у розсолах. Показано, що для розсолів з вмістом ФК до 10 мг/кг, ступінь вилучення Меркурію складає 95-98%, для розсолів з вмістом ФК 10-20 мг/кг, ступінь вилучення Меркурію – 90-95%, а для розсолів з вмістом ФК понад 20 мг/кг, ступінь вилучення Меркурію – менше 90%. При використанні стандартної методики для визначення Меркурію в розсолах з вмістом ФК понад 30 мг/кг, ступінь вилучення Меркурію – менше ніж 80%. При руйнуванні екстрактів Меркурію (меркурій(II) дитизонати в тетрахлориді карбону) максимально можлива величина вилучення Меркурію досягалася при використанні одночасної дії УЗ двох частот - УЗ 18-100 кГц і інтенсивністю 1.5-2.5 Вт/см<sup>2</sup> та УЗ частотою 1.0-2.5 МГц й інтенсивністю 2.5-3.0 Вт/см<sup>2</sup> протягом 15-30 с. При екстракції Меркурію під дією УЗ максимально можлива ступінь вилучення Меркурію спостерігалася при частоті УЗ 500-800 кГц та інтенсивності 0.3-0.5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 1-3 хв. Розроблена методика визначення Меркурію в природних розсолах з нижньою межею визначення 0.0005 мг/л. При цьому відносне стандартне відхилення отриманих результатів складає 0.06-0.09, а за стандартною методикою  $S_r \geq 0.12$ . Поліпшення відтворюваності отриманих результатів дозволяє більш точно простежити тенденцію коливання вмісту Меркурію в природних розсолах як внаслідок антропогенного забруднення, так і внаслідок використання розсолів різних родовищ та з різної глибини свердловин.

**Ключові слова:** ультразвук, Меркурій, природні розсоли, атомно-абсорбційний метод «холодної пари», фульвокислоти, аналіз, метрологічні характеристики.

**Вступ**

Найбільш ефективним для визначення мікрокількостей Меркурію вважається метод, заснований на відновленні її до атомарного стану станум(II) хлоридом та визначенні його вмісту абсорбцією "холодної пари" [1].

Для зниження межі виявлення вищеописаного методу авторами роботи [2] запропоновано екстрагувати Меркурій розчином дитизону в метилізобутилкетон з подальшою гомогенізацією екстракту етанолом і відновленням Меркурію до атомарного стану станум(II) хлоридом. Однак, наявність в водах, розсолах і розчинах кухонної солі органічних речовин не дозволяє повністю перевести Меркурій в екстракт; крім того повнота відновлення Меркурію до атомарного стану з хелатного комплексу знижується [2].

Запропоновано метод визначення Меркурію у водах, розсолах і розчинах кухонної солі, який включає руйнування меркурійорганічних сполук дією УЗ частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-15 Вт/см<sup>2</sup> протягом 60-80 с, екстракційне концентрування Меркурію розчином дитизону в тетрахлориді карбону, руйнування екстракту Меркурію дією ультразвуку (УЗ) частотою 18-24 кГц, інтенсивністю 12.5-20 Вт/см<sup>2</sup>, відновлення Меркурію до атомарного стану станум(II) хлоридом та визначення вмісту Меркурію абсорбцією "холодної пари" [3]. Недоліками методу є низька точність і недостатня відтворюваність результатів визначення Меркурію (відносне стандартне відхилення результатів  $S_r \geq 0.15$ ), що пов'язано з неможливістю повного руйнування меркурійорганічних сполук дією УЗ тільки однієї частоти.

Для інтенсифікації фізико-хімічних процесів запропоновано використання одночасної дії УЗ двох частот, що сильно розрізняються. При цьому швидкість одних фізико-хімічних процесів змінювалась, наприклад - окиснення КІ з утворенням I<sub>2</sub>, зменшувалася, інших (емульгування, диспергування) - збільшувалася. За даними Маргуліса М.А. причина лежить в особливостях утворення та схлопування кавітаційних бульбашок [4]. При дії двочастотного УЗ, при якому переважно (більше 90%) утворюються та схлопуються малі сферичні кавітаційні бульбашки, інтенсифікуються саме останні процеси [4]. Слід також зазначити, що кожному поєднанню двох частот відповідає утворення кавітаційних пухирців, що впливають на відповідні фізико-хімічні процеси [4]. Тобто необхідні експериментальні дослідження щодо використання двочастотного УЗ зі зміною параметрів УЗ для інтенсифікації різних фізико-хімічних процесів.

Було запропоновано [5] використання УЗ двох частот для руйнування меркурійорганічних сполук в розчинах кухонної солі, розсолах і природних водах, а також для руйнування екстрактів Меркурій перед його відновленням.

Авторами роботи [6] було використано одночасну дію УЗ високої та низької частот для переведення з'єднань Плюмбуму, Купруму та Кадмію в розчинах цукру в кінетично лабільні сполуки.

Метою даної роботи є розробка експресної методики атомно-абсорбційного визначення Меркурію в природних розсолах з використанням одночасної дії УЗ високої на низької частот.

### Експериментальна частина

УЗ обробку проводили модернізованим УЗ диспергатором УЗДН-1М (Україна) з набором магнітострикційних трубчастих випромінювачів, що працюють в діапазоні від 18 до 100 кГц при інтенсивності від 0.5 до 25 Вт/см<sup>2</sup>. Операційні параметри УЗ диспергатору УЗДН-1М: вихідна електрична потужність – до 400 Вт, номінальна напруга живлення від мережі однофазного змінного струму частотою 50 Гц – 220 В, регулювання вихідної потужності – плавне, номінальні робочі частоти генератору – змінні від 18 до 100 кГц, витрата води для охолодження випромінювачів – 0,75 л/хв.

Використовували також ультразвуковий генератор типу 24-УЗГИ-К-1.2 (компанія «Релтек» Росія) до якого підключали магнітострикційні й п'єзоелектричні випромінювачі, що дозволяють створювати в досліджуваних розчинах ультразвукові коливання частотою 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 440, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 880, 900, 950, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000 та 5000 кГц. Застосовували стандартні магнітострикційні та п'єзоелектричні ультразвукові випромінювачі типу ЦТС-19, виготовлені із цирконату титану-свинцю із захисним покриттям з фторопласту виробництва компанії «Релтек» (Росія), також використовували вищеприписані ультразвукові випромінювачі виготовлені за ліценцією компанії «Релтек» (Росія) на дослідно-експериментальному машинобудівному заводі Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості [7].

Вміст Меркурію визначали з використанням ртутного фотометру (Юлія – 2 (Україна, робочий діапазон 0.05 – 5.00 мкг/л).

Параметри зовнішнього акустичного поля визначали розрахунковим і експериментальним шляхом за методикою [8,9]. Використовували реактиви кваліфікації не нижче х.ч. Розчини приготували на бідистильованій воді.

*Методика роботи* була наступна. З досліджуваних розсолів загальною мінералізацією 280-320 г/л попередньо видаляли Меркурій [9]. Після цього розсоли підкисляли до рН 1, вводили стандартний розчин Меркурію(II) 0.050 мкг/л, впливали двочастотним УЗ і проводили екст-

ракційне концентрування Меркурію з подальшим його визначенням в екстракті методом «холодної пари». Розраховували ступінь вилучення Меркурію як відношення кількості знайденого Меркурію до кількості введеного (%). Також проводили дослідження з використанням синтетичних розсолів на основі натрій хлориду х.ч. для спектрального аналізу (300 г/л), вводили відповідні кількості фульвокислот та Меркурію 0.050 мкг/л. Результати визначення ступеню вилучення Меркурію обома методами були достатньо близькими ( $\leq \pm 0,5\%$ ). Фульвокислоти виділяли з розсолу озера Джакси-Клич (Казахстан) згідно методики, описаної в роботі [9].

### Результати та їх обговорення

Зміна частоти низькочастотного УЗ при руйнуванні меркурійорганічних сполук з 18 до 100 кГц практично не впливає на величину вилучення Меркурію (табл.1).

**Таблиця 1.** Вплив частоти низькочастотного УЗ та вмісту фульвокислот на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні меркурійорганічних сполук

Проба / вміст ФК	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при частоті низькочастотного УЗ (кГц)							
	17	18	44	50	60	80	100	110
Розсіл Мозирського родовища (республіка Беларусь), вміст ФК – 5.53 мг/кг	88	98	97	97	97	96	97	90
Розсіл Генічеського солезаводу (Україна), вміст ФК – 12.24 мг/кг	83	95	95	95	94	94	94	81
Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	52	92	93	93	90	90	91	65
*Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	36	80	81	82	81	82	83	39
*Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	36	80	81	82	81	82	83	39
**Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	32	47	61	59	58	35	26	11

У цій таблиці та в наступних представлено усереднені результати 6 дослідів. Частота високочастотного УЗ 1.5 МГц, інтенсивність – 3 Вт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність низькочастотного УЗ – 2 Вт/см<sup>2</sup>. Час дії УЗ – 30 с. \*Проведення дослідів в умовах використання тільки ультразвуку низької частоти. \*\*Проведення дослідів в умовах не протіканні звукохімічних реакцій, при насиченні проби CO<sub>2</sub>[4].

Проведення дослідів в умовах використання тільки ультразвуку однієї низької частоти показало, що саме використання двочастотного ультразвуку дає необхідний позитивний ефект (табл.1). За даними Маргуліса М.А. [4] це пов'язано з особливостями утворення та схлопування кавітаційних пухирців при двочастотній дії ультразвуку, при якій утворюються малі сферичні кавітаційні пухирці при схлопуванні саме яких і інтенсифікуються дані процеси. При проведенні дослідів в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій, тобто при насиченні проби CO<sub>2</sub> (оскільки CO<sub>2</sub> проникає в кавітаційну порожнину на ранній стадії її розвитку та заважає електричному пробію та ефективно дезактивує збуджені стани) [4] ступінь вилучення Меркурію значно зменшується (табл. 1). Тобто визначальним фактором інтенсифікуючої дії УЗ на дані процеси є протікання звукохімічних реакцій (табл. 1).

За результатами табл.1 також можна дійти висновку, що вміст ФК впливає на ступінь вилучення Меркурію: чим більший вміст ФК, тим менший ступінь вилучення Меркурію (табл.1). Раніше нами було встановлено, що органічні речовини (99 %) природних розсолів представлені фульвокислотами, вміст котрих може досягати від 5.00 до 100.00 мг/кг, зокрема для більшості родовищ природних розсолів, вміст ФК у природних розсолів складає 5.00 – 20.00 мг/кг) [9].

Порівнюючи результати, отримані з використанням високочастотного УЗ частотою 0.9-5.0 МГц показало, що найкращі результати отримано при використанні УЗ частотою 1.5-2.5 МГц (табл. 2). Імовірно, це пов'язано з тим, що саме в цьому частотному діапазоні утворюються відповідні кавітаційні пухирці при схлопуванні саме яких і інтенсифікуються дані процеси [4].

Також із табл. 2 виходить, що використання тільки одного високочастотного ультразвуку призводить до значного зменшення ступеня вилучення Меркурію.

При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1.5-2.5 Вт/см<sup>2</sup>, а високочастотного – 2.5-3.0 Вт/см<sup>2</sup> (табл. 3). При екстракції Меркурію під дією УЗ максимальний ступінь вилучення Меркурію спостерігався при частоті 500-800 кГц та інтенсивності 0.3-0.5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 1-3 хв. (табл.5).

**Таблиця 2.** Вплив частоти високочастотного УЗ та вмісту фульвокислот на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні меркурійорганічних сполук

Проба / вміст ФК	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при частоті високочастотного УЗ (МГц)							
	0.9	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
Розсіл Мозирського родовища (республіка Беларусь), вміст ФК – 5.53 мг/кг	81	90	97	98	97	86	63	32
Розсіл Генічеського солезаводу (Україна), вміст ФК – 12.24 мг/кг	79	89	95	94	94	80	57	28
Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	63	82	93	93	92	76	50	22
****Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	32	47	61	59	58	35	26	11
****Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	5	3	3	1	-	-	-	-

Частота низькочастотного УЗ 44.0 кГц, інтенсивність – 2 Вт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність високочастотного УЗ - 3 Вт/см<sup>2</sup>. Час дії УЗ – 30 с. \*\*\*\*Проведення дослідів в умовах використання тільки ультразвуку високої частоти.

**Таблиця 3.** Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні меркурійорганічних речовин

Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при інтенсивності УЗ високої частоти, Вт/см <sup>2</sup>					
	2.0	2.5	2.6	2.8	3.0	3.5
Розсіл Мозирського родовища						
1.0	90	90	91	92	93	83
1.5	87	95	96	97	96	84
2.0	86	95	96	97	97	84
2.5	86	95	96	97	98	86
3.0	89	89	88	89	89	86
Розсіл оз. Светлиця						
1.0	60	85	83	84	82	76
1.5	63	90	91	92	93	77
2.0	65	90	91	92	93	74
2.5	67	90	90	90	92	75
3.0	70	73	74	73	71	75

Частота низькочастотного УЗ – 44 кГц, частота високочастотного УЗ – 1.5 МГц. Час дії УЗ – 30 с.

**Таблиця 4.** Вплив часу дії двочастотного ультразвуку на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні меркурійорганічних речовин

Проба	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при часі дії УЗ, с					
	15	20	30	35	40	45
Розсіл Мозирського родовища	90	95	97	98	97	94
Розсіл оз. Світлиця	89	92	93	97	97	93

Частота низькочастотного УЗ – 44 кГц, частота високочастотного УЗ – 1 МГц. Інтенсивність високочастотного УЗ – 3 Вт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність низькочастотного УЗ - 2 Вт/см<sup>2</sup>.

Таким чином, використання саме одночасної дії ультразвуку частотою 18-100 кГц, інтенсивністю 1.5-2.5 Вт/см<sup>2</sup> та УЗ частотою 1.5 - 2.5 МГц, інтенсивністю 2.5-3.0 Вт/см<sup>2</sup> при руйнуванні меркурійорганічних призводить до підвищення ступеню вилучення Меркурію. При цьому час дії УЗ повинен бути 20-40 с (табл. 4).

При руйнуванні екстрактів Меркурію (меркурій(II) дитизонати в тетрахлориді карбону) максимально можлива величина вилучення Меркурію досягалася при використанні одночасної дії УЗ двох частот - УЗ частотою 18-100 кГц та інтенсивністю 1.5-2.5 Вт/см<sup>2</sup>; УЗ частотою 1.5-2.5 МГц та інтенсивністю 2.5-3.0 Вт/см<sup>2</sup> протягом 15-30 с (табл. 6-9).

**Таблиця 5.** Вплив параметрів ультразвуку на ступінь вилучення Меркурію при інтенсифікації екстракції

Інтенсивність УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь вилучення, %	Частота УЗ, кГц	Ступінь вилучення, %	Час дії УЗ, хв.	Ступінь вилучення, %
0.1	91	490	92	0.5	91
0.2	97	500	97	1.0	95
0.3	96	600	98	2.0	97
0.4	97	750	96	2.5	97
0.5	98	800	95	3.0	96
0.6	92	810	91	3.5	92

При визначенні оптимальної інтенсивності УЗ використовували УЗ частотою 500 кГц протягом 2 хв. При визначенні оптимальної частоти УЗ використовували УЗ інтенсивністю 0.4 Вт/см<sup>2</sup> протягом 2 хв. При визначенні оптимального часу дії УЗ використовували УЗ частотою 500 кГц та інтенсивністю 0.4 Вт/см<sup>2</sup>. Дослідження проводили на розсолі Мозирського родовища.

**Таблиця 6.** Вплив частоти низькочастотного УЗ на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні екстракту меркурій(II) дитизонату в ССl<sub>4</sub>

Проба	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при частоті низькочастотного УЗ (кГц)							
	17	18	44	50	60	80	100	110
Розсіл Мозирського родовища	39	97	97	98	98	98	95	43
Розсіл оз. Світлиця	36	90	92	92	92	93	93	37

Частота високочастотного УЗ 1.5 МГц, інтенсивність – 3 Вт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність низькочастотного УЗ – 2 Вт/см<sup>2</sup>. Час дії УЗ – 20 с.

**Таблиця 7.** Вплив частоти високочастотного УЗ на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні екстракту меркурій(II) дитизонату в ССl<sub>4</sub>

Проба	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при частоті високочастотного УЗ (МГц)								
	0.9	1	1.5	2	2.5	3	4	5	
Розсіл Мозирського родовища	70	97	97	97	96	72	43	20	
Розсіл оз. Світлиця	69	91	92	93	92	71	43	19	

Частота низькочастотного УЗ 44.0 кГц, інтенсивність – 2 Вт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність високочастотного УЗ – 3 Вт/см<sup>2</sup>. Час дії УЗ – 20 с.

**Таблиця 8.** Вплив інтенсивності УЗ на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні екстракту меркурій(II) дитизонату в ССl<sub>4</sub>

Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при інтенсивності УЗ високої частоти, Вт/см <sup>2</sup>					
	2.0	2.5	2.6	2.8	3.0	3.5
1.0	70	78	79	84	85	86
1.5	73	97	97	97	97	85
2.0	74	96	98	97	97	84
2.5	75	97	97	97	98	83
3.0	77	81	82	83	84	80

Використано розсіл Мозирського родовища. Частота низькочастотного УЗ – 44 кГц, частота високочастотного УЗ – 1 МГц. Час дії УЗ – 20 с.

**Таблиця 9.** Вплив часу дії УЗ на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні екстракту меркурій(II) дитизонату в  $CCl_4$

Проба	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при часу дії УЗ, с					
	10	15	20	25	30	35
Розсіл Мозирського родовища	80	94	97	97	97	90
Розсіл оз. Світлиця	65	90	93	93	92	82

Частота низькочастотного УЗ – 44 кГц, частота високочастотного УЗ – 1.5 МГц; інтенсивність високочастотного УЗ – 3 Вт/см<sup>2</sup>, інтенсивність низькочастотного УЗ – 2 Вт/см<sup>2</sup>.

Отже, в результаті проведених досліджень розроблена методика визначення вмісту Меркурію в природних розсолах з використанням ультразвуку для руйнування розчинних меркурійорганічних сполук, для інтенсифікації екстракції Меркурію та для руйнування екстракту Меркурію. Правильність методики перевіряли методом «введено-знайдено» (табл. 10), а також аналізом одних і тих же проб за стандартною методикою [10].

**Таблиця 10.** Результати визначення Меркурію (n = 6; P = 0.95)

Проба / вміст фульвокислот	Введено Меркурію, мкг/л	Методика, що пропонується		Стандартна методика	
		знайдено Меркурію, мкг/л	$S_r$	знайдено Меркурію, мкг/л	$S_r$
Розсіл Слов'янського родовища (Україна), вміст ФК – 2.02 мг/кг	—	0.045	0.08	0.038	0.13
	0.050	0.092	0.07	0.080	0.12
Розсіл Мозирського родовища (республіка Беларусь), вміст ФК – 5.53 мг/кг	—	0.075	0.06	0.068	0.12
	0.050	0.118	0.07	0.107	0.12
Розсіл Генічеського солезаводу (Україна), вміст ФК – 12.24 мг/кг	—	0.079	0.07	0.071	0.12
	0.050	0.123	0.08	0.111	0.12
Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	—	0.067	0.07	0.052	0.14
	0.050	0.106	0.08	0.093	0.14
Розсіл оз. Джакси-Клич (Казахстан), вміст ФК – 23.26 мг/кг	—	0.097	0.07	0.083	0.14
	0.050	0.135	0.09	0.114	0.15
Синтетичний розсіл без введення ФК	—	—	—	—	—
	0.050	0.049	0.06	0.043	0.12
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 5.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.048	0.06	0.042	0.12
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 10.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.047	0.08	0.041	0.13
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 20.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.046	0.09	0.040	0.13
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 25.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.042	0.09	0.032	0.14
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 40.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.040	0.09	0.031	0.15
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 50.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.035	0.10	0.027	0.16

Концентрація природних розсолів 280-320 г/л, синтетичних розсолів на основі натрій хлориду х.ч. для спектрального аналізу – 300 г/л. Використали фульвокислоти попередньо виділені з оз. Джакси Клич (Казахстан) за методикою [9].

Також слід зазначити, що руйнування екстрактів, отриманих з матриць, в яких різний вміст фульвокислот, також залежить від їх вмісту (табл. 6). Імовірно, що при дії УЗ на природні розсоли відбувається неповне руйнування комплексів меркурію з ФК. При цьому утворюються комплекси Меркурію з ФК менш стійкі ніж дитизонати. Так, за даними авторів роботи [11] при

дії ультразвуку на природні розсоли відбувається неповне руйнування комплексів Плюмбуму, Купруму та Кадмію ультразвуком з утворенням менш стійких комплексів. Також наше припущення підтверджується результатами аналізу одних і тих же проб за стандартною методикою та методикою, що пропонується.

Наведені у табл. 10 результати визначення Меркурію в природних розсолах свідчать, що найбільш точні результати досягаються при використанні розробленої методики за умови вмісту в розсолах фульвокислот  $\leq 20$  мг/кг. Відносне стандартне відхилення результатів аналізу, отриманих за стандартною методикою становить 0.12-0.17, а з використанням розробленої методики з застосуванням ультразвуку на стадії екстракції та на стадії руйнування  $-0.06-0.09$ . Поліпшення відтворюваності отриманих результатів дозволяє більш точно простежити тенденцію коливання вмісту Меркурію в природних розсолах, як внаслідок антропогенного забруднення, так і внаслідок використання розсолів різних родовищ та з різною глибиною свердловин.

Також з результатів експериментальних досліджень можна дійти висновку, що вміст у розсолах ФК понад 20 мг/кг вимагає для отримання достовірних результатів аналізу проведення додаткових досліджень. Слід зазначити, що такий вміст ФК має не більше 10 % родовищ розсолів, котрі у теперішній час не мають промислового значення.

*Методика визначення вмісту Меркурію в природних розсолах.* Нижня межа визначення Меркурію – 0.0005 мкг/л. Відносне стандартне відхилення - 0.06 – 0.09. Діапазон вимірювань масової частки Меркурію - 0.0005 – 0.5000 мкг/л.

У хімічний реактор місткістю 1500 мл приливають: 1000 мл природного розсолу та діють УЗ частотою 18-100 кГц, інтенсивністю 1.5-2.5 Вт/см<sup>2</sup> і УЗ частотою 1.5 - 2.5 МГц, інтенсивністю 2.5-3.0 Вт/см<sup>2</sup> протягом 20-40 с. Потім підкислюють оброблений розчин нітратною кислотою до рН 1-2, додають 10 мл 0.002% -ного розчину дитизону в тетрахлориді карбону та діють УЗ частотою 500-800 кГц, інтенсивністю 0.3-0.5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 1 -3 хв. Екстракти за допомогою центрифугування при 2000 об/хв. відокремлюють від розчину та переносять в хімічний реактор місткістю 50 мл. Перший реактор промивають 5 мл тетрахлоридом карбону та об'єднують промивний розчин з екстрактом. До екстрактів доливають 5 мл бідистильованої води та проводять руйнування органічного екстракту Меркурію одночасною дією УЗ частотою 18-100 кГц та інтенсивністю 1.5-2.5 Вт/см<sup>2</sup>, УЗ частотою 1.5-2.5 МГц та інтенсивністю 2.5- 3.0 Вт/см<sup>2</sup> протягом 15-30 с. Цей процес проводять під тягою в зв'язку з виділенням хлору. Отриманий розчин переносять в реактор аналізатора Меркурію і встановлюють вміст Меркурію методом абсорбції "холодної пари".

### Література

1. Гладышев В.П. Аналитическая химия ртути. – М.: Наука, 1974. – 150 с.
2. Шевчук И.А., Метиль Н.И. Повышение чувствительности непламенного атомно-абсорбционного определения ртути в водах // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9, № 3. – С. 247–249.
3. А.с. 1730575 СССР, МКИ G 01 N 31/00. Способ определения ртути / Ф.А. Чмиленко, А.Н. Бакланов, В.Т. Чуйко (СССР). – № 768147/26; заявл. 08.12.89; опубл. 30.04.92, Бюл. № 16. – 3 с.
4. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция – М.: Химия, 1986. – 288 с.
5. Патент на корисну модель № 36250, Україна, МПК G01N 31/00. Спосіб визначення ртуті у розчинах / Авдєєнко А.П., Бакланов О.М., Белова О.О.; заявник та патентовласник Донбаська держав-на машинобудівна академія. – № u 2008 02873; заявл. 05.03.08; опубл. 27.10.08, Бюл. № 20. – 8 с.
6. Ultrasound in the determination of lead, copper and cadmium in the sugar and products on its basis / Yurchenko O.I., Kalinenko O.S., Baklanov A.N., Belova E.A., Baklanova L.V. // ISJ Theoretical & Applied Science. –2016. – Vol. 33, N 1. – P. 158-163.
7. Ultrasound to intensify of food dry mineralization by the oxidants in vapor form / Yurchenko O.I., Baklanov A.N., Belova E.A., Kalinenko O.S., Baklanova L.V. // ISJ Theoretical & Applied Science – 2015. – Vol. 27, N 7. – P. 122-129.
8. Модифицирование концентратов в комбинированных и гибридных атомных и молекулярных абсорбционных методах анализа: монография / А.С. Алемасова, Т. Н. Симоно-



- ва, А.Н. Рокун, Н.Д. Щепина, Н.В. Алемасова, Е.А. Белова, А.Н. Федотов. – Донецк: Вебер, Донецкое отделение. – 2009. – 181 с.
9. Бакланов О.М. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів: монографія / О.М. Бакланов, А.П. Авдєєнко, Ф.О. Чмилєнко, Л.В. Бакланова.- Краматорськ, 2011.- 288 с.
  10. ДСТУ 13685:2015 Сіль кухонна харчова. Методи випробувань
  11. Бакланов А.Н., Чмилєнко Ф.А. Состояние примесей металлов в рассолах и растворах поваренной соли // Химия и технология воды. – 2000. – Т. 22, № 4. – С. 383–389.

### References

1. Gladyshev V.P. Analiticheskaya himiya rtuti. - M.: Nauka, 1974. - 150 s.
2. Shevchuk I.A., Metil N.I. Povyshenie chuvstvitelnosti neplamennogo atomno-absorbcionnogo opredeleniya rtuti v vodah // Himiya i tehnologiya vody. - 1987. - Т. 9, № 3. - S. 247-249.
3. A.s. 1730575 SSSR, MKI G 01 N 31/00. Sposob opredeleniya rtuti / F.A. Chmilenko, A.N. Baklanov, V.T. Chuyko (SSSR). - № 768147/26; zayavl. 08.12.89; opubl. 30.04.92, Byul. № 16. - 3 s.
4. Margulis M.A. Zvukohimicheskie reakcii i sonolyuminescenciya - M.: Himiya, 1986. - 288 s.
5. Patent na korisnu model № 36250, Ukraina, MPK G01N 31/00. Sposib viznachennya rtuti u rozchinah / Avdeenko A.P., Baklanov O.M., Belova O.O.; zayavnik ta patentovlasnik Donbaska derjavna mashinobudivna akademiya. - № u 2008 02873; zayavl. 05.03.08; opubl. 27.10.08, Byul. № 20. - 8 s.
6. Ultrasound in the determination of lead, copper and cadmium in the sugar and products on its basis / Yurchenko O.I. [et al.] // ISJ Theoretical & Applied Science. Section 9. Chemistry and chemical technology. -2016. - V. 1, No 33. - P. 158-163.
7. Ultrasound to intensify of food dry mineralization by the oxidants in vapor form / Yurchenko O. I. [et al.]// ISJ Theoretical & Applied Science. Section 9. Chemistry and chemical technology. - 2015. - V. 7, No 27. - P. 122-129.
8. Modificirovanie koncentratov v kombinirovanny'h i gibridnyh atomnyh i molekulyarnyh absorbcionnyh metodah analiza: monografiya / A.S. Aлемасова, Т. N. Šimonova, A.N. Rokun, N.D. Shepina, N.V. Aлемасова, E.A. Belova, A.N. Fedotov. - Doneck: Veber, Doneckoe ot-delenie. - 2009. - 181 s.
9. Baklanov O.M. Analitichna himiya kuhonnoi soli ta rozsoliv: monografiya / O.M. Baklanov, A.P. Avdeenko, F.O. Chmilenko, L.V. Baklanova.- Kramatrosk, 2011.- 288 s.
10. DSTU 3583:2015 Síl' kukhonna kharchova. Metodi viprobuvan'
11. Baklanov A.N., Chmilenko F.A. Sostoyaniye primesey tyazhelikh metal lov v rassolakh i rastvorakh povarennoy soli // Khimiya i tehnologiya vody. – 2000. – Т. 22, № 4. – С. 383–389.

*Поступила до редакції 19 квітня 2018 р.*

О.И. Юрченко\*, Т.В. Черножук\*, Л.В. Бакланова<sup>†</sup>, О.Н. Бакланов<sup>†</sup>, А. А. Кравченко\*. Двухчастотный ультразвук в подготовке проб природных рассолов для определения ртути абсорбцией «холодного пара».

\* Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, площа Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

<sup>†</sup> Українська інженерно-педагогічна академія, кафедра охорони праці та екологічної безпеки, ул. Мира, 5, г. Бахмут, 84500, Україна

Изучено использование двочастотного ультразвука (УЗ) при подготовке проб рассолов для определения ртути абсорбцией «холодного пара». При этом УЗ был использован: для разрушения органических соединений ртути, для проведения процесса экстракции ртути раствором дитизона в тетрахлориде углерода и для разрушения и гомогенизации экстрактов ртути. Экспериментально установлено, что для разрушения органических соединений ртути и для разрушения и гомогенизации экстрактов ртути оптимальным является использование одновременного влияния УЗ высокой и низкой частот. Сравнение результатов, полученных с использованием высокочастотного УЗ частотой 0.9-5.0 МГц и низкочастотного ультразвука частотой 18-100 кГц показало, что лучшие результаты были получены при использовании высокочастотного УЗ частотой 1.5-2.5 МГц. Изменение частоты низкочастотного УЗ при разрушении ртутьорганических соединений с 18 до 100 кГц практически не влияет на величину извлечения ртути. При этом интенсивность низ-

кочастотного УЗ должна быть 1.5-2.5 Вт/см<sup>2</sup>, а высокочастотного – 2.5-3.0 Вт/см<sup>2</sup>. Установлена зависимость между степенью извлечения ртути и содержанием фульвокислот (ФК) в рассолах. Показано, что для рассолов с содержанием ФК до 10 мг/кг, степень извлечения ртути составляет 95-98%, для рассолов с содержанием ФК 10-20 мг/кг, степень извлечения ртути – 90-95%, а для рассолов с содержанием ФК более чем 20 мг/кг, степень извлечения ртути – меньше 90%. При использовании стандартной методики для определения ртути в рассолах с содержанием ФК более чем 30 мг/кг, степень извлечения ртути – меньше 80%. При разрушения экстрактов ртути (ртутьдитизонаты в тетрахлориде углерода) максимально возможная величина извлечения ртути достигалась при использовании одновременного влияния УЗ двух частот - УЗ 18-100 кГц и интенсивностью 1.5-2.5 Вт/см<sup>2</sup> и УЗ частотой 1.0-2.5 МГц и интенсивностью 2.5-3.0 Вт/см<sup>2</sup> на протяжении 15-30 с. При экстракции ртути под действием УЗ максимально возможная степень извлечения ртути наблюдалась при частоте УЗ 500-800 кГц и интенсивности 0.3-0.5 Вт/см<sup>2</sup> на протяжении 1-3 мин. Разработана методика определения ртути в природных рассолах с нижней границей определения 0.0005 мкг/л. При этом относительное стандартное отклонение полученных результатов составляет 0.06-0.09, а по стандартной методике  $S_r \geq 0.12$ . Улучшение воспроизводимости полученных результатов позволяет более точно проследить тенденцию колебаний содержания ртути в природных рассолах как впоследствии антропогенного загрязнения, так и впоследствии использования рассолов разных месторождений и с разных глубин скважин.

**Ключевые слова:** ультразвук, ртуть, природные рассолы, атомно-абсорбционный метод «холодного пара», фульвокислоты, анализ, метрологические характеристики.

O.I. Yurchenko\*, T.V. Chernozhuk\*, L.V.Baklanova<sup>†</sup>, A.N. Baklanov<sup>†</sup>, O. A.Kravchenko\*. Two frequency ultrasound in preparation of the samples of natural brines to determine mercury by “cold vapor” absorption.

\* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

<sup>†</sup> Ukrainian Engineering and Pedagogical Academy, Department of Occupational Safety and Ecological Safety, 5 Mira str., 84500 Bakhmut, Ukraine

Using of two-frequency ultrasound (US) in preparation of the samples of brines to determine Mercury by “cold vapor” absorption was studied. At this process US was used for: to destruct organic Mercury compounds, to carry out the process of Mercury extraction by ditione in Carbon tetrachloride solution and to destruction and homogenization of Mercury extracts. It was found out by experiment that: to destruct organic Mercury compounds, also to destruct and homogenize Mercury extracts using of simultaneous action of US of high and low frequencies is optimal. Comparison of the results, obtained with use of US of high (0.9-5.0 MHz) and low (18-100 kHz) frequencies show us that the best results were obtained with use of US of high (1.5-2.5 MHz) frequency. Change of frequency of low frequency US from 18 up to 100 kHz does not make the significant influence on the value of Mercury extraction at destruction of organic Mercury compounds. At this process intensity of low frequency US should be 1.5-2.5 W/cm<sup>2</sup>, of high frequency-2.5-3.0 W/cm<sup>2</sup>. The dependence between the degree of Mercury extraction and contain of fulvic acids (FA) in brines was determined. It was shown that for brines with contains of FA up to 10 mg/kg, the degree of Mercury extraction is 95-98%, for brines with contains of FA 10-20 mg/kg, the degree of Mercury extraction is 90-95%, and for brines with contains of FA above 20 mg/kg, the degree of Mercury extraction less than 90%. At using the standard methodic to determine Mercury in brines with contains of FA above 30 mg/kg, the degree of Mercury extraction less than 80%. At the destruction of Mercury extracts (Mercury (II) ditionates in Carbon tetrachloride) the maximal possible value of Mercury extraction was observed at simultaneous action of US of two frequencies- 18-100 kHz and intensity 1.5-2.5 W/cm<sup>2</sup>, of frequency- 1.0-2.5 MHz and intensity 2.5-3.0 W/cm<sup>2</sup> during 15-30 s. At Mercury extraction under US action the maximal possible value of Mercury extraction was observed at frequency- 500-800 kHz and intensity 0.3-0.5 W/cm<sup>2</sup> during 1-3 min. The methodic to determine Mercury in natural brines with low end 0.0005 mkg/l was developed. The standard deviation of the obtained results is 0.06-0.09, according to standard methodic  $S_r \geq 0.12$ . Simplification of reproducibility of the obtained results let us to control the tendency of fluctuations of Mercury content in natural brines as a result of anthropogenic pollution also as a result to using brines from various sources from various depth of the well.

**Keywords:** ultrasound, Mercury, natural brines, atomic- absorption “cold vapor” method, fulvic acids, analysis, metrological characteristics.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 30 (53), 2018

УДК 543.422.3+543.33+543-4

**ПРОВЕРКА АДДИТИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ  
Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ИНДИКАТОРНЫХ ПЛЕНОК**

**Е.А. Решетняк<sup>\*,a</sup>, В.Н. Шевченко<sup>†,b</sup>, Н.М. Лысак<sup>\*,c</sup>, Н.А. Никитина<sup>\*,d</sup>**

*\* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

*† Харьковский научно-исследовательский экспертно-криминалистический центр МВД Украины, отдел исследования материалов, веществ и изделий, ул. Ковтуна, 32, Харьков, 61036, Украина*

*a. e-mail: [reshetnyak@univer.kharkov.ua](mailto:reshetnyak@univer.kharkov.ua), ORCID: 0000-0002-6826-2790*

*b. e-mail: [valerashevchenko2008@rambler.ru](mailto:valerashevchenko2008@rambler.ru), ORCID: 0000-0002-4717-0037*

*c. e-mail: [n.m.lysak@gmail.com](mailto:n.m.lysak@gmail.com), ORCID: 0000-0001-5338-4704*

*d. e-mail: [nikitina@karazin.ua](mailto:nikitina@karazin.ua), ORCID: 0000-0002-8792-4403*

Статистические 3s- и t-критерии применили для проверки аддитивности аналитического сигнала в твердофазной спектрофотометрии при определении суммарного содержания ионов пяти переходных металлов с использованием индикаторных желатиновых пленок с иммобилизованным 4-(2-пиридилазо)-резорцином. Установлено, что аналитический сигнал от суммы металлов, находящихся как в равных концентрациях, так и в разных соотношениях их молярных концентраций, не имеет значимых отклонений от аддитивности во всем диапазоне определяемых содержаний металлов. Правильность определений суммарного содержания металлов доказана независимым методом.

**Ключевые слова:** сумма металлов, желатиновая пленка, аддитивность аналитического сигнала, статистические критерии, твердофазная спектрофотометрия, визуальная колориметрия.

### Введение

Расширение ассортимента твердофазных реагентов для суммарного определения аналитов является необходимым условием для разработки новых методик химического анализа. Твердофазные реагенты на сумму металлов получают путем иммобилизации хромогенных реагентов на сорбенте за счет адсорбции, испарения или других нехимических приемов, а также путем их ковалентного (химического) закрепления. В качестве хромогенных реагентов обычно используют хорошо известные металлоиндикаторы; сорбентами служат, например, порошкообразные и мембранные целлюлозные материалы [1,2], волокнистые материалы [3,4], ионообменники [5], силикагели [6], золь-гель материалы [7], бумага [8-10], порошкообразные диасорбы [11], полимерные мембраны [12], полиметакрилатные матрицы [13], пленки на основе отвержденного желатинового геля [14-18]. Желатиновые пленки относят к оптически прозрачным полимерным материалам, их можно фотометрировать или использовать для визуальной колориметрии. Наличие в макромолекулах желатина большого числа заряженных групп и неполярных фрагментов позволяет вводить в пленки ионные формы реагентов и достаточно гидрофобные соединения [19]. Оптические характеристики модифицированных желатиновых пленок сохраняются в течение длительного времени.

Твердофазные реагенты применяют для инструментального или визуального определения металлов непосредственно в фазе сорбента после их извлечения и концентрирования. При этом оценивают содержание каждого металла по индивидуальному сигналу [1,4-7,11,13,16-18] либо после разделения суммарного сигнала с помощью хемометрических алгоритмов [2,9,15], а также определяют суммарное содержание металлов [3,7,8,10-12,14,15].

Известно, что определение суммарного содержания однотипных аналитов возможно при соблюдении принципа аддитивности измеряемого свойства. Выполнение неселективных индикаторных реакций на сорбентах разной природы не снимает проблемы возможного отклонения от аддитивности аналитического сигнала (АС). Нарушение аддитивности измеряемого свойства

могут вызвать конкурирующие взаимодействия, неполнота основной реакции, «борьба» за реагент, распад продуктов реакции со временем.

Приемы проверки аддитивности АС в спектрофотометрии растворов известны. Методологии спектрофотометрического анализа растворов неразделенных смесей посвящены работы [20-24], в которых авторы рассматривают проблемы, связанные с неаддитивностью светопоглощения неразделенных смесей однотипных аналитов (биоантиоксидантов фенольного типа, смеси бензойной кислоты и этилендиамина, смесей цис- и транс-изомеров, смесей лекарственных препаратов); обсуждают причины, их вызывающие; предлагают способы выявления и прогнозирования отклонений от аддитивности (ОА). Отмечая, что стандартных способов выявления статистически значимых ОА на фоне случайных погрешностей нет, авторы предлагают проверять аддитивность светопоглощения неразделенных смесей одним из трех способов [20]: при неизменном составе исследуемой смеси использовать статистические критерии  $3s$  или  $t$ ; варьировать содержание одного из компонентов смеси; одновременно варьировать содержание нескольких или всех компонентов смеси.

В работе [25] мы впервые показали принципиальную возможность применения статистических  $3s$ - и  $t$ -критериев для проверки аддитивности измеряемого сигнала от окрашенных металлокомплексов, иммобилизованных на различных сорбентах (пенополиуретане, бумаге, в желатиновой пленке), были предложены и новые критерии. Выводы об аддитивности АС разной природы были сделаны для случая, когда концентрации металлов в их смеси были равными. При анализе реальных объектов такая ситуация встречается редко.

Цель данной работы — применить статистические  $3s$  и  $t$ -критерии для проверки аддитивности светопоглощения иммобилизованных в желатиновой пленке комплексов 4-(2-пиридилазо)-резорцина с ионами металлов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ , находящихся как в равных концентрациях, так и в разных соотношениях их молярных концентраций, во всем диапазоне определяемых содержаний металлов.

## Экспериментальная часть

### Реактивы и материалы

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Исходные водные растворы солей металлов и реагента 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) готовили растворением соответствующих навесок препаратов. Точную концентрацию ионов металлов в исходных растворах солей устанавливали методом титриметрии [26]. Рабочие растворы готовили перед проведением эксперимента разбавлением исходных. Требуемое значение  $\text{pH } 5$  в растворах поддерживали ацетатным буфером.

В качестве прозрачного полимерного сорбента применяли фотографическую пленку для офсетной печати фирмы Agfa, из желатинового слоя которой полностью удаляли галогениды серебра.

### Приборы и методики исследований

Подготовку фотографической пленки к работе, иммобилизацию реагента и металлокомплексов в отвержденном желатиновом слое пленки проводили в соответствии с методикой, описанной в [14,25]. Извлечение реагента в желатиновый слой фотопленки проводили из водного раствора  $0.001$  моль/л ПАР в течение  $45$  мин. Индикаторные пленки с иммобилизованным реагентом были равномерно окрашены в желтый цвет, их хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте. Пленки с реагентом выдерживали в растворе солей металлов в течение  $15$  мин.

Окрашенные пленки фотометрировали на спектрофотометре Hitachi U-2000 и фотоколориметре КФК-3, закрепляя пленки в держателе непосредственно в кюветном отделении прибора. Светопоглощение пленок с металлокомплексами (красного цвета различной интенсивности) измеряли относительно желтой пленки с реагентом.

Аддитивность светопоглощения смеси металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновой пленке, проверяли двумя способами – по методике, описанной нами в [25] (способ I), и по методике, подобной описанной в [20, 21] для растворов неразделенных смесей аналитов (способ II). Готовили два типа растворов: растворы индивидуальных солей металлов и растворы, содержащие пять ионов металлов одновременно.

*Способ I:* концентрацию ионов металлов в индивидуальных растворах ( $c$ ) задавали равной суммарной концентрации металлов в их смеси ( $c_{\Sigma}$ ), при этом молярные концентрации металлов в смеси были равными ( $c_{\Sigma}/5$ );

*Способ II:* концентрации ионов металлов в индивидуальных растворах задавали такими же, какие были в их смеси, при этом соотношение концентраций металлов в растворах их смеси варьировали.

В каждый раствор погружали на 15 мин по 3-4 ( $m$ ) образца пленок с реагентом, пленки затем высушивали на воздухе. В диапазоне длин волн 480-580 нм измеряли спектры поглощения иммобилизованных в пленках индивидуальных металлокомплексов и спектры суммарного поглощения смеси металлокомплексов. В указанном спектральном диапазоне через каждые 5 нм выбирали длины волн ( $\lambda$ ) и для каждой выбранной  $\lambda$  вычисляли суммы измеренных значений светопоглощения ( $\Sigma A$ ) индивидуальных комплексов металлов. Для каждого металлокомплекса получали  $m$  спектров поглощения, поэтому вычисленных сумм для каждой  $\lambda$  было также  $m$  значений; из них вычисляли средние значения и дисперсии  $s_1^2$ . Одновременно для каждой  $\lambda$  усредняли измеренные  $m$  значений суммарного светопоглощения смеси металлокомплексов ( $A_{\Sigma}$ ) и вычисляли дисперсии  $s_2^2$ .

Найденные средние значения  $\Sigma A$  и  $A_{\Sigma}$  сравнивали по  $t$ -критерию Стьюдента, предварительно проверяя дисперсии  $s_1^2$  и  $s_2^2$  на однородность по критерию Фишера при  $P = 0.99$ . Вычисляли экспериментальное значение критерия по формулам:

$$\text{Способ I:} \quad t_{\text{экс}} = |A_{\Sigma} - \Sigma A / 5| / s_d, \quad (1)$$

$$\text{Способ II:} \quad t_{\text{экс}} = |A_{\Sigma} - \Sigma A| / s_d. \quad (2)$$

Значения обобщенного по двум выборкам стандартного отклонения  $s_d$  находили по формуле:

$$s_d = \left[ (s_1^2 + s_2^2) / m \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Гипотезу о неаддитивности светопоглощения смеси металлокомплексов отвергали, если значение  $t_{\text{экс}}$  не превышало критического значения  $t$ -критерия для числа степеней свободы  $f=2m-2$  и уровня значимости 1% ( $t_{\text{крит}} = t_{0.01, f}$ ). В этом случае на фоне случайных погрешностей отклонения от аддитивности светопоглощения исследуемой смеси иммобилизованных в пленке металлокомплексов при выбранной длине волны будут статистически незначимы.

При использовании  $3s$ -критерия аналогичный вывод делали, если выполнялись неравенства:

$$\text{Способ I:} \quad \Delta A' = |A_{\Sigma} - \Sigma A / n| < 3s, \quad (4)$$

$$\text{Способ II:} \quad \Delta A' = |A_{\Sigma} - \Sigma A| < 3s, \quad (5)$$

где  $s$  – единичное стандартное отклонение значений  $A_{\Sigma}$  при повторном приготовлении образцов пленок и измерении при выбранных длинах волн суммарного поглощения смеси иммобилизованных в пленке металлокомплексов, т. е.  $s = (s_2^2)^{1/2}$ .

## Результаты и их обсуждение

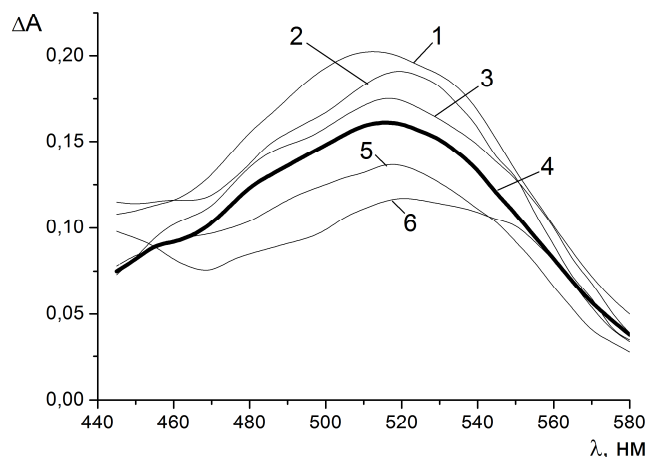
Спектры поглощения иммобилизованных в желатиновой пленке индивидуальных металлокомплексов и их суммы представлены на рис. 1; спектры перекрываются в широком диапазоне длин волн, что подтверждает низкую селективность иммобилизованного в пленке 4-(2-пиридилазо)-резорцина. Этот твердофазный реагент можно использовать для определения суммарного содержания металлов, однако необходима предварительная проверка аддитивности светопоглощения суммы иммобилизованных металлокомплексов.

Линейность градуировочной зависимости, которую описывали уравнением  $\Delta A = (3.90 \pm 0.06) \cdot 10^3$ , наблюдали в диапазоне суммарного содержания металлов  $(0.25-6.5) \cdot 10^{-5}$  моль/л (в каждом растворе все ионы металлов имели равные молярные концентрации). Именно в этом диапазоне суммарного содержания металлов мы провели изучение аддитивности аналитического сигнала.

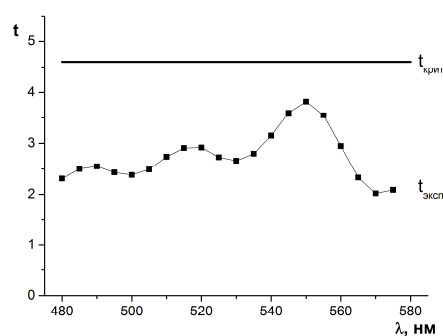
*Выявление отклонений от аддитивности светопоглощения металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновой пленке, при их равных молярных концентрациях в смеси — способ I.*

В работе [25] мы показали работоспособность статистических критериев для оценки аддитивности суммарного аналитического сигнала на примере только одной суммарной

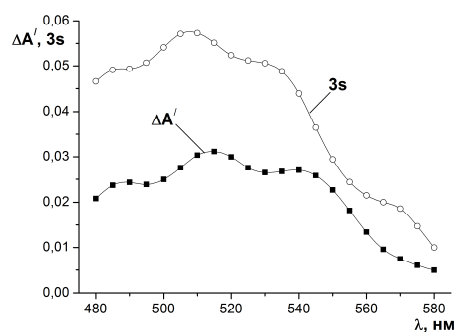
концентрации ионов металлов. Чтобы доказать справедливость сформулированных выводов, мы расширили эксперимент – приготовили шесть растворов с суммарными концентрациями металлов:  $7 \cdot 10^{-6}$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $3 \cdot 10^{-5}$ ,  $4 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  и  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л; приготовили по шесть растворов для каждого иона металла с такими же концентрациями и получили по 3-4 образца индикаторных пленок, соответствующих каждому раствору. Провели измерения и соответствующие вычисления согласно описанной выше методике.



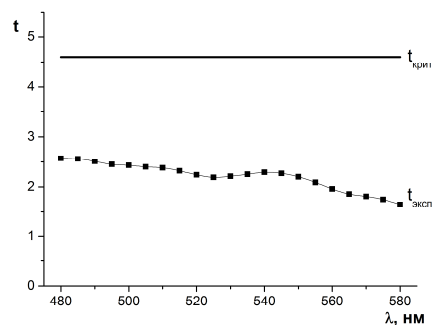
**Рисунок 1.** Спектры поглощения иммобилизованных в желатиновой пленке металлокомплексов и их суммы: 1 –  $\text{Ni}^{2+}$ , 2 –  $\text{Cu}^{2+}$ , 3 –  $\text{Co}^{2+}$ , 4 –  $\Sigma\text{M}^{2+}$ , 5 –  $\text{Zn}^{2+}$ , 6 –  $\text{Pb}^{2+}$ ; в растворах  $c(\text{M}^{2+}) = c(\Sigma\text{M}^{2+}) = 4.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л.



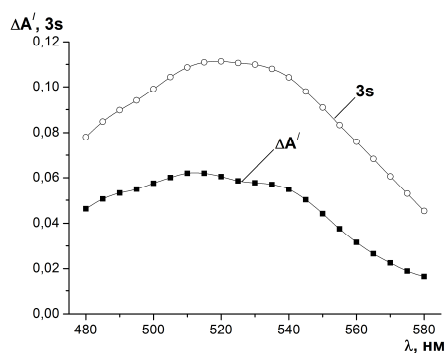
(1a)



(1б)



(2a)



(2б)

**Рисунок 2.** Значения  $t$ -критерия (1a, 2a), значения отклонений от аддитивности ( $\Delta A'$ ) и уровень случайных погрешностей ( $3s$ ) (1б, 2б) при измерении на разных длинах волн светопоглощения смеси иммобилизованных в желатиновой пленке металлокомплексов.

(в растворе: 1 –  $c_2 = 2.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 2 –  $c_2 = 6.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $m=3$ )

Примеры результатов проверки аддитивности светопоглощения металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновой пленке, удобнее представить в виде графических зависимостей (рис. 2).

Горизонтальная линия на рисунках (1 а, 2 а) указывает критическое значение  $t$ -критерия, а нижние кривые – вычисленные значения критерия на основании экспериментальных данных. Верхняя кривая на рисунках (1 б, 2 б) отображает уровень случайных погрешностей ( $3s$ ) при измерении светопоглощения смеси пяти комплексов металлов с ПАР, а нижняя кривая – отклонения от аддитивности  $\Delta A'$ .

При всех длинах волн значения разности  $\Delta A'$  не превысили (по абсолютной величине) уровень случайных погрешностей, а вычисленные значения  $t$ -критерия не превысили критического значения. Такие же результаты были получены и для других четырех систем. Таким образом, статистически значимых отклонений от аддитивности светопоглощения продуктов исследуемой индикаторной реакции во всем диапазоне суммарного содержания металлов не выявлено.

*Выявление отклонений от аддитивности светопоглощения металлокомплексов, иммобилизованных в желатиновой пленке, при их разных молярных концентрациях в смеси — способ II.*

Для исследования приготовили индивидуальные растворы солей металлов и растворы их смесей. В табл. 1 приведены значения молярных концентраций ионов металлов, которые поддерживали в растворах. Приготовили по 3-4 образца индикаторных пленок, соответствующих растворам с указанными концентрациями, измерили спектры поглощения каждого из пяти иммобилизованного в пленке металлокомплекса и их смеси, затем поступали согласно описанной выше методике.

Результаты выявления отклонений от аддитивности светопоглощения иммобилизованных в желатиновой пленке металлокомплексов представлены в виде графиков на рис. 3 для трех изученных смесей. Для остальных смесей были получены аналогичные зависимости.

**Таблица 1.** Значения концентраций ионов металлов в индивидуальных растворах и в растворах смесей их солей

Смесь, №	с, $10^{-5}$ , моль/л					
	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	$c_{\Sigma}^*$
1	0.2	0.2	0.5	0.15	0.2	1.25
2	0.8	1.0	0.4	0.2	0.3	2.7
3	0.3	0.4	0.6	1.2	0.9	3.4
4	1.2	0.3	1.0	0.8	0.9	4.1
5	1.0	1.2	2.0	0.4	0.8	5.4
6	0.3	1.5	0.8	1.7	1.8	6.1

\*  $c_{\Sigma}$  – суммарная концентрация ионов металлов в смеси

Меняя соотношение молярных концентраций ионов металлов в их смеси, мы пришли к такому же выводу, что и для смесей металлов с равными концентрациями — при всех длинах волн значения разности  $\Delta A'$  не превысили (по абсолютной величине) уровень случайных погрешностей, а вычисленные значения  $t$ -критерия не превысили критического значения критерия, т. е. статистически значимых отклонений от аддитивности аналитического сигнала не выявлено.

Полученные по двум способам результаты оценки аддитивности аналитического сигнала продуктов реакции комплексообразования подтвердили возможность применения индикаторных пленок для определения суммарного содержания ионов пяти металлов (Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) в водных средах. Для упрощения процедуры спектрофотометрического и визуально-тестового анализа градуировочные растворы могут содержать равные молярные концентрации ионов металлов.

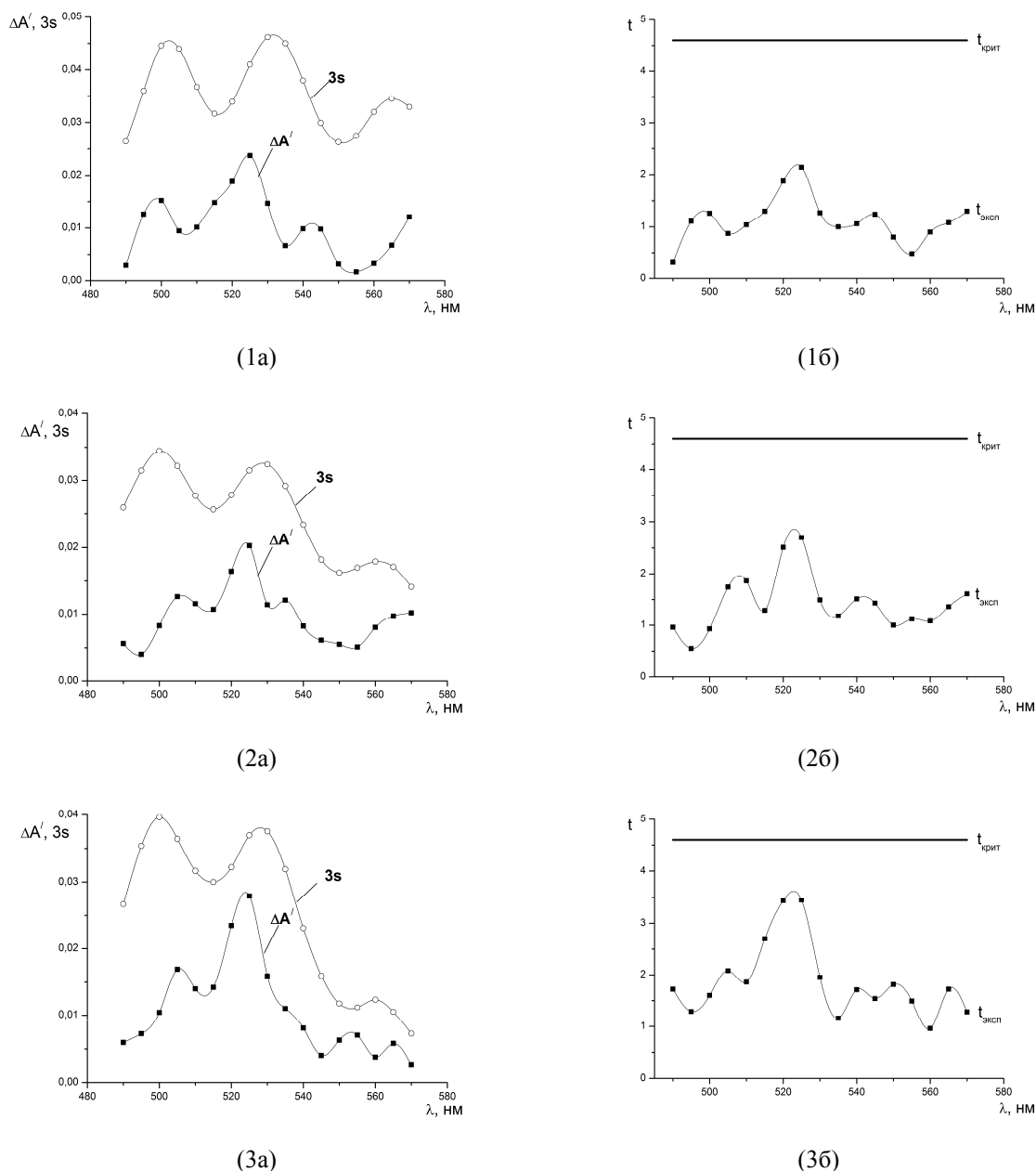
*Примеры спектрофотометрического и визуально-тестового определения суммарного содержания ионов металлов в реальных объектах.*

Подтвердив отсутствие статистически значимых отклонений от аддитивности измеряемого аналитического сигнала во всем спектральном диапазоне и в области линейности градуировоч-

ной зависимости, мы применили индикаторные пленки для спектрофотометрического и визуально-тестового определения суммарного содержания Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в пробах природной воды (табл. 2). В качестве контрольного метода выбрали атомно-абсорбционную спектрометрию.

Пробы воды, отобранной из скважин, перед проведением анализа фильтровали и при необходимости концентрировали (упаривали в 10-20 раз); 5-10 мл концентрата вносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, ацетатным буфером устанавливали нужное значение pH 5 и доводили дистиллированной водой до метки.

В случае визуально-колориметрического определения, готовили градуировочные растворы и соответствующие им тест-образцы. Суммарная концентрация ионов металлов на цветовой шкале изменялась в геометрической прогрессии с коэффициентом 2:  $c(\Sigma M)$ ,  $10^{-5}$  моль/л: 0; 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0.



**Рисунок 3.** Значения  $t$ -критерия (1а, 2а, 3а), значения отклонений от аддитивности ( $\Delta A'$ ) и уровень случайных погрешностей ( $3s$ ) (1б, 2б, 3б) при измерении на разных длинах волн светопоглощения смеси иммобилизованных в желатиновой пленке металлокомплексов при их разных молярных концентрациях в смеси. (1 – смесь №2, 2 – смесь №4, 3 – смесь №5)



Ранее нами было установлено [14], что на результаты определений с использованием индикаторных желатиновых пленок мешающее влияние ионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  начинает проявляться при их 2000-4000-кратном молярном избытке, ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  — при 200-500-кратном избытке. Мешающее влияние ионного фона в представленных результатах определений не проявилось. Применяя контрольный метод, мы доказали правильность определений.

**Таблица 2.** Результаты определения суммарного содержания Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в пробах природной воды методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), твердофазной спектроскопии (ТСФ) и визуально-тестовым методом

Объект		с, мкмоль/л				
Пробы воды из скважин		ААС			ТСФ	Тест-метод (n=10) с(ΣM), (интервал разброса результатов определения)
		M(II)	c(M) (n=3, P=0.95)	c(ΣM)	c(ΣM)	
Юлианское месторождение	№1	Ni(II)	3.6 ± 0.8	7.6	9 ± 5 (n=6)	7 (5–10)
		Co(II)	2.5 ± 0.5			
		Cu(II)	0.09 ± 0.02			
		Zn(II)	0.14 ± 0.03			
		Pb(II)	1.3 ± 0.3			
	№2	Ni(II)	3.6 ± 0.8	11.5	13 ± 6 (n=6)	14 (10–20)
		Co(II)	3.5 ± 0.7			
		Cu(II)	1.4 ± 0.3			
		Zn(II)	1.3 ± 0.3			
		Pb(II)	1.7 ± 0.4			
Змиевской район	Село Джугун	Ni(II)	0.12 ± 0.03	0.92	0.9 ± 0.1 (n=5)	1.0 (0.8–1.5)
		Co(II)	0.34 ± 0.07			
		Zn(II)	0.46 ± 0.08			
		Pb(II)	<0.01			
		Cu(II)	<0.01			
	Село Куликовка	Ni(II)	0.12 ± 0.03	1.57	1.5 ± 0.3 (n=4)	1.6 (1.0–2.0)
		Cu(II)	0.16 ± 0.04			
		Zn(II)	1.22 ± 0.09			
		Pb(II)	0.07 ± 0.02			
		Co(II)	<0.01			

### Заключение

В работе статистическим методом доказана аддитивность аналитического сигнала при спектрофотометрическом определении суммарного содержания пяти ионов переходных металлов Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) с использованием индикаторных желатиновых пленок с иммобилизованными 4-(2-пиридилазо)-резорцином. Компоненты исследуемых смесей находились как в равных молярных концентрациях, так и в разных соотношениях их молярных концентраций. Выполненные в работе исследования показали, что отклонения от аддитивности светопоглощения иммобилизованных в пленке металлокомплексов не превышают уровень случайных погрешностей во всем диапазоне определяемых содержаний металлов. С использованием индикаторных пленок оценили суммарное содержание Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в пробах природных вод спектрофотометрическим и визуально-тестовым методами. Правильность определения подтвердили атомно-абсорбционным методом.

### Благодарности

Авторы благодарны Н.П. Титовой, инженеру кафедры химической метрологии ХНУ имени В.Н. Каразина, за помощь в проведении измерений на спектрометре С-115 М1.

### Литература

1. Функционализация поверхности целлюлозы тиосемикарбазидными группами с целью создания сорбента для концентрирования и определения тяжелых металлов в водах / Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Коншин, Е.И. Бышкина // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 4. – С. 393-400.
2. Lei Wang Simultaneous detection of trace metal ions in water by solid phase extraction spectroscopy combined with multivariate calibration / Lei Wang, Peng Cao, Wei Li [et al] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – Vol. 159. – P. 151-156.
3. Shvoeva O.P. Effect of complexants on the adsorption and color reactions of lanthanum(III), uranium(VI), thorium(IV), and zirconium(IV) with Arsenazo M in the solid phase of an ANKB-50 fibrous ion-exchanger / O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.B. Savvin // Journal of Analytical Chemistry. – 2006. – Vol. 61, № 3. – P. 219-224.
4. Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопический и тест-методы определения урана(VI) и железа(III) из одной пробы на твердой фазе волокнистого материала, наполненного ионообменником АВ-17 / О.П. Швоева, В.П. Дедкова, С.Б. Саввин // Журн. аналит. химии. – 2013. – Т. 68, № 10. – С. 975-979.
5. Костенко Є.Є. Хіміко-аналітичні властивості сульфогфталейнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8 та їх використання в аналізі харчових об'єктів / Є.Є. Костенко // Методи и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 56-70.
6. Adsorption-Photometric and Test Determination of Copper Using Silica Gel Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Bathocuproinedisulphonic Acid / V.N. Losev, S.L. Didukh, A.K. Trofimchuk, O.A. Zaporozhets // Adsorption Science & Technology. – 2014. – Vol. 32, Issue 6. – P. 443-452.
7. Morosanova E.I. Silica and silica-titania sol-gel materials: Synthesis and analytical application / E.I. Morosanova // Talanta. – 2012. – Vol. 102. – P. 114-122.
8. Индикаторная бумага для контроля суммарного содержания тяжелых металлов в водных средах / Е.А. Решетняк, В.Н. Шевченко, В.М. Островская [и др.] // Вода. Химия и экология. – 2015. – № 2. – С. 65-71.
9. Раздельное сорбционно-спектроскопическое определение Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) в их смеси с использованием реагентной индикаторной бумаги / Е.А. Решетняк, В.Н. Шевченко, И.О. Пастушкина [и др.] // Вісник Харківського національного університету. – 2013. – № 1085. Хімія. Вип. 22(45) – С. 210-219.
10. Маракаева А.В. Тест-системы для определения суммы тяжелых металлов в водах / А.В. Маракаева, М.К. Габидулина, Е.П. Ли [и др.] // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения. – 2017. – Вып. 19. – С. 70-72.
11. Индикаторные трубки на основе полидентатных гидразон- и формазан-диасорбов для определения металлов в воде / В.М. Островская, Л.К. Шпигун, Е.А. Решетняк [и др.] // Вода. Химия и экология. – 2017. – № 7. – С. 72-80.
12. Vuković J. Characterization of disposable optical sensors for heavy metal determination / J. Vuković, M.A. Avidad, L.F. Capitán-Vallvey // Talanta. – 2012. – 94. – P. 123-132.
13. Гавриленко Н.А. Колориметрический сенсор для определения кобальта на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом / Н.А. Гавриленко, Н.В. Саранчина, М.А. Гавриленко // Журн. аналит. химии. – 2015. – 70(12). – С. 1283-1287.
14. Индикаторные пленки на основе желатинового геля для определения Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / Е.А. Решетняк, Н.В. Ивченко, Н.А. Никитина, Т.Б. Починок // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 192-201.
15. Reshetnyak E.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, N.A. Nikitina // Cent. Eur. J. Chem. – 2012 – Vol. 10, № 5. – P. 1617-1623.

16. Желатиновая пленка с иммобилизованным эриохромцианином R – твердофазный реагент для определения алюминия (III) / Е.А. Решетняк, Н.В. Ивченко, В.Н. Шевченко, Н.А. Никитина // Вісник Донецького національного університету. – 2014. – № 1. Серія А Природничі науки. – С. 170-175.
17. Визуальное тест-определение Pb(II) с использованием индикаторной желатиновой пленки / П.В. Анисимович, З.А. Темердашев, Т.Б. Починок [и др.] // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 17, № 4. – С. 328-337.
18. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение Pb(II) на желатиновых пленках, модифицированных бромпирогалловым красным / Т.Б. Починок, П.В. Анисимович, Л.В. Васильева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17, № 3. – С.388-397.
19. Solvatochromic and protolytic properties of the indicators in the solidified gelatin gel medium / O.Yu. Konovalova, E.A. Reshetnyak, T.B. Pochinok [et al] // Colloids and Surfaces A. – 2017. – Vol. 529. – P. 26-32.
20. Вершинин В.И. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей / В.И. Вершинин, И.В. Власова, Т.Г. Цюпко // Методы и объекты хим. анализа. – 2010. – 5(4). – С. 226–234.
21. Власова И.В. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Проблема неаддитивности светопоглощения / И.В. Власова, В.И. Вершинин, Т.Г. Цюпко // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, № 1. – С. 25–33.
22. Vershinin V.I. Total indices as tool to estimate sum content of similar analytes / V.I. Vershinin // Talanta. – 2015. – Vol. 131. – P. 232-300.
23. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания однотипных веществ (теория интегральных показателей): монография / В.И. Вершинин [вступ. ст. акад. РАН Ю. А. Золотова]. – Омск: Изд-во Ом. гос. ун-та, 2016. – 288 с.
24. Vershinin V.I. Group formation and choice of standard substances in the determination of total concentrations of similar compounds as total indices / V.I. Vershinin // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 72. № 9. – P. 947-956.
25. Проверка аддитивности аналитического сигнала при определении суммарного содержания металлов с использованием твердофазных реагентов / Е.А. Решетняк, В.Н. Шевченко, Н.А. Никитина [и др.] // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т.8, № 1. – С. 14-23.
26. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вьюнш. – М.: Мир, 1975. – 536 с.

### References

1. Funkcionalizaciya poverhnosti cellyulozy' tiosemikarbazidny'mi gruppami s cel'yu sozdaniya sorbenta dlya koncentrirovaniya i opredeleniya tyajely'h metallov v vodah / Dj.N. Konshina, Z.A. Temerdashev, V.V. Konshin, E.I. By'shkina // Analitika i kontrol'. – 2013. – Vol. 17, № 4. – S. 393-400. [In Russian]
2. Lei Wang Simultaneous detection of trace metal ions in water by solid phase extraction spectroscopy combined with multivariate calibration / Lei Wang, Peng Cao, Wei Li [et al] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – Vol. 159. – P. 151-156.
3. Shvoeva O.P. Effect of complexants on the adsorption and color reactions of lanthanum(III), uranium(VI), thorium(IV), and zirconium(IV) with Arsenazo M in the solid phase of an ANKB-50 fibrous ion-exchanger / O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.B. Savvin // Journal of Analytical Chemistry. – 2006. – Vol. 61, № 3. – P. 219-224.
4. Shvoeva O.P. Sorption-spectroscopy and test determination of uranium(VI) and iron(III) from a single sample on the solid phase of fiber materials filled with an AB-17 ion exchanger / O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.B. Savvin // Journal of Analytical Chemistry. – 2013. – Vol. 68, № 10. P. 880-884.
5. Kostenko E.E. Himiko-analitychni vlastivosti sul'foftaleinovyh barvnykiv, immobilizovanih na anioniti AV-17×8 ta ih vikoristannya v analizi harchovyh ob'ektiv / E.E. Kostenko // Methods and Objects of Chemical Analysis. – 2011. – Vol. 6, № 1. – S. 56-70. [In Ukrainian]
6. Adsorption-Photometric and Test Determination of Copper Using Silica Gel Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Bathocuproinedisulphonic Acid /

- V.N. Losev, S.L. Didukh, A.K. Trofimchuk, O.A. Zaporozhets // *Adsorption Science & Technology*. – 2014. – Vol. 32, Issue 6. – P. 443-452.
7. Morosanova E.I. Silica and silica-titania sol-gel materials: Synthesis and analytical application / E.I. Morosanova // *Talanta*. – 2012. – Vol. 102. – P. 114-122.
  8. Indikatornaya bumaga dlya kontrolya summarnogo sodержaniya tyajelyh metallov v vodnyh sredah / E.A. Reshetnyak, V.N. Shevchenko, V.M. Ostrovskaya [et al] // *Voda. Himiya i ekologiya*. – 2015. – № 2. – S. 65-71. [In Russian]
  9. Razdel'noe sorbcionno-spektroskopicheskoe opredelenie Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) v ih smesi s ispol'zovaniem reagentnoy indikatornoy bumagi / E.A. Reshetnyak, V.N. Shevchenko, I.O. Pastushkina [et al] // *Kharkov University Bulletin*. – 2013. – № 1085. Chemical Series. Issue. 22(45) – S. 210-219. [In Russian]
  10. Marakaeva A.V. Test-sistemy dlya opredeleniya summy tyajelyh metallov v vodah / A.V. Marakaeva, M.K. Gabdulina, E.P. Li [i dr] // *Voprosy biologii, ekologii, himii i metodiki obucheniya*. - 2017. - Vyp. 19. - S. 70-72.
  11. Indikatornyye trubki na osnove polidentatnyh gidrazon- i formazan-diasorbov dlya opredeleniya metallov v vode / V.M. Ostrovskaya, L.K. Shpigun, E.A. Reshetnyak [et al] // *Voda. Himiya i ekologiya*. – 2017. – № 7. – S. 72-80. [In Russian]
  12. Vuković J. Characterization of disposable optical sensors for heavy metal determination / J. Vuković, M.A. Avidad, L.F. Capitán-Vallvey // *Talanta*. - 2012. - 94. - P. 123-132.
  13. Gavrilenko N.A. A colorimetric sensor based on a polymethacrylate matrix with immobilized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for the determination of cobalt / N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, M.A. Gavrilenko // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 70, № 12. – P. 1475-1479.
  14. Indikatornyye plenki na osnove jelatinovogo gelya dlya opredeleniya Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) i  $\text{SO}_4^{2-}$  / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, N.A. Nikitina, T.B. Pochinok // *Methods and Objects of Chemical Analysis*. – 2012. – Vol. 7, № 4. – S. 192-201. [In Russian]
  15. Reshetnyak E.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, N.A. Nikitina // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2012 – Vol. 10, № 5. – P. 1617-1623.
  16. Jelatinovaya plenka s immobilizovannym eriohromcianinom R - tverdogaznyy reagent dlya opredeleniya alyuminiya (III) / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, V.N. Shevchenko, N.A. Nikitina // *Visnik Donec'kogo nacional'nogo universitetu*. – 2014. – № 1. Seriya A Prirodnichi' nauki. – S. 170-175. [In Russian]
  17. Vizual'noe test-opredelenie Pb(II) s ispol'zovaniem indikatornoy jelatinovoy plenki / P.V. Anisimovich, Z.A. Temerdashev, T.B. Pochinok [et al] // *Analitika i kontrol'*. – 2014. – Vol. 17, № 4. – S. 328-337. [In Russian]
  18. Sorbcionno-rentgenofluorescentnoe opredelenie Pb(II) na jelatinovyh plenkah, modificirovannyh brompirogallolovym krasnym / T.B. Pochinok, P.V. Anisimovich, L.V. Vasil'eva [et al] // *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. – 2017. – Vol. 17, № 3. – S.388-397. [In Russian]
  19. Solvatochromic and protolytic properties of the indicators in the solidified gelatin gel medium / O.Yu. Konovalova, E.A. Reshetnyak, T.B. Pochinok [et al] // *Colloids and Surfaces A*. – 2017. – Vol. 529. – P. 26-32.
  20. Vershinin V.I. Vyyavlenie otkloneniy ot additivnosti v spektrofotometricheskom analize nerazdelennyh smesey / V.I. Vershinin, I.V. Vlasova, T.G. Cyupko // *Methods and Objects of Chemical Analysis*. – 2010. – Vol. 5, № 4. – S. 226-234. [In Russian]
  21. Vlasova I.V. Methodology of the spectrophotometric analysis of mixtures of organic substances: Nonadditivity of light absorption / I.V. Vlasova, V.I. Vershinin, T.G. Cyupko // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 66, № 1. – P. 22-30.
  22. Vershinin V.I. Total indices as tool to estimate sum content of similar analytes / V.I. Vershinin // *Talanta*. – 2015. – Vol. 131. – P. 232-300.
  23. Vershinin V.I. Opredelenie summarnogo sodержaniya odnotipnyh vesch'estv (teoriya integral'nyh pokazateley): monografiya / V.I. Vershinin; [vstup. st. akad. RAN YU.A. Zolotova]. – Omsk: Izd-vo Om. gos. un-ta, 2016. – 288 s. [In Russian]

24. Vershinin V.I. Group formation and choice of standard substances in the determination of total concentrations of similar compounds as total indices / V.I. Vershinin // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 72. № 9. – P. 947-956.
25. Proverka additivnosti analiticheskogo signala pri opredelenii summarnogo sodержaniya metallov s ispol'zovaniem tverdogfaznyh reagentov / E.A. Reshetnyak, V.N. Shevchenko, N.A. Nikitina [et al] // Methods and Objects of Chemical Analysis. – 2012. – Vol. 8, № 1. – S. 14-23. [In Russian]
26. F. Umland, A. Yanssen, D. Thierig, G. Wunsch. Theorie und Praktische. Anwendung von Komplexbildnern (Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1971)

*Поступила до редакції 30 квітня 2018 р.*

О.О. Решетняк\*, В.М. Шевченко†, Н.М. Лысак†, Н.О. Нікітіна\*. Перевірка адитивності аналітичного сигналу при спектрофотометричному визначенні сумарного вмісту Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) з використанням індикаторних плівок.

\* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

† Харківський науково-дослідного експертно-криміналістичного центру МВС України, сектор фізико-хімічних досліджень відділу дослідження матеріалів, речовин та виробів, вул. Ковтуна, 32, Харків, 61036, Україна

Статистичні 3s- та t-критерії застосували для перевірки адитивності світлопоглинання іммобілізованих в желатиновій плівці комплексів 4-(2-піридилазо)-резорцину (ПАР) з іонами металів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), що знаходяться як у рівних концентраціях, так і в різних співвідношеннях їхніх молярних концентрацій, на всьому діапазоні вмісту металів, що визначають. У якості прозорого полімерного сорбенту використовували фотографічну плівку для офсетного друку фірми Agfa, з желатинового шару якої було видалено галогеніди Аргентуму. Вилучення реагенту в желатиновий шар фотоплівки проводили з водного розчину ПАР (1 ммоль/л) протягом 45 хв; плівки з реагентом витримували у розчині солей металів протягом 15 хв. Світлопоглинання плівок з металокомплексами червоного кольору вимірювали відносно жовтої плівки з реагентом на спектрофотометрі Hitachi U-2000 та фотоколориметрі КФК-3.

Готували два типи розчинів в діапазоні концентрацій  $(0.25-6.5) \cdot 10^{-5}$  моль/л — розчини індивідуальних солей металів та розчини, що містять п'ять іонів металів одночасно. *Спосіб I:* концентрацію іонів металів в індивідуальних розчинах (с) задавали рівною сумарної концентрації металів в їхній суміші ( $c_{\Sigma}$ ), при цьому концентрації металів у суміші були рівними ( $c_{\Sigma}/5$ ). *Спосіб II:* концентрації іонів металів в індивідуальних розчинах задавали такими ж, які були у суміші, при цьому співвідношення концентрацій металів у розчинах їхньої суміші варіювали. У розчини занурювали по 3-5 зразків модифікованих плівок, які після висушування на повітрі фотометрували в діапазоні довжин хвиль 480-580 нм з шагом 5 нм. Результати вимірювань усереднювали та розраховували дисперсії для індивідуальних та сумарних сигналів.

Співставляли узагальнений аналітичний сигнал від суми металокомплексів ( $A_{\Sigma}$ ) та суму аналітичних сигналів від індивідуальних металокомплексів ( $\Sigma A$ ). У випадку використання 3s-критерія, відхилення від адитивності сумарного сигналу приймали статистично незначимим, якщо розраховані різниці ( $|A_{\Sigma} - \Sigma A/n|$  або  $|A_{\Sigma} - \Sigma A|$ ) не перевищували потроєне стандартне відхилення сумарного сигналу. У випадку використання t-критерія Стьюдента, співставляли критичне значення ( $t_{\text{крит}}=t_{0.01,f}$ ) та значення критерію, що розраховане на основі експериментальних даних. Було встановлено, що на всьому діапазоні вмісту металів, при усіх довжинах хвиль статистично значимих відхилень від адитивності світло поглинання метало комплексів, що іммобілізовано у плівці, не виявлено.

Індикаторні плівки використовували для спектрофотометричного та візуально-тестового визначення сумарного вмісту Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в пробах природної води. Правильність визначень доказали методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

**Ключові слова:** сума металів, желатинова плівка, адитивність аналітичного сигналу, статистичні критерії, твердофазна спектрофотометрія, візуальна колориметрія.

E.A. Reshetnyak\*, V.N. Shevchenko†, N.M. Lysak†, N.A. Nikitina\*. Verification of the analytical signal additivity for the spectrophotometric determination of the total content of Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) using indicator films.

\* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

† Kharkiv Research Forensic Centre of MIA of Ukraine, the sector of physico-chemical research of the department of research of materials, substances and products, 32 Kovtuna str., 61036, Kharkiv, Ukraine

Statistical 3s- and *t*-criteria are used for the verification of the absorbance additivity of the immobilized in gelatin films complexes of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) with metal ions Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), both in equal concentrations, and in different ratios of their molar concentrations over the entire range of metal contents. An Agfa photographic film for offset printing is used as a transparent polymeric sorbent. Silver halides are previously removed from the gelatin layer. The extraction of the reagent into the gelatin film layer is carried out from an aqueous solution of PAR (1 mmol/l) for 45 minutes; the films with the reagent are kept in a solution of metal salts during 15 minutes. The light absorption of the films with red metal complexes is measured versus to the yellow film with the reagent on the Hitachi U-2000 spectrophotometer and the KFK-3 photocolormeter.

Two types of solutions are prepared in the concentration range  $(0.25-6.5) \cdot 10^{-5}$  mol/l — solutions of individual metal salts and solutions containing five metal ions simultaneously. *Method I*: the concentration of metal ions in individual solutions (*c*) is set equal to the total metal concentration in their mixture ( $c_{\Sigma}$ ); the metal concentrations in the mixture are equal ( $c_{\Sigma}/5$ ). *Method II*: the concentrations of metal ions in individual solutions are set to the same as in their mixtures; the ratio of the concentrations of metals in the solutions of their mixture is varied. 3-5 samples of the modified films are immersed in the solutions, air dried and obtained the value of absorbance in the wavelength range 480-580 nm in 5 nm steps. The results of the measurements are averaged and the dispersions are calculated for the individual and summary signals.

The analytical signal from the sum of metal complexes ( $A_{\Sigma}$ ) and the sum of analytical signals from individual metal complexes ( $\Sigma A$ ) are compared. In the case of application of the 3s-criterion, the deviation from the additivity of the total signal is assumed to be statistically insignificant if the calculated differences ( $|A_{\Sigma} - \Sigma A/n|$  or  $|A_{\Sigma} - \Sigma A|$ ), doesn't exceed the tripled standard deviation of the total signal. In the case of Student's-test, the critical value ( $t_{crit}=t_{0.01,f}$ ) and the calculated on the basis of the experimental data criterion value are compared. It is found, that the analytical signal from the sum of metals, both in equal concentrations, and in different ratios of their molar concentrations, doesn't have significant deviations from additivity in the entire range of the metal contents and wavelength range.

The indicator films are used for spectrophotometric and visual-test determination of the total content of Cu (II), Co (II), Ni (II), Pb (II), Zn (II) in samples of natural water. The accuracy of the determinations is proved by atomic absorption spectroscopy.

**Keywords:** the sum of metals, gelatin film, analytical signal additivity, statistical criteria, solid-phase spectrophotometry, visual colorimetry.

### **ЕТИЧНІ НОРМИ ПУБЛІКАЦІЇ НАУКОВИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ЇХ ПОРУШЕННЯ.**

Редакційна колегія робить все можливе для дотримання етичних норм, прийнятих міжнародним науковим товариством, і для запобігання будь-яких порушень цих норм. Така політика є важливою умовою плідної участі журналу в розвитку цілісної системи знань в галузі хімії та суміжних галузях. Діяльність редакційної колегії значною мірою спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (Committee of Publication Ethics), а також на цінний досвід міжнародних журналів та видавництв. Подання статті на розгляд означає, що вона містить отримані авторами нові нетривіальні наукові результати, які раніше не були опубліковані. Кожну статтю рецензують щонайменше два експерти, які мають усі можливості вільно висловити мотивовані критичні зауваження щодо рівня та ясності представлення матеріалу, його відповідності профілю журналу, новизни та достовірності результатів. Рекомендації рецензентів є основою для прийняття остаточного рішення щодо публікації статті. Якщо статтю прийнято, вона розміщується у відкритому доступі; авторські права зберігаються за авторами. За наявності будь-яких конфліктів інтересів (фінансових, академічних, персональних та інших), учасники процесу рецензування мають сповістити редакційну колегію про це. Всі питання, пов'язані з можливим плагіатом або фальсифікацією результатів ретельно обговорюються редакційною колегією, рівно як спори щодо авторства та доцільність роздроблення результатів на невеличкі статті. Доведені плагіат чи фальсифікація результатів є підставами для безумовного відхилення статті.

**STATEMENT ON THE PUBLICATION ETHICS AND MALPRACTICE.** The Editorial Board has been doing its best to keep the ethical standards adopted by the world scientific community and to prevent the publication malpractice of any kind. This policy is considered to be an imperative condition for the fruitful contribution of the journal in the development of the modern network of knowledge in chemistry and boundary fields. The activity of the Editorial Board in this respect is based, in particular, on the recommendations of the Committee of Publication Ethics and valuable practice of world-leading journals and publishers. The submission of a manuscript implies that it contains new significant scientific results obtained by authors that were never published before. Each paper is peer reviewed by at least two independent experts who are completely free to express their motivated critical comments on the level of the research, its novelty, reliability, readability and relevance to the journal scope. These comments are the background for the final decision about the paper. Once the manuscript is accepted, it becomes the open-access paper, and the copyright remains with authors. All participants of the review process are strongly asked to disclose conflicts of interest of any kind (financial, academic, personal, etc.). Any indication of plagiarism or fraudulent research receives extremely serious attention from the side of the Editorial Board, as well as authorship disputes and groundless subdivision of the results into several small papers. Confirmed plagiarism or fraudulent research entail the categorical rejection of the manuscript.

**ЭТИЧЕСКИЕ НОРМЫ ПУБЛИКАЦИИ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ НАРУШЕНИЯ.** Редакционная коллегия делает все возможное для соблюдения этических норм, принятых международным научным сообществом, и для предотвращения любых нарушений этих норм. Такая политика является необходимым условием плодотворного участия журнала в развитии целостной системы знаний в области химии и смежных областях. Эта деятельность редакционной коллегии опирается, в частности, на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (Committee of Publication Ethics), а также на ценный опыт авторитетных международных журналов и издательств. Представление статьи на рассмотрение подразумевает, что она содержит полученные авторами новые нетривиальные научные результаты, которые ранее нигде не публиковались. Каждую статью рецензируют минимум два эксперта, которые имеют все возможности свободно высказать мотивированные критические замечания относительно уровня и ясности изложения представленного материала, его соответствия профилю журнала, новизны и достоверности результатов. Рекомендации рецензентов являются основанием для принятия окончательного решения о публикации статьи. Статья, в случае принятия к опубликованию, размещается в открытом доступе; авторские права сохраняются за авторами. При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных и т.д.) участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Любые спорные вопросы, связанные с возможным плагиадом или фальсификацией результатов, внимательно рассматриваются редакционной коллегией, равно как споры об авторстве и целесообразность дробления результатов на небольшие статьи. В случае подтверждения плагиада или фальсификации результатов статья безоговорочно отклоняется.

**ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.** Журнал публікує статті російською, англійською та українською мовами. До публікації приймаються: огляди (за погодженням з редколегією); оригінальні статті, обсяг 6-10 журнальних сторінок; короткі повідомлення, обсяг до 3 журнальних сторінок. Крім звичайного списку літератури, в статті обов'язково повинен бути другий список, всі посилання якого дані латиницею. Правила підготовки цього списку наведені в розділі «Транслітерація» на сайті журналу. Обидва списки повинні бути повністю ідентичні. При рецензуванні статей один з критеріїв - наявність посилань на публікації останніх років. Стаття обов'язково повинна містити резюме російською, українською та англійською мовами. У всіх трьох необхідно вказати назву статті, прізвища авторів і ключові слова. Орієнтовний обсяг резюме - 500 знаків (без урахування заголовку і ключових слів). Редакція приймає електронний (MS Word) і два роздрукованих (для харків'ян) тексту рукопису. Адреси вказані в розділі «Контакти» на сайті журналу. Супровідний лист до статті, виправленої відповідно до зауважень рецензента, повинен містити відповіді на всі зауваження. Подається електронний і один роздрукований (для харків'ян) варіант. Рукописи, які пройшли рецензування, прийняті до публікації і оформлені відповідно до правил для авторів, приймаються у форматі doc (не docx) електронною поштою (chembull@karazin.ua). Роздрукований варіант не потрібен. Докладніша інформація розміщена на сайті журналу <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

**INFORMATION FOR AUTHORS.** Papers in Ukrainian, Russian and English are published. These may be invited papers; review papers (require preliminary agreement with Editors); regular papers; brief communications. In preparing the manuscript it is mandatory to keep the statement on the publication ethics and malpractice, which can be found on the web-site and in each issue. The article should contain summaries in English, Russian, and Ukrainian. In all three it is necessary to indicate the title of the article, the names of the authors and the keywords. The approximate volume of summary is 500 characters (excluding the title and key words). The help in translation is provided by request for foreign authors.. Any style of references is acceptable, but all references within the paper must be given in the same style. In addition, the second, transliterated, list of references is required if at least one original reference is given in Cyrillic. See section "Transliteration" of the web-site for details. Please use papers of previous issues as samples when prepare the manuscript. The MS Word format is used. Standard fonts (Times New Roman, Arial, Symbol) are preferable. Figures and diagrams are required in vector formats. Figure captions are given separately. All figures, tables and equations are numbered. Please use MS Equation Editor or MathType to prepare mathematical equations and ISIS Draw to prepare chemical formulas and equations. The decimal point (not coma) is accepted in the journal. Please avoid any kind of formatting when prepare the manuscript. Manuscripts may be submitted to the Editor-in-Chief via e-mail chembull@karazin.ua. For more detailed information see the journal web-site <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

**ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.** Журнал публикует статьи на русском, английском и украинском языках. К публикации принимаются: обзоры (по согласованию с редколлегией); оригинальные статьи, объем 6-10 журнальных страниц; краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц. Помимо обычного списка литературы, в статье обязательно должен быть второй список, все ссылки которого даны латиницей. Правила подготовки этого списка приведены в разделе «Транслитерация» на сайте журнала. Оба списка должны быть полностью идентичны. При рецензировании статей один из критериев - наличие ссылок на публикации последних лет. Статья обязательно должна содержать резюме на русском, украинском и английском языках. Во всех трех необходимо указать название статьи, фамилии авторов и ключевые слова. Ориентировочный объем резюме - 500 знаков (без учета заглавия и ключевых слов). Редакция принимает электронный (MS Word) и два распечатанных (для харьковчан) текста рукописи. Адреса указаны в разделе «Контакты» на сайте журнала. Сопроводительное письмо к статье, исправленной в соответствии с замечаниями рецензента, должно содержать ответы на все замечания. Подается электронный и один распечатанный (для харьковчан) вариант. Прошедшие рецензирование и принятые к публикации рукописи, оформленные в соответствии с правилами для авторов, принимаются в формате doc (не docx) по электронной почте (chembull@karazin.ua). Распечатанный вариант не требуется. Более подробная информация размещена на сайте журнала <http://chembull.univer.kharkov.ua>.



© Харківський національний університет  
імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2018

Наукове видання

Вісник  
Харківського національного університету  
імені В.Н. Каразіна

Серія «Хімія»  
Вип. 30 (53)  
Збірник наукових праць  
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:

А.Б. Захаров

Підписано до друку «3» вересня 2018. Формат 60x84/8.  
Ум.-друк. арк. 7,9 Обл.-вид. арк. 9,2.  
Тираж 100 пр. Ціна договірна.

61022, Харків, майдан Свободи, 4  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,  
Видавництво Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна  
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.  
Тел.: 705-24-32

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09