

ISSN 2220-637X

Вісник
Харківського
Національного
Університету
імені В. Н. Каразіна

СЕРІЯ «ХІМІЯ»
Вип. 27 (50)

Kharkov University Bulletin. 2016.
Chemical series. Issue 27 (50).

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

Харків 2016

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 № 15 від 28 листопада 2016 р.)

Редакційна колегія:

М. В. Базилевский	д.х.н., проф., Центр фотохімії РАН, Москва, Росія
І. М. В'юник	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
А. О. Дорошенко	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
В. В. Іванов	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
О. М. Калугін	к.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
О. І. Коробов	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна (відповідальний редактор)
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
В. А. Чебанов	д.х.н., проф., НТК «Інститут монокристалів», Україна
М. О. Мchedлов-Петросян	д.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
А. Б. Захаров	(відповідальний секретар)
Ю. В. Холін	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

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@inbox.ru a.korobov@karazin.ua

<http://chembull.univer.kharkov.ua>

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

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

СОДЕРЖАНИЕ

- 5 Composition of the sodium dodecylsulfate – 1-pentanol mixed micelles as determined using acid-base indicators. **A.Yu. Kharchenko**
- 16 Definite chirality measures from electron torsion: application to helical molecules. **A.V. Luzanov, M.M. Kukuiev**
- 25 Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles. **V.S. Farafonov, A.V. Lebed**
- 31 О возможности и надежности кондуктометрического определения предельных ионных проводимостей и констант комплексообразования в растворах 1-1 электролитов в неводных растворителях с участием нейтральных лигандов. **Е.В. Головизнина, О.Н. Калугин**
- 39 Фазовые равновесия в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ при температурах 1100, 1500°C. **О.А. Корниенко, Е.Р. Андриевская, Ж.Д. Богатырева, С.Ф. Коричев**
- 49 Электронная абсорбционная спектроскопия бензимидазольных аналогов халкона. **В.Н. Котляр, В.Д. Орлов, А.О. Дорошенко**
- 56 Синтез ацилметансульфамидов по реакции Кляйзена. **Е.Г. Швец, М.А. Колосов, А.В. Подворотняя, В.Д. Орлов**
- 60 Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами XII. *N*-замещенные полиакриламида и сополимеры *N*-гетарилзамещенных акриламида, гетарилакрилатов, акриламида и акриловой кислоты. **А.П. Шкумат, В.В. Семенченко**
- 72 Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия в прямом определении олова в рассолах, хлориде натрия и поваренной соли. **О.И. Юрченко, А.Н. Бакланов, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук**
- 79 Атомно-абсорбционное и атомно-эмиссионное с индуктивно-связанной плазмой определение меди в нефтепродуктах. **О.И. Юрченко, Н. П. Титова, Сабир Корвани Салих Сабир, Т.В. Черножук**
- 84 Растворимость перхлората цетилтриметиламмония в метаноле, ацетоне и их смесях с водой при 298.15 К. **С.Т. Гога, Ю.В. Исаенко**
- 87 К столетию со дня рождения профессора Бориса Марковича Красовицкого.
- 91 К 85-летию со дня рождения профессора Юрия Яковлевича Фиалкова.
- 95 К 80-летию со дня рождения Владимира Моисеевича Кошкина.
- 98 Рецензия на книгу "Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry". **Н.О. Мчедлов-Петросян**
- 100 Информация об авторах

CONTENTS

- 5 Composition of the sodium dodecylsulfate – 1-pentanol mixed micelles as determined using acid-base indicators. **A.Yu. Kharchenko**
- 16 Definite chirality measures from electron torsion: application to helical molecules. **A.V. Luzanov, M.M. Kukuiev**
- 25 Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles. **V.S. Farafonov, A.V. Lebed**
- 31 Possibility and reliability of conductometric determination of limiting ionic conductivities and complexation constants in solutions of 1-1 electrolytes in non-aqueous solvents with neutral ligands. **K.V. Goloviznina, O.N. Kalugin**
- 39 Phase equilibria in the ZrO_2 – Dy_2O_3 system at 1100 to 1500 °C. **O.A. Korniienko, E.R. Andrievskaya, J.D. Bogatyryova, S.F. Korychev**
- 49 Electronic absorption spectroscopy of the benzimidazolic analogs of chalcone. **V.N. Kotlyar, V.D. Orlov, A.O. Doroshenko**
- 56 Synthesis of acylmethanesulfonamides by Claisen reaction. **M.A. Kolosov, E.H. Shvets, A.V. Podvorotnyaya, V.D. Orlov**
- 60 The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XII. N-Substituted polyacrylamide and copolymers N-getarylsudstituted acrylamide, getarylacrylate, acrylamide and acrylic acid. **A.P. Shkumat, V.V. Semenchenko**
- 72 Electrothermal atomic absorption spectrometry in direct determination of tin in brines, sodium chloride and table salt samples. **O.I. Yurchenko, A.N. Baklanov, L.V. Baklanova, T.V. Chernozhuk**
- 79 Atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma determination of copper in petroleum products. **O.I. Yurchenko, N.P. Titova, Sabir Karwan Salih Sabir, T.V. Chernozhuk**
- 84 Solubility of cetyltrimethylammonium perchlorate in methanol, acetone, and their mixtures with water at 298.15 K. **S.T. Goga, Yu.V. Isaenko**
- 87 On the centenary of birth of B. M. Krasovitsky.
- 91 On the 85 anniversary of birth of professor Yu. Ya. Fialkov.
- 95 On the 80 anniversary of birth of V. M. Koshkin.
- 98 Review of the book "Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry". **N.O. Mchedlov-Petrosyan**
- 100 Information about authors

УДК 544.77.022.532 + 547.265 + 544.362 : 54-432

COMPOSITION OF THE SODIUM DODECYLSULFATE – 1-PENTANOL MIXED MICELLES AS DETERMINED USING ACID-BASE INDICATORS**A.Yu. Kharchenko**

The composition of mixed surfactant–alcohol micelles is governed by the parameters of alcohol partition between the aqueous and micellar phases. In this paper, the indicator method of determination of 1-pentanol molar fraction in the mixed sodium *n*-dodecylsulfate – 1-pentanol micelles and the partition constant of the alcohol is reported. This method relies on the determination of the apparent ionization constants, K_a^{app} , of acid-base indicators. The electrical surface potential Ψ is equal to -58 mV and -39 mV for entire and mixed micelles, respectively, as evaluated using $\text{p}K_a^{\text{app}}$ values of the indicator *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine. In terms of the slope of the dependence of $\text{p}K_a^{\text{app}}$ vs. $\log[\text{Na}_w^+]$ for the indicator neutral red, the degree of counter-ion binding in entire surfactant micelles, β , equals 0.71 ± 0.02 , whereas the corresponding value at 0.20 M 1-pentanol is substantially lower, $\beta' = 0.52 \pm 0.03$. The β , β' , and Ψ values allow estimating the molar fraction of 1-pentanol in the mixed micelles using the Ohshima–Healy–White equation. Finally, the partition constant of the 1-pentanol between the aqueous phase and micelles is determined as $K = 10.3 \text{ M}^{-1}$ and 15.4 M^{-1} in terms of the spherical and cylindrical model of mixed micelles, respectively. These values are accorded with the corresponding data obtained by other methods.

Keywords: acid-base indicators, sodium *n*-dodecylsulfate micelles, 1-pentanol, electrical surface potential, degree of counter-ion binding, alcohol molar fraction, partition constant.

Introduction

The mixed sodium *n*-dodecylsulfate (SDS) – alcohol micelles were an object of numerous studies for a long time. In particular, the properties of SDS–1-pentanol micelles have been examined since 1-pentanol is a typical co-surfactant used for preparation of the microemulsion systems [1-3]. Namely it is important to know the aggregation number of SDS in mixed micelles, the molar fraction of alcohol, the micelles size [4,5], and the *cmc* values [6]. Also, the distribution of 1-pentanol as well as other aliphatic alcohols between aqueous and micellar phase has been studied by different methods, particularly via the vapor pressure of the alcohols in aqueous solutions as determined using the gas chromatographic technique [7-9], by determination of alcohols solubility using measurements of the density or turbidity [10], by estimation of the self-diffusion coefficients [11], and by the calorimetric data [12]. Recently, we have proposed a method of calculation of the partition constant [13,14]. This method is based on the experimental values of the electrical surface potential Ψ of micelles and the degree of counter-ion binding by micelle surface, β . The method was tested using the system of cetyltrimethylammonium bromide–1-butanol [13] and SDS–1-butanol [14]. The aim of present study is to apply the same approach to the determination of the composition of mixed SDS–1-pentanol micelles. In addition, a brief review of the literature data on the SDS–1-pentanol mixed micelles is presented.

The experimental values of Ψ and β are obtained by the indicator method. This method consists in the inclusion of small acid-base indicator molecules in individual surfactant micelles and mixed micelles by solubilization and the determination of acid strength of indicator in micellar microenvironment. In the case of colloidal solution, the acid strength may be expressed as the apparent ionization constant, K_a^{app} . The dependences $\text{p}K_a^{\text{app}}$ values on different parameters of micellar solution allow determining the electrical surface potential and the degree of counter-ion binding.

The characterization of the mixed SDS–1-pentanol micelles: State of art

For a start, let us consider the properties of entire SDS micelles in water. The value of the degree of counter-ions binding, β , is 0.63–0.79 [6,15,16], the aggregation number is 60–69 [15-19], the critical micelle concentration value, *cmc*, is $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ [15,18-20]. The solubilities of 1-pentanol and 1-butanol in water at 25 °C are 0.30 and 1.05 M, respectively [21]. 1-Pentanol is more hydrophobic

alcohol than 1-butanol and is solubilized in both palisade layer and hydrocarbon core of ionic micelles, especially near the solubility limit [22]. Nevertheless, according to the ^1H NMR studies of solutions containing mixed SDS–1-pentanol micelles, the alcohol molecules are solubilized close to the head groups of the micelle [23]. The *cmc* value of SDS monotonously decreases on addition of 1-pentanol. The *cmc* values of SDS in the presence of $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ are gathered in Table 1. For instance, *cmc* = 1.6×10^{-3} at 0.20 M 1-pentanol [24]. The size (radius) of mixed SDS–1-pentanol micelles at 0.02 M SDS and 0.20 M 1-pentanol is 1.7 nm [4,5,25] as determined using the fluorescence quenching technique. For individual SDS micelles radius is 1.8 nm [4,5,25]. Førland et al. [22] measured the minor and major radius of mixed micelles as 1.46 nm and 55.4, respectively, by small-angle neutron scattering (SANS) method ($c(\text{SDS}) = 0.04 \text{ mol kg}^{-1}$, $c(1\text{-pentanol}) = 0.16 \text{ mol kg}^{-1}$, $I = 0.40 \text{ mol kg}^{-1}$). It follows that SDS–1-pentanol micelles are ellipsoids or rods. Moreover, the major to minor ratio is constant (~ 10) from 0.06 to 0.13 mol kg^{-1} and begins to grow at 0.16 mol kg^{-1} , i.e. around the solubility limit of 1-pentanol in water. The β value of the mixed micelles, designated as β' , decreases as compared with the β value in pure SDS, down to 0.53 at 0.139 M 1-pentanol [6] or 0.47 at 0.1 M 1-pentanol [26]. In 0.02–0.03 M SDS solutions and 1-pentanol concentration $c(\text{ROH}) = 0.20 \text{ M}$, the aggregation number of SDS molecules and the number of 1-pentanol molecules in the SDS–1-pentanol micelles are upon average 30 and 63, respectively [4,5,25]. The surface concentration of the surfactant head groups equals 0.810 per nm^2 (0.02 M SDS; 0.1895 M 1-pentanol), according to Varela et al.[5]. Hence, the surface area per head group in mixed micelles, a , is 1.235 nm^2 . For pure SDS micelles, the surface area per head group was found to be equal to 0.591 nm^2 [4] or 0.628 nm^2 [27].

Experimental section

Materials. SDS was used as received from Vekton (Russia). The stock solution of the dye neutral red was prepared from the commercial solid sample without further purification. N,N' -di-*n*-octadecylrhodamine was put to our disposal by Dr. V. I. Alekseeva (Research Institute of Organic Intermediates and Dyes, Moscow, Russia). Hydrochloric, acetic, and phosphoric acids, borax, sodium carbonate and bicarbonate, and sodium chloride used for preparation of working solutions were of analytical grade. The NaOH aqueous solution was prepared by diluting the saturated stock solution with CO_2 -free water and kept protected from the atmosphere. The pH values of the solutions were adjusted using HCl for $\text{pH} < 4$, or buffer solutions: acetate ($\text{pH} 3.7 - 5.4$), phosphate ($\text{pH} 5.8 - 8.0$), borate ($\text{pH} 8.0 - 10.0$), and carbonate (sodium carbonate and bicarbonate, $\text{pH} 8.8 - 10.0$). The pH values around 11 – 12 were adjusted by diluted sodium hydroxide. The total ionic strength of the bulk (aqueous) phase was maintained by appropriate NaCl additions. 1-Pentanol was purified by the standard procedure via rectification.

Methods. The dyes N,N' -di-*n*-octadecylrhodamine and neutral red were dissolved directly in SDS solutions, which were filtrated and then diluted before spectroscopic studies. The initial SDS concentration was 0.20 or 0.40 M. In all spectroscopic experiments, the concentrations of SDS and 1-pentanol were 0.02 and 0.20 M, respectively; the dye concentrations were of about $1 \times 10^{-5} \text{ M}$. Absorption spectra were measured at 25°C with Hitachi U-2000 spectrophotometer against pure water as solvent blank. The pH determinations were performed by using R 37-01 potentiometer and pH-121 pH-meter (Russia) with an ESL-43-07 glass electrode (Gomel, Belarus) in a cell with liquid junction (3.0 M KCl). An Ag|AgCl electrode was used as a reference electrode. The cell was calibrated with standard buffer solutions: pH 9.18, 6.86, 4.01, and 1.68 at 25°C .

The apparent ionization constant of an indicator was calculated as [25,30,31]:

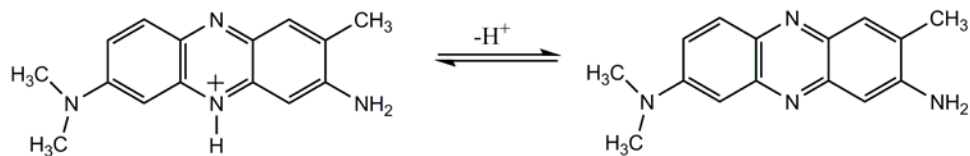
$$\text{p}K_a^{\text{app}} = \text{pH}_w + \log \frac{[\text{H}_i\text{B}^z]_t}{[\text{H}_{i-1}\text{B}^{z-1}]_t} = \text{pH}_w + \log \frac{A_B - A}{A - A_{\text{HB}}} \quad (1)$$

The acid-base couple $\text{H}_i\text{B}^z/\text{H}_{i-1}\text{B}^{z-1}$ is expected to be located within the micellar microenvironment whereas the pH_w value is the pH value of continuous (aqueous) phase. The suffix t (total) denotes that the concentration is expressed in moles per dm^3 of the whole solution. The ratio of the equilibrium concentrations, $[\text{H}_i\text{B}^z]_t/[\text{H}_{i-1}\text{B}^{z-1}]_t$, was determined by using the spec-

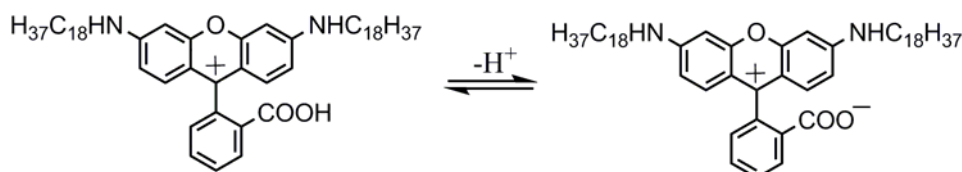
Table 1. The micellization parameters and structure of mixed SDS–1-pentanol micelles reported in the literature.

Ref.	Conditions	Methods	β'	N_{aggr}	$N_{1\text{-butanol}}$ (x_{ROH})	r , nm	cmc , mM	a , nm ²
[4]	$c(\text{SDS})=0.0336 \text{ M}$, $c(\text{ROH}) = 0.1846 \text{ M}$; $c(\text{SDS})=0.0332 \text{ M}$, $c(\text{ROH}) = 0.227 \text{ M}$.	steady-state fluorescence quenching	—	33.3; 26.9	62.3 (0.65); 63.1 (0.70)	1.73; 1.67	—	1.129; 1.303
[25]	$c(\text{SDS})=0.02 \text{ M}$, $c(\text{ROH}) = 0.2 \text{ M}$; $c(\text{SDS})=0.05 \text{ M}$, $c(\text{ROH}) = 0.22 \text{ M}$, $I = 0.1 \text{ M}$.	fluorescence quenching	—	27; 49	52 (0.66); 66 (0.57)	1.63; 1.89	—	—
[16]	$c(\text{SDS}) = 0 \div 0.1 \text{ M}$ the SDS/1-pentanol mole ratio of 1	conductivity	0.55 (0.72 – pure SDS)	—	—	—	—	—
[5]	$c(\text{SDS})=0.02 \text{ M}$ $c(\text{ROH}) = 0.1895 \text{ M}$; 0.2714 M.	fluorescence quenching	—	31; 30	73 (0.70); 100 (0.77)	1.76; 1.86	—	1.235; 1.429
[28]	$c(\text{SDS})=0.2 \text{ M}$ $\eta(\text{ROH}) = 1.92 \text{ \% v/v}$ (0.178 M)	SANS	—	62.1	37.1 (0.37)	—	—	—
[22]	$c(\text{SDS}) = 0.04 \text{ mol kg}^{-1}$ $c(\text{ROH}) = 0.16 \text{ mol kg}^{-1}$, $I = 0.40 \text{ mol kg}^{-1}$	SANS	—	—	—	1.46 (minor), 55.4 (major)	—	—
[6]	$c(\text{SDS}) = 0.03 - 0.1 \text{ M}$ $c(\text{ROH}) = 0.046 \text{ M}$; 0.139 M (1.5 % v/v).	potentiometry	0.69 ; 0.53	—	—	—	6.5 ; 2.1	—
[24]	$c(\text{ROH}) = 0.20 \text{ M}$	calculated	—	—	—	—	1.6	—
[26]	$c(\text{SDS}) = 0.02 \text{ M}$ (β) $c(\text{ROH}) = 0.1 \text{ M}$	membrane potential measurement	0.47 (0.68 – pure SDS)	—	—	—	3.0	—
[29]	$c(\text{SDS}) = 0.2 \text{ M}$ $c(\text{ROH}) = 0.2 \text{ M}$.	positron annihilation lifetime spectroscopy	—	40	—	1.46	—	—

trophotometric method. The pH_w values were maintained by buffer solutions and determined using a glass electrode in the aforementioned cell with liquid junction. It should be noted, that the complete binding of dyes to micelles is ensured by the hydrophobicity of indicator molecules and by the positive charge of their protonated forms [14]. It is important for the calculation of electrical surface potential and the degree of counter-ion binding. The protolytic equilibria of these dyes are represented in Scheme 1-2.



Scheme 1. The protolytic equilibrium of neutral red.



Scheme 2. The ionization of N,N' -di- n -octadecylrhodamine.

Determination of the Ψ value. The Ψ value for mixed 1-pentanol-containing micelles was determined by the indicator method using N,N' -di- n -octadecylrhodamine as the most suitable probe, as noted earlier [13,32,33]. Using this indicator is reasonable because it contains two n -octadecyl tails, which fixed the carboxyl group of indicator in the surface layer of micelles regardless of its charge character. Consequently, in this case one can compare the obtained values of Ψ for different systems due to the absence of error at the expense of various locations of indicators in different micelle types. To calculate the $\text{p}K_a^{\text{app}}$ s the linear combinations of absorbances at different wavelengths were used as described earlier [32]. The absorption spectra and the dependence of the linear combination of absorbances vs. pH at 0.02 M SDS and 0.20 M 1-pentanol are represented in Figure 1. The $\text{p}K_a^{\text{app}}$ values of N,N' -di- n -octadecylrhodamine in pure SDS micelles and mixed SDS–1-pentanol-1 micelles are 5.21 ± 0.09 [32] and 4.89 ± 0.03 , respectively.

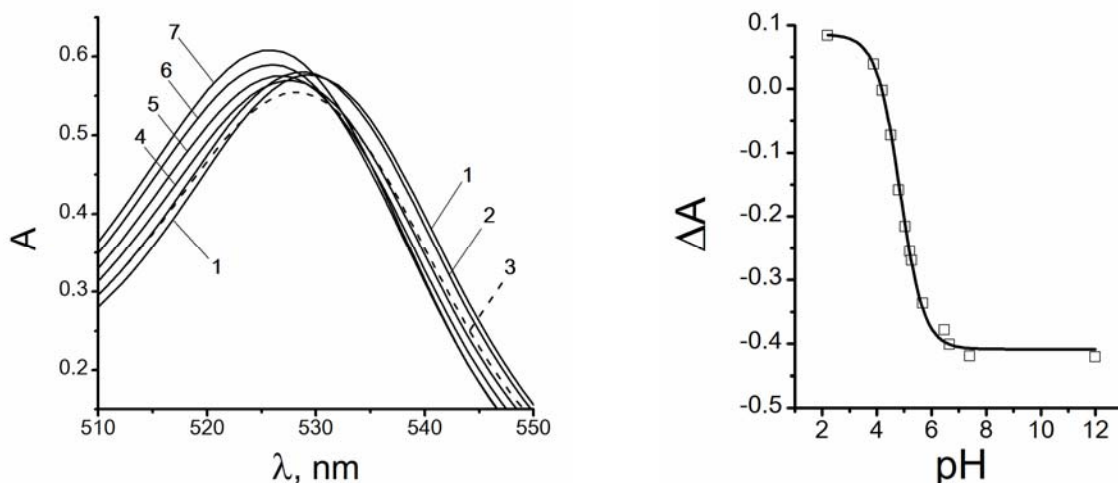


Figure 1. The absorption spectra of N,N' -di- n -octadecylrhodamine at 0.02 M SDS and 0.20 M 1-pentanol; $I_{\text{salt}}=0.05$ M; pH = 2.2 (1), 4.21 (2), 4.52 (3), 4.80 (4), 5.27 (5), 6.48 (6), 7.4 (7); HB^+ species: $\lambda_{\text{max}} = 529$ nm, pH = 2.2 (1); B^{\pm} species: $\lambda_{\text{max}} = 526$ nm, pH = 7.4 (7). (left)

The dependences of the linear combination of absorbances (1.00 cm optical path cell) vs. pH for N,N' -di- n -octadecylrhodamine at 0.02 M SDS and $I_{\text{salt}} = 0.05$ M (NaCl); $\Delta A = A(535 \text{ nm}) + A(540 \text{ nm}) + A(545 \text{ nm}) - A(510 \text{ nm}) - A(515 \text{ nm}) - A(520 \text{ nm})$; 0.20 M 1-pentanol. (right)

The pK_a^{app} value of the acid-base couple, which is completely bound to micelles, may be represented by the Hartley – Mukerjee – Funasaki – Fromherz (HMFF) equation [30]:

$$pK_a^{\text{app}} = pK_a^w + \log \frac{\gamma_B^m}{\gamma_{\text{HB}}^m} - \frac{\Psi F}{2.30 RT} = pK_a^i - \frac{\Psi F}{2.30 RT}. \quad (2)$$

Here R is the gas constant, T is the absolute temperature, and F is the Faraday constant. The K_a^i parameter is the so-called intrinsic ionization constant [19,30,34]. The value of $pK_a^i = 4.23$ [30,32] was used in the calculations via Eq. (2). The Ψ value of -58.0 mV was found earlier for individual SDS micelles at 0.01 M SDS and total ionic strength $I_{\text{total}} = 0.053$ M [32]. As regards SDS–1-pentanol system, we have found surface electrical potential as -39.0 mV at $I_{\text{total}} = 0.060$ M by method described above. Hartland et al. [25] have reported that the surface potential equals -52 ± 5 mV for mixed 1-pentanol-containing SDS micelles ($c(\text{SDS}) = 0.02$ M, $c(1\text{-pentanol}) = 0.20$ M, $I = 0.003$ M) and -30 ± 5 mV ($c(\text{SDS}) = 0.05$ M, $c(1\text{-pentanol}) = 0.22$ M, $I = 0.103$ M).

For mixed micelles system the ionic strength is calculated according to Eq. (3) keeping in mind the dissociation of counter-ions:

$$I_{\text{total}} = I_{\text{salt}} + cmc + (1 - \beta) \cdot (c_{\text{SDS}} - cmc) \quad (3)$$

Here I_{salt} is the ionic strength of salt background (buffer + NaCl) ($= 0.05$ M), cmc – the critical micelle concentration, the β value is the degree of counter-ion binding (~ 0.50 , see Table 1), c_{SDS} – the analytical concentration of SDS ($= 0.02$ M). The cmc values are obtained using the dependence for the individual SDS systems, Eq. (4) [35]:

$$\log cmc = -3.50 - 0.67 \cdot \log c(\text{Na}^+) . \quad (4)$$

Here, $c(\text{Na}^+)$ stands for the analytical the concentration of the sodium ions in the buffer solution without the contribution of the counter-ions of micelles. Then, for mixed micelles the obtained cmc value should be multiplied by 0.25, because 1-pentanol addition decreases the cmc value approximately fourfold (see Table 1).

Degree of the counter-ion binding, $\beta = 1 - \alpha$, as determined using the indicator method. It is well known that in the anionic micellar solutions, when the ionic strength increases, the shielding (screening) of the interfacial charge causes the decrease of pK_a^{app} value of cationic indicators. As indicator, we have chosen neutral red since this one was found rather suitable for the investigation of mixed micelles. In particular, the degree of counter-ion binding, β , for individual SDS micelles obtained by neutral red is similar to β value determined by electrometric measurements, so it is reasonable to investigation unknown systems [14].

The pK_a^{app} values are represented in Table 2. The ionic strength varied from 0.03 to 0.50 M for individual SDS micelles and from 0.02 to 0.35 M for mixed ones. In case the ionic strength exceeds 0.35 M, the 1-pentanol-containing micellar system becomes inhomogeneous. To determine the pK_a^{app} values of the indicator neutral red in individual SDS micelles, the carbonate – hydrocarbonate buffer was utilized for adjusting the pH. In the case of SDS–1-pentanol micelles, we normally used phosphate buffer. The absorption spectra of neutral red in individual SDS micelles system and mixed SDS–1-pentanol micelles system are exemplified in Figure 2 at ionic strength 0.35 M.

Table 2. The pK_a^{app} values of the dye neutral red in SDS micellar solutions without and with 1-pentanol.

0.02 M SDS		0.02 M SDS + 0.20 M 1-pentanol			
$I_{\text{salt}}, \text{M}$	$[\text{Na}_w^+]$	pK_a^{app}	$I_{\text{salt}}, \text{M}$	$[\text{Na}_w^+]$	pK_a^{app}
0.03	0.038	9.35 ± 0.03	0.02	0.028	8.04 ± 0.04
0.05	0.054	9.21 ± 0.01	0.05	0.055	7.89 ± 0.03
0.15	0.15	8.91 ± 0.05	0.1	0.11	7.74 ± 0.02
0.35	0.36	8.63 ± 0.02	0.2	0.21	7.60 ± 0.01
0.50	0.50	8.53 ± 0.03	0.35	0.36	7.46 ± 0.02

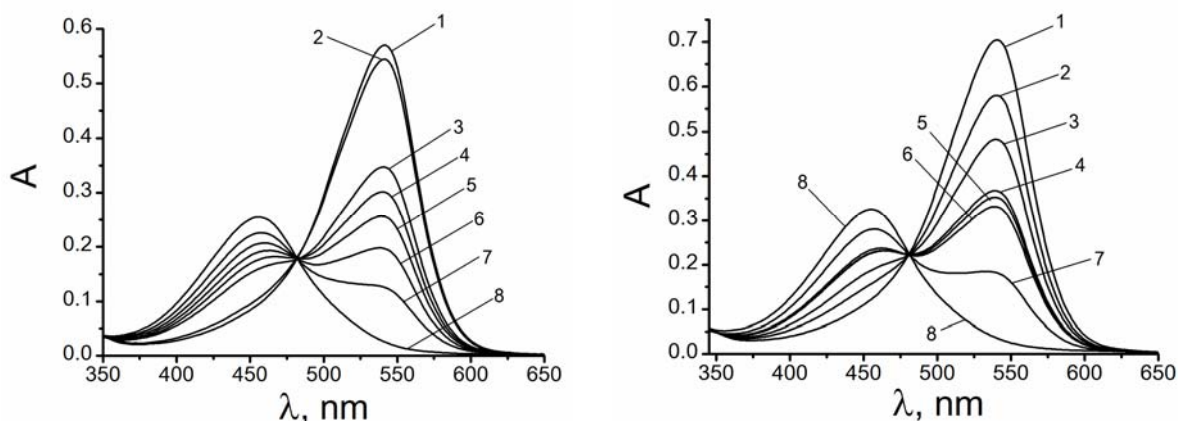


Figure 2. Left: the absorption spectra of neutral red at 0.02 M SDS; $I_{\text{salt}} = 0.35$ M; pH = 6.5 (1), 7.35 (2), 8.51 (3), 8.63 (4), 8.76 (5), 8.96 (6), 9.26 (7), 12.0 (8); HB^+ species: $\lambda_{\text{max}} = 542$ nm, pH = 6.5 (1); B species: $\lambda_{\text{max}} = 456$ nm, pH = 12.0 (8). Right: the absorption spectra of neutral red at 0.02 M SDS and 0.20 M 1-pentanol; $I_{\text{salt}} = 0.35$ M; pH = 4.0 (1), 6.80 (2), 7.17 (3), 7.48 (4), 7.52 (5), 7.55 (6), 8.02 (7), 12.0 (8); HB^+ species: $\lambda_{\text{max}} = 540.5$ nm, pH = 4.0 (1); B species: $\lambda_{\text{max}} = 454.5$ nm, pH = 12.0 (8).

The derivative $\partial(\text{p}K_a^{\text{app}})/\partial \log[\text{Na}_w^+]$ is considered to be equal to the degree of counter-ion binding, β , by the SDS micellar surface [13,30]. Here $[\text{Na}_w^+]$ is the equilibrium concentration of the sodium ions in the bulk (aqueous) phase and includes the counter-ions resulting from the dissociation of the micelles. To calculate the β value, the iterative method was used. At first, the dependence $\text{p}K_a^{\text{app}}$ vs. I_{salt} was obtained. The slope of this line is the rough value of β . Then, cmc values were found using Eq. (4) for corresponding Na^+ concentrations. The $[\text{Na}_w^+]$ values were calculated by an equation similar to Eq. (3), but I_{salt} was replaced by $c(\text{Na}^+)$. Next, the linear dependence of $\text{p}K_a^{\text{app}}$ vs. $\log[\text{Na}_w^+]$ was used to refine the β values. The iteration was repeated twice. The final dependences of $\text{p}K_a^{\text{app}}$ values vs. $\log[\text{Na}_w^+]$ are shown in Figure 3.

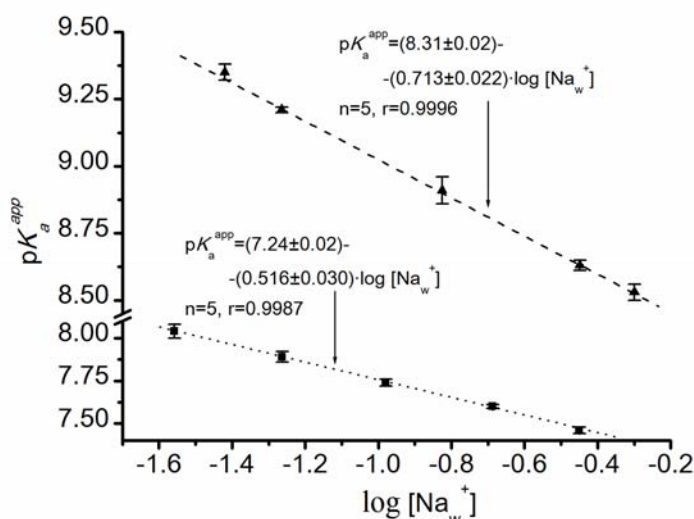


Figure 3. The dependence of the $\text{p}K_a^{\text{app}}$ value of neutral red in entire SDS solutions (dashed line) and in mixed solutions SDS + 1-pentanol (dotted line) on the logarithm of the Na^+ equilibrium concentration in the bulk (continuous) phase.

The β value is equal to 0.713 ± 0.022 for the entire SDS micelles, whereas $\beta' = 0.516 \pm 0.030$ for the mixed SDS–1-pentanol micelles. Our data are in a good agreement with the β and β' values obtained by different methods (Table 1). However, it should be kept in mind that using hexamethoxy red as indicator results in somewhat higher β and lower β' values. In this case, $\beta = 0.84 \pm 0.02$ for the entire SDS micelles and 0.43 ± 0.08 for the mixed SDS–1-pentanol micelles [36]. The questions about indicator choice will be discussed some later.

Results and discussion

The micellar surface charge density and the alcohol fraction in the micellar interface. The calculation of the micellar surface charge density for the pure and mixed SDS micelles, q_s and q'_s , respectively, was processed by the formulae obtained by Ohshima, Healy, and White for spherical and cylindrical colloidal particles with radius r [37] as it was represented in our previous paper [13]. The $r = 2$ nm value [22,25,38] for both individual and mixed micelles has been used in the calculations since the radii of mixed and individual SDS micelles are close [25]. The q_s and q'_s values were computed using the experimental Ψ values obtained by means of N,N' -di-*n*-octadecylrhodamine. For the spherical shape, the q_s and q'_s values are 0.352 and 0.231 charges per nm^2 for SDS and SDS–1-pentanol micelles, respectively, whereas for the cylindrical shape $q_s = 0.288$ and $q'_s = 0.189$ charges per nm^2 . Then, as we have determined earlier [14], the area of the anionic head group $s_- = 0.815$ and 0.996 nm^2 per charge for spherical and ellipsoidal (cylindrical) model, respectively, using the above q_s values for the pure SDS micelles. It should be underline that here s_- is the area of the micellar surface per the head group of the surfactant. In this case, s_- is equal to the a values, reported in the literature and compiled in Table 1. The calculations of s_- have been made for the β value obtained by neutral red.

After that, one can calculate the fractions of the 1-pentanol following two methods. According to first one, x_{ROH} is the function of q'_s and molecular areas, s_- and s_{ROH} :

$$x_{\text{ROH}} = \frac{q'_s s_- + \beta' - 1}{q'_s s_- - q'_s s_{\text{ROH}} + \beta' - 1}. \quad (5)$$

If the value $s_{\text{ROH}} = 0.21$ nm^2 [39] was used, the x_{ROH} values of 0.857 and 0.880 were obtained for the spherical and cylindrical models for the mixed SDS–1-pentanol micelles, respectively. In this case we assume that the alcohol molecules are directed with the OH group towards the water phase. The second method can be used if the location of alcohol molecules is undefined. Following to this method,

$$q'_s = \frac{1 - \beta'}{s'_-} \quad (6a) \quad \text{and} \quad s'_- = s_- + \frac{N_{\text{ROH}}}{N_{\text{SDS}}} \cdot s_{\text{ROH}}. \quad (6b)$$

Here, s'_- is the area of the micellar surface per head group of the surfactant in mixed micelles. If $\beta' = 0.516$, then from Eq. (6a) results $s'_- = 2.10$ or 2.56 nm^2 per charge for spherical and cylindrical model, respectively. Using the values of s_- and $N_{\text{ROH}} = 180$ ($x_{\text{ROH}} = 0.857$) or 210 ($x_{\text{ROH}} = 0.880$), the s'_- values are 2.08 nm^2 and 2.47 nm^2 for the spherical and cylindrical model, respectively, as obtained using Eq. (6b). This corresponds to 6–7 1-pentanol molecules per one $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ group. Using the obtained above s'_- values and $s_- = 0.30$ nm^2 [40], the ratio $N_{\text{ROH}} / N_{\text{SDS}}$ is found to be 9 ($x_{\text{ROH}} = 0.900$) for spherical or 11 ($x_{\text{ROH}} = 0.917$) for cylindrical model. The schematic representation of the fragment of micellar surface in the case of individual and mixed micelles is shown in Figure 4.

It should be noted that our value of the molar fractions of the 1-pentanol is higher than some values reported in the literature. For instance, the molar fraction of 1-pentanol in the micelle was found by Hartland et al. [25] as 0.66 ($c(\text{SDS}) = 0.02$ M; $c(1\text{-pentanol}) = 0.20$ M, so $[\text{ROH}_m] = 0.035$ M) or 0.57 ($c(\text{SDS}) = 0.05$ M; $c(1\text{-pentanol}) = 0.22$ M, $I = 0.103$ M) or ~ 0.7 ($c(\text{SDS}) = 0.02$ M; $c(1\text{-pentanol}) = 0.20$ M) by Johnson et al. [24]. Probably, the higher x_{ROH} value means that mixed micelles are the “micelles of 1-pentanol stabilized SDS monomers”.

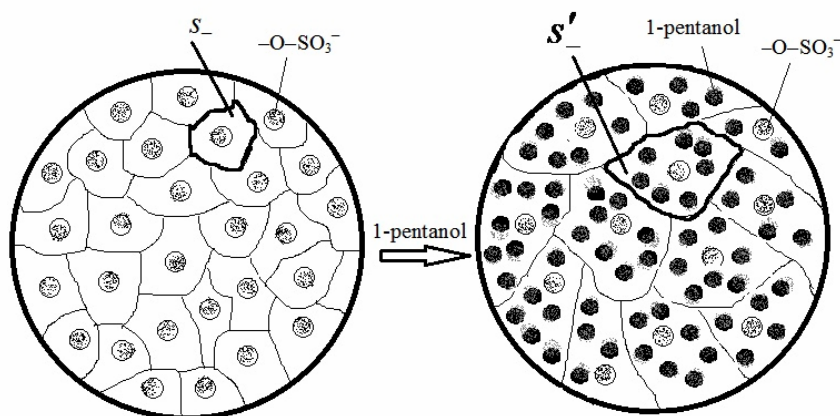


Figure 4. The schematic representation of the fragment of micellar surface in the case of individual SDS micelles (left) and SDS–1-pentanol mixed micelles (right). These schemes represent the calculations described in this paper.

The equilibrium constant of 1-pentanol partitioning. In terms of the ratio of molar interfacial fractions of 1-pentanol and SDS monomer, the equilibrium concentration of 1-pentanol in micelles (m) and aqueous phase (w) $[\text{ROH}_m]_f = 0.117 \text{ M}$, $[\text{ROH}_w]_f = 0.083 \text{ M}$ for spherical model, and $[\text{ROH}_m]_f = 0.143 \text{ M}$, $[\text{ROH}_w]_f = 0.057 \text{ M}$ for cylindrical model. The obtained values of the molar interface fraction and the equilibrium concentrations of 1-pentanol have allowed to estimate the equilibrium constant of alcohol partitioning between the continuous and micellar (SDS + 1-pentanol) phases following the method of Gettins et al. [13,15,41]:

$$K = \frac{[\text{ROH}_m]_f}{[\text{ROH}_w]_f \cdot ([\text{ROH}_m]_f + c_{\text{SDS}} - cmc)} = \frac{x_{\text{ROH}}}{[\text{ROH}_w]_f} \quad (7)$$

The obtained x_{ROH} values result in the K values 10.3 M^{-1} in terms of the spherical model and 15.4 M^{-1} on the assumption of cylindrical model. The partition of 1-pentanol may be represented as the distribution coefficient, K_x , the concentration distribution coefficient, K_r , as well as the fraction of the alcohols in the micellar pseudophase, p :

$$x_{\text{ROH}_{\text{water}}} = \frac{[\text{ROH}_w]_f}{55.6 \text{ mol/l}(\text{H}_2\text{O})}; \quad K_x = \frac{x_{\text{ROH}}}{x_{\text{ROH}_{\text{water}}}} = 570 \text{ (spherical model) or } 860 \text{ (cylindrical model)}$$

$$K_r = \frac{[\text{ROH}_m]_f}{[\text{ROH}_w]_f} = 140 \text{ (spherical model) or } 250 \text{ (cylindrical model)}$$

$$p = \frac{[\text{ROH}_m]_f}{c(\text{ROH})_f} = 0.59 \text{ (spherical model) or } 0.72 \text{ (cylindrical model)}$$

Here, the $[\text{ROH}_m]_f$ value is the concentration expressed in moles per 1 dm^3 of the pseudophase.

It should be noted that, when the β values of hexamethoxy red indicator was used for calculation, one can obtain the following results. The area of the anionic head groups, s_- , is 0.454 and 0.556 nm^2 per charge for spherical and ellipsoidal (cylindrical) model, respectively, as obtained using the above q_s values for the pure SDS micelles. Hence, the x_{ROH} values of 0.905 and 0.921 were obtained for the spherical and cylindrical models for the mixed SDS–1-pentanol micelles, respectively. Following the spherical model, $[\text{ROH}_m]_f = 0.186 \text{ M}$, $[\text{ROH}_w]_f = 0.014 \text{ M}$, the K value equals 67 M^{-1} . However, according to cylindrical model $[\text{ROH}_m]_f = 0.228 \text{ M}$. This value doesn't have physical meaning due to exceeding general 1-pentanol concentration. In this case, it can be assumed the K value is so great that all additive 1-pentanol is found in micelles pseudophase. However, the values of the area of anionic head group s_- are less than in literature data [4,27], so the K values obtained by hexamethoxy red are questionable.

Concluding remarks

In this study we have obtained the equilibrium constant of 1-pentanol partitioning between the continuous and micellar (SDS + 1-pentanol) phases following the method of Gettins. It equals 10.3 M^{-1} in terms of the spherical model and 15.4 M^{-1} on the assumption of cylindrical model. The respective distribution coefficients, K_x , are 570 and 860, the concentration distribution coefficients, K_r , are 140 and 250. The fraction of the alcohol in the micellar pseudophase, p , is 0.59 (spherical model) or 0.72 (cylindrical model). For instance, let us consider some data about mixed micelles composition obtained by more direct methods. The fraction (p) of the alcohol in the micellar pseudophase was determined from the measured self-diffusion coefficients as 0.35–0.40 by Førland et al. [22] ($c(\text{SDS}) = 0.04 \text{ mol kg}^{-1}$, $I = 0.4 \text{ mol kg}^{-1}$, $c(1\text{-pentanol}) = 0.16 \text{ mol kg}^{-1}$). It follows that $[\text{ROH}_m] \sim 0.06 \text{ M}$ at $c(1\text{-pentanol}) = 0.16 \text{ mol kg}^{-1}$. Nevertheless, the p value obtained by Stilbs by multicomponent self-diffusion studies [42] is 0.75 for the sample with weight fractions of alcohol, D_2O , and SDS, equal 0.027, 0.907, and 0.066. Hayase and Hayano determined the value $K_x = 722$ ($c(\text{SDS}) = 0.04 \text{ M}$) [7], whereas Muto et al. [9] determined the K_x of 1-pentanol in lithium dodecylsulphate system, the $K_x = 212$ (that corresponds to $K = 3.8 \text{ M}^{-1}$; $c(\text{SDS}) = 0.02\text{--}0.1 \text{ M}$, $c(1\text{-pentanol})$ in excess of its water solubility). According to Høiland et al. [10] the $K_x = 190$ at zero ionic strength, $=197$ at 0.0249 M NaCl and $=220$ at 0.2069 M NaCl ($c(\text{SDS}) = 0\text{--}0.05 \text{ M}$). The K_r is 87 ± 4 ($c(1\text{-pentanol}) = 0.03 \text{ M}$, $c(\text{SDS}) = 0.07\text{--}0.46 \text{ M}$) obtained by Lisi et al. [12]. The $K_x = 304$ value has been obtained by Rao and Ruckenstein [43] using the optimal micelle size approach at $x_{\text{ROH}} = 0.55$. Thereby, the various methods of estimation of the distribution of 1-pentanol between SDS micelles and continuous phase have resulted in K values from 3.5 M^{-1} to 13.0 M^{-1} [7-12,43]. It should be noted that higher K values were obtained at low 1-pentanol concentration. Our partition constants are rather high when determined via indicator method using neutral red and N,N' -di-*n*-octadecylrhodamine as indicators, but they are close to values of the distribution reported in the literature. It should be noticed that indicator method for SDS–1-pentanol system have given reasonable K values only in the case of neutral red but not hexamethoxy red, that may be related to special feature of dye solubilization. So, given method requires the careful selection of indicators as a rule by an experiment.

Acknowledgment

The author expresses her gratitude to Professor N. O. Mchedlov-Petrosyan (Department of Physical Chemistry, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine) for the discussions of the obtained results.

References

1. M. Zhou; R. D. Rhue, *J. Colloid Interface Sci.* (2001), Vol. 241, P. 199.
2. P. Lianos; J. Lang; C. Strazielle; R. Zana, *J. Phys. Chem.* (1982), Vol. 86, P. 1019.
3. N. O. Mchedlov-Petrosyan; Y. V. Isaenko; N. V. Salamanova; V. I. Alekseeva; L. P. Savvina, *J. Anal. Chem.* (2003), Vol. 58, P. 1018.
4. M. Almgren; S. Swarup, *J. Colloid Interface Sci.* (1983), Vol. 91, P. 256.
5. A. S. Varela; M. S. Macho; A. G. González, *Coll. Polym. Sci.* (1995), Vol. 273, P. 876.
6. L. P. Loginova; E. Y. Yakovleva; M. N. Galat; A. P. Boichenko, *Jour. Moll. Liq.* (2009), Vol. 145, P. 177.
7. K. Hayase; S. Hayano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1977), Vol. 50, P. 83.
8. K. Hayase; S. Hayano; H. Tsubota, *J. Colloid Interface Sci.* (1984), Vol. 101, P. 336.
9. Y. Muto; K. Yoda; N. Yoshida; K. Esumi; K. Meguro; W. Binana-Limbele; R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.* (1989), Vol. 130, P. 165.
10. H. Høiland; E. Ljosland; S. Backlund, *J. Colloid Interface Sci.* (1984), Vol. 101, P. 467.
11. P. Stilbs, *J. Colloid Interface Sci.* (1982), Vol. 87, P. 385.
12. R. De Lisi; C. Genova; V. T. Liveri, *J. Colloid Interface Sci.* (1983), Vol. 95, P. 428.
13. N. N. Kamneva; A. Y. Kharchenko; O. S. Bykova; A. V. Sundenko; N. O. Mchedlov-Petrosyan, *Jour. Moll. Liq.* (2014), Vol. 199, P. 376.
14. A. Y. Kharchenko; N. N. Kamneva; N. O. Mchedlov-Petrosyan, *Colloids and Surfaces A* (2016), Vol. 507, P. 243.

15. D. A. R. Rubio; D. Zanette; F. Nome; C. A. Bunton, *Langmuir* (1994), Vol. 10, P. 1151.
16. C. Bravo; J. R. Leis; M. E. Pena, *J. Phys. Chem.* (1992), Vol. 96, P. 1957.
17. N. J. Turro; A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.* (1978), Vol. 100, P. 5951.
18. M. G. Neumann; G. L. de Sena, *Colloid Polym. Sci.* (1997), Vol. 275, P. 648.
19. F. Grieser; C. J. Drummond, *J. Phys. Chem.* (1988), Vol. 92, P. 5580.
20. V. Perez-Villar; V. Mosquera; M. Garcia; C. Rey; D. Attwood, *Colloid Polym. Sci.* (1990), Vol. 268, P. 965.
21. P. Lianos; J. Lang; R. Zana, *J. Phys. Chem.* (1982), Vol. 86, P. 4809.
22. G. M. Førland; J. Samseth; M. I. Gjerde; H. Høiland; A. Ø. Jensen; K. Mortensen, *J. Colloid Interface Sci.* (1998), Vol. 203, P. 328.
23. N. Dubey, *J. Chem. Eng. Data* (2010), Vol. 55, P. 1219.
24. I. Johnson; G. Olofsson; M. Landgren; B. Jonsson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1989), Vol. 85, P. 4211.
25. G. V. Hartland; F. Grieser; L. R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1987), Vol. 83, P. 591.
26. A. K. Jain; R. P. B. Singh, *J. Colloid Interface Sci.* (1981), Vol. 81, P. 536.
27. S. V. Shilova; T. S. Falaleeva; O. A. Zinurova; A. Y. Tret'yakova; V. P. Barabanov, *Izv. Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya* (2014), Vol. 57, P. 70.
28. E. Caponetti; D. C. Martino; M. A. Floriano; R. Triolo, *Langmuir* (1997), Vol. 13, P. 3277.
29. F. Bockstahl; G. Duplâtre, *J. Phys. Chem. B* (2001), Vol. 105, P. 13.
30. N. O. Mchedlov-Petrosyan, *Pure Appl. Chem.* (2008), Vol. 80, P. 1459.
31. C. J. Drummond; F. Grieser; T. W. Healy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1989), Vol. 85, P. 551.
32. N. O. Mchedlov-Petrosyan; N. A. Vodolazkaya; A. G. Yakubovskaya; A. V. Grigorovich; V. I. Alekseeva; L. P. Savvina, *J. Phys. Org. Chem.* (2007), Vol. 20, P. 332.
33. N. O. Mchedlov-Petrosyan; N. A. Vodolazkaya; O. N. Bezkrovnaya; A. G. Yakubovskaya; A. V. Tolmachev; A. V. Grigorovich, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* (2008), Vol. 69, P. 1125.
34. N. O. Mchedlov-Petrosyan; N. A. Vodolazkaya; N. N. Kamneva In *Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage*; D. Bradburn, J. Bittinger, Eds.; Nova Science Publishers: N. Y., 2013, p 1.
35. E. Reshetnyak; O. Chernysheva; N. Nikitina; L. Loginova; N. Mchedlov-Petrosyan, *Coll. J.* (2014), Vol. 76, P. 358.
36. N. O. Mchedlov-Petrosyan *Differencirovanie sily' organicheskikh kislot v istinny'h i organizovanny'h rastvorah*; Izd. KhNU im. V. N. Karazina: Kharkiv, 2004.
37. H. Ohshima; T. W. Healy; L. R. White, *J. Colloid Interface Sci.* (1982), Vol. 90, P. 17.
38. M. Almgren; S. Swarup, *J. Phys. Chem.* (1982), Vol. 86, P. 4212.
39. K. D. Danov; P. A. Kralchevsky, *Coll. J.* (2012), Vol. 74, P. 172.
40. P. A. Kralchevsky; K. D. Danov; V. L. Kolev; G. Broze; A. Mehreteab, *Langmuir* (2003), Vol. 19, P. 5004.
41. J. Gettins; D. Hall; P. L. Jobling; J. E. Rassing; E. Wyn-Jones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (1978), Vol. 74, P. 1957.
42. P. Stilbs, *J. Colloid Interface Sci.* (1982), Vol. 89, P. 547.
43. I. V. Rao; E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.* (1987), Vol. 119, P. 211.

Поступила до редакції 29 вересня 2016 р.

А.Ю. Харченко. Определение состава смешанных мицелл *n*-додецилсульфат натрия – 1-пентанол с помощью кислотно-основных индикаторов.

Состав смешанных мицелл определяется параметрами распределения спирта между водной и мицеллярной фазами. В работе сообщается об индикаторном методе определения мольной доли 1-пентанола в смешанных мицеллах *n*-додецилсульфат натрия – 1-пентанол и константы распределения спирта. Этот метод основан на определении кажущихся констант ионизации, K_a^{app} , кислотно-основных индикаторов. Электрический поверхностный потенциал Ψ равен –58 мВ и –39 мВ для индивидуальных и смешанных

мицелл, соответственно, что было оценено с использованием значений pK_a^{app} индикатора *N,N*-ди-*n*-октадецилпродамина. Исходя из углового коэффициента линейной зависимости значений pK_a^{app} для индикатора нейтрального красного от $\log[Na_w^+]$, степень связывания противоионов индивидуальными мицеллами, β , составляет 0.71 ± 0.02 , тогда как соответствующее значение в присутствии 0.20 М 1-пентанола значительно ниже: $\beta' = 0.52 \pm 0.03$. Значения β , β' и Ψ позволяют оценить мольную долю 1-пентанола в смешанных мицеллах, используя уравнение Ошимы – Хили – Вайта. В итоге установлено, что константа распределения 1-пентанола между водной и мицеллярной фазами, K , равна $10.3 M^{-1}$ и $15.4 M^{-1}$, исходя из сферической и цилиндрической модели смешанных мицелл, соответственно. Эти значения согласуются со значениями, полученными другими методами.

Ключевые слова: кислотнo-основнe индикаторы, мицеллы *n*-додецилсульфата натрия, 1-пентанол, электрический поверхностный потенциал, степень связывания противоионов, мольная доля спирта, константа распределения.

А.Ю. Харченко. Визначення складу змішаних міцел *n*-додецилсульфат натрію – 1-пентанол за допомогою кислотнo-основних індикаторів.

Склад змішаних міцел визначається параметрами розподілу спирту між водною та мицеллярною фазами. В роботі повідомляється про індикаторний метод визначення мольної частки 1-пентанолу в змішаних міцеллах *n*-додецилсульфат натрію – 1-пентанол і константи розподілу. Цей метод базується на визначенні уявних констант іонізації, K_a^{app} , кислотнo-основних індикаторів. Електричний поверхневий потенціал дорівнює -58 мВ і -39 мВ для індивідуальних і змішаних міцел, відповідно, що було оцінено з використанням значень pK_a^{app} індикатора *N,N*-ди-*n*-октадецилпродаміну. Виходячи з кутового коефіцієнту лінійної залежності значень pK_a^{app} для індикатора нейтрального червоного від $\log[Na_w^+]$, ступінь зв'язування протиіонів індивідуальними міцелами, β , дорівнює 0.71 ± 0.02 , відповідне значення в присутності 0.20 М 1-пентанолу значно нижче і становить $\beta' = 0.52 \pm 0.03$. Значення β , β' і Ψ дозволяють оцінити мольну частку 1-пентанолу в змішаних міцелах, використовуючи рівняння Ошіми–Хілі–Вайта. В результаті встановлено, що константа розподілу спирту між водною та мицеллярною фазами, K , дорівнює $10.3 M^{-1}$ і $15.4 M^{-1}$, виходячи з сферичної та циліндричної моделі змішаних міцел, відповідно. Ці значення узгоджуються зі значеннями, що отримані іншими методами.

Ключові слова: кислотнo-основні індикатори, міцели *n*-додецилсульфату натрію, 1-пентанол, електричний поверхневий потенціал, ступінь зв'язування протиіонів, мольна частка спирту, константа розподілу.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 27 (50), 2016

УДК 547.64

**DEFINITE CHIRALITY MEASURES FROM ELECTRON TORSION:
APPLICATION TO HELICAL MOLECULES****A.V. Luzanov* and M.M. Kukuiev***

The previously given pseudoscalar chirality index based on the electron path torsion [Struct. Chem. 3, 175 (1992)] is modified, and the corresponding positive definite chirality measure is proposed. The approach is applied to helicenes and DNA double-stranded minihelices. In addition, the electronic chirality measure is divided into atomic contributions. It allows to provide an appropriate pictorial presentation of molecular chirality. Several model examples of discrete helix structures are given. They offer an understanding of non-trivial differences in describing molecular chirality by aid of the pseudoscalar torsion invariants and by aid of the positive orbital torsions proposed in the present paper.

Keywords: molecular chirality, chirality operator, LCAO representation, helicenes, DNA minihelices.

Introduction

Certainly, chirality is a remarkable paradigm which embraces various sides of science and nature. In chemistry, molecular chirality was discovered by Pasteur (at age 25!). Mathematical models of the molecular chirality were proposed first by Guye after more than forty years (for detail see [1]). The problem of chirality quantification is also the old one, and for molecular structures it was discussed and carefully investigated in many works, starting from the Kitaigorodskii book [2]. Further development was discussed and overviewed in [1,3-6]).

It must be stressed that no fully acceptable solution to this problem can be achieved if we assume that both geometrical and physicochemical aspects should be taken into account. Really, from the mathematical viewpoints, the chirality measure is required to be a nonnegative function of molecular geometrical parameters. The measure must be vanishing if and only if the molecular structure is achiral [3,5,6]. At the same time, physical and physicochemical chiral systems are usually described by extensive (additive) pseudoscalar quantities, such as the angle of optical rotation or helical twisting power (in cholesteric liquid crystal mixtures). It is important that all these pseudoscalar characteristics are of electronic nature. However, they can be zero-valued even in some definitely chiral systems too. That is why pseudoscalars are not able to provide consistent chirality measurement, as it was clearly shown by Weinberg and Mislow [6]. On the other hand, we showed in [7] that the nonnegative (simply, positive) definite chirality measures cannot consistently furnish the additivity (more exactly, additive separability). The latter property guarantees vanishing of chirality measures for racemic mixtures. It seems that researchers usually remain unaware of this unsolvable dilemma. In this situation we must make a choice of the "lesser evil", that is we prefer to use more correct semi-positive chirality measures.

Indeed, specific examples (some of them are given in Ref. [8]; see also critique in Ref. [9]) tell us that the additive pseudoscalar chirality index from our first works [10,11] can be unsuitable for quantifying molecular chirality in sufficiently large systems. On this account we elaborated recently a special procedure transforming molecular pseudoscalars into positive definite quantities [12]. Unfortunately, this approach is rather laborious for very large systems because it includes many numerical integrations.

In this paper we propose a modified approach which is much simpler. Unlike most of the existing positive measures, this new index quantifies the electronic chirality rather than the geometrical or shape chirality. We implemented the appropriate procedure within the Mathematica 5.2 environment and made some illustrations for two representative classes of helical structures (helicenes and minihelices of DNA). In Appendix we consider in more detail the additivity problem of chirality measures, and provide the additional illustration on modeled helices.

* SSI "Institute of Single Crystals", NAS of Ukraine, 60 Science Ave., 61078 Kharkiv, Ukraine

Definite orbital torsions

First we recall the previously given technique of quantifying molecular chirality by the electron path torsion [7,8]. In the cited works the well-known differential-geometric notion of curve torsion is used as a starting point. The respective linear Hermitian operator of the torsion ('chirality operator'), \hat{K} , is constructed to be

$$\hat{K} = \{(\mathbf{p} \wedge \dot{\mathbf{p}} - \dot{\mathbf{p}} \wedge \mathbf{p}) \cdot \ddot{\mathbf{p}} + \text{h.c.}\} / 4, \quad (1)$$

where \mathbf{p} is the one-electron momentum operator, h.c. is the Hermitian conjugation, and dots above symbols denote the time derivatives of corresponding order. Each such derivative is computed by a standard commutation of \mathbf{p} (then of $\dot{\mathbf{p}}$ etc.) with one-electron Hamiltonian, h , of the system in question. In practice, the needed matrices (instead of operators) are rather easily constructed, especially within typical semiempirical schemes of quantum chemistry.

Having at our disposal the \hat{K} matrix we can directly calculate the overall chirality measure κ_0 as follows:

$$\kappa_0 = \text{Tr } \hat{K}. \quad (2)$$

This is the basic pseudoscalar chirality index in our approach. In order to pass to definite measures we divide the index into orbital contributions. For this we introduce a full set of eigenvectors of h , in other words, an appropriate MO set $\{|\varphi_j\rangle\}$ in a conventional LCAO representation. With each $|\varphi_j\rangle$ having orbital energy ε_j , the orbital chirality index is defined to be

$$\kappa_j = \text{Tr } \hat{K} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j| = \langle \varphi_j | \hat{K} | \varphi_j \rangle. \quad (3)$$

Then Eq. (2) is obviously tantamount to a spectral sum of the form

$$\kappa_0 = \sum_j \kappa_j, \quad (4)$$

where the sum is over all MOs existing within the model used.

Now restrict ourselves by a class of low-symmetry molecular systems (no orbital degeneracy). In this case all MOs belong to one-dimensional irreducible representations, so all orbital projectors

$$P_j = |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j|$$

are totally symmetric. Next, take into account that (1) is a pseudoscalar operator. Then if the system achiral, \hat{K} changes its sign under improper symmetry operations, but P_j does not. Thus, in agreement with (3) all orbital chiralities κ_j disappear, and $\kappa_0 = 0$, as it must be for achiral molecules. In chiral molecules only proper rotations are possible, and \hat{K} is invariant under these operations. So generally, indices $\kappa_j \neq 0$ but among them some κ_j are positive and some negative. Now it is clear that it is possible that in sum (4) these values are almost mutually compensated, and it may cause an incorrect measurement of the electron chirality. To avoid these situations we replace κ_j in (4) by their absolute values. Thus the new definition of the electronic chirality measure is

$$\kappa = \sum_j |\kappa_j|. \quad (5)$$

For understanding differences between this positive chirality measure and pseudoscalar index χ previously given in Ref. [10], it is worth examining chirality in simple discrete helices as done in Appendix.

The overall chirality index (5) can be partitioned into atomic contributions $\{\kappa_A\}$ as follows

$$\kappa_A = \sum_j |\kappa_j| P_j^A, \quad (6)$$

where P_j^A is the Löwdin-type population of MO $|\varphi_j\rangle$ on atom A . Eqs. (5) and (6) are basic in the proposed definite chirality scheme for the low symmetry structures. Notice that the Löwdin popula-

tions are normally based on the squared LCAO coefficients. We prefer using more localized representation which is generated by the normalized quartic (fourth power) LCAO coefficients. For modeling the electronic structure of the studied systems we used the extended Hückel method with parameters of Hoffmann [13].

In the case of high symmetry systems the above scheme is somewhat reformulated. Now, instead of individual $|\varphi_j\rangle$, we must take a whole subset of MOs related to degenerate (in general) energy level ε_j :

$$|\varphi_j\rangle \rightarrow \{|\varphi_{j,\alpha}\rangle\}_{1 \leq \alpha \leq \nu[j]},$$

where $\nu[j]$ is a multiplicity of ε_j . Then

$$P_j = \sum_{\alpha=1}^{\nu[j]} |\varphi_{j,\alpha}\rangle \langle \varphi_{j,\alpha}|$$

and

$$\kappa_j = \text{Tr } \hat{K} P_j = \sum_{\alpha=1}^{\nu[j]} \langle \varphi_{j,\alpha} | \hat{K} | \varphi_{j,\alpha} \rangle.$$

With these replacements, Eqs. (5) and (6) remain unchanged, as well as the above considered selection rules do.

To conclude this section we present the results of computations on Eqs. (5) and (6) for the D_2 symmetry conformation of cyclohexane. This twist-boat structure is a paradigmatic example in conformation analysis and molecular chirality [14,15]. In Refs. [8,12] we even used $\kappa[\text{C}_6\text{H}_{12}]$ as a suitable unit for chirality measurements. We display in Fig. 1 the plane projection of the system (so some CH and CC bonds are superimposed); here and elsewhere the green discs (carbon atoms) and black discs (hydrogen atoms) have the diameter proportional to the corresponding atomic chirality index. From Fig. (1) we see that H atoms (50% of all atoms) contribute to a small extend (in fact almost 7 %). In most of the systems we studied here, such a contribution is even lesser, and we will suppress the hydrogen atoms in all subsequent chirality diagrams. It is worth mentioning that the chirality index is distributed unevenly over the carbon skeleton of cyclohexane: more preferable are two C atoms lying on the long C_2 rotation axis (see Fig. 1). Other examples (see below) support this rather general rule. In what follows we will use the mentioned cyclohexane units: $\kappa[\text{C}_6\text{H}_{12}] = 19.872$ atomic units.

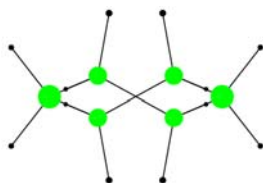


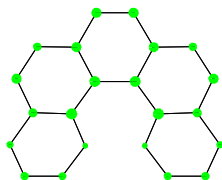
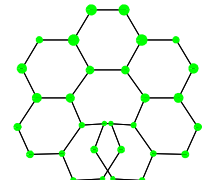
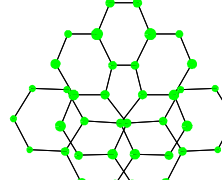
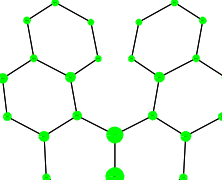
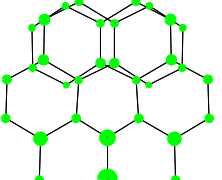
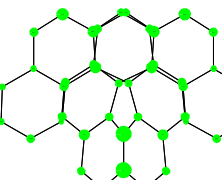
Figure 1. The chirality distribution over the cyclohexane molecule.

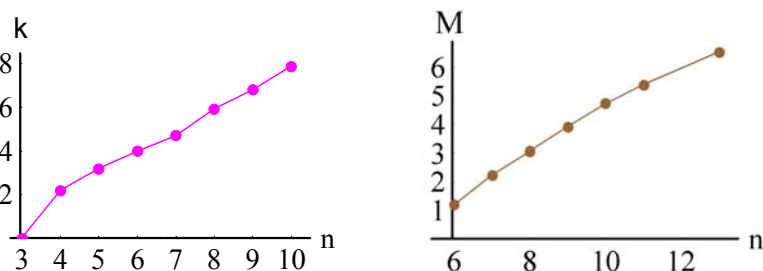
Helicenes

Helicenes belong to a very interesting class of axial chirality molecules. They have been investigated extensively in chemistry more than one hundred years [16]. The chirality quantification for helicenes was also studied [7,17,18]. Here we report the results of computing κ -index and chirality distribution $\{\kappa_A\}$ for the same systems (Table 2). We observe from the table that in the even members of $[n]$ helicenes (the last row in Table 1) the chirality is somewhat more localized than in the odd ones. In the even members the chiral (C_2) axis passes through a C-C bond whereas in the odd members it passes perpendicular to a C-C bond. Thus, the rule postulated in the above section evidently works in helicenes as well.

One more questionable point we would like to discuss concerns a size (or n) dependence of κ for helicenes. For convenience, we give in Fig. 2 relevant plots of κ and molar rotation $[M]$ (taken from [19]) against n .

Table 1. Chirality index κ and chirality distribution $\{\kappa_A\}$ in $[n]$ helicenes Table 1. Chirality index κ and chirality distribution $\{\kappa_A\}$ in $[n]$ helicenes

n	κ	$\{\kappa_A\}$	n	κ	$\{\kappa_A\}$	n	κ	$\{\kappa_A\}$
5	3.2		7	4.7		9	6.8	
6	4.0		8	5.9		10	7.9	

**Figure 2.** Size dependence of chirality (the left panel) and molar rotation $[M]$ taken from Ref. [19] (the right panel) for n [helicenes]. $[M]$ is scaled by factor 10000.

It is clear that like $[M]$, the new κ -index approximately behaves monotonically with increasing n . The similar behavior was described previously in Ref. [19]. However, somewhat another dependences were reported in Refs. [17,18] (occurrence of minimum near $n=8$ in Ref. [17] and minimum and maximum near $n=10$ in Ref. [18]). We cannot grasp these peculiarities by the usual geometric reasoning. As there are no other reported results for the same systems, this issue, raised in [7], remains unclear.

DNA minihelices

DNA minihelices are an inevitable simplification of native DNA if we are trying to understand the most important molecule of life [20] by quantum chemistry methods. Small self-complementary minihelices were studied in various theoretical aspects almost more than forty years [21]. At present, more sophisticated models of DNA examined at the DFT level can be provided [22,23], and here we will use the optimized geometry structures obtained in these works.

It is worth noting that within DNA problem the molecular chirality measures were first considered only quite recently in an extensive study of Pietropaolo and Parrinello [24]. Their work is based on the pseudoscalar chirality index introduced in [25,26] (this index is just criticized by Weinberg and Mislow [6]). Below we describe our results for DNA minihelices analyzed by the positive definite chirality measure.

We use the conventional notations, and following Refs. [22,23] we consider double-stranded $d(A)_3d(T)_3$ and $d(G)_3d(C)_3$ minihelices. The representative results are given in Tables 2 and 3. When computing individual single-stranded fragments (strands in the tables) we take the corresponding fro-

zen part of the whole duplex structure (using the same molecular geometry as in the whole system of interest). The excess, $\Delta\kappa$, is defined as the difference between the actual κ value for the whole system ('united' in Table 1) and that from the sum of κ for the frozen subsystems (strands 1 and 2 in our case). Turning to Table 2 we see that the B-form of the individual trinucleotide strands is certainly more chiral than the respective A-form. Furthermore, $d(G)_3d(C)_3$ is more chiral than $d(A)_3d(T)_3$ but only in the B-form, whereas the respective A-forms have practically the same chirality.

Notice that our index is fairly sensitive to small variations of structural molecular parameters. Nevertheless, the chirality difference between A- and B-form of the individual strands remains the same even for rather strong perturbations of the atomic coordinates. In a sense, thermal vibrations can be treated as such a perturbation. To be more specific, we give below the results of a simple simulation of structurally perturbed DNA minihelices. We introduced slight random distortions of the molecular geometry by adding a random displacement vector to every atomic coordinate (maximal variation was fixed to be 0.05 Å). Then usual computations were performed for several such perturbed systems (a number of trials was 5), and the usual averages (denoted by $\kappa[\text{pert}]$) were obtained. In particular, we found that in strand $d(A)_3$ $\kappa[\text{pert}]$ is equal to 3.11 and 3.80 for the perturbed A- and B-forms, respectively. In other words, in this case we have no principal differences, in comparing with the data of Table 2. The analogous are results for other individual strands. Qualitatively the situation in the double minihelices is also not in sharp contrast to that of the unperturbed systems. In the case of double minihelices Ia and IIa we obtained the $\kappa[\text{pert}]$ values 5.65 and 5.60, respectively, which are not significant different. Systems Ib and IIb are a little more different: the $\kappa[\text{pert}]$ values are 7.38 and 7.28, respectively. This is a smaller difference than in Table 2, but still sufficiently marked. Surely, the above consideration is only preliminary, and more refined techniques should be elaborated to judge about significant or not significant chirality differences in various types of problems.

We also see that $\Delta\kappa$ is rather small (few percents), especially in A- $d(A)_3d(T)_3$. Hence, inter-strand nonadditivity effects, which are mainly due to long-distance interactions, can be negligible in our chirality analysis.

Table 2. Chirality index κ and excess $\Delta\kappa$ for A- and B-forms of $d(A)_3d(T)_3$ and $d(G)_3d(C)_3$ minihelices.

	minihelix	κ [strand 1]	κ [strand 2]	κ [United]	$\Delta\kappa$
Ia	A- $d(A)_3d(T)_3$	3.22	2.90	5.69	-0.18
Ib	B- $d(A)_3d(T)_3$	3.81	3.80	7.43	-0.43
IIa	A- $d(G)_3d(C)_3$	2.94	3.14	5.69	-0.39
IIb	B- $d(G)_3d(C)_3$	3.92	3.65	7.26	-0.31

Table 3. Summary chirality indices (in %) $\kappa[C]$, $\kappa[N]$, $\kappa[O]$, $\kappa[P]$, and $\kappa[H]$ related to the corresponding atoms of individual frozen strands in A- and B-forms of the duplexes

Strand	$\kappa[C]$	$\kappa[N]$	$\kappa[O]$	$\kappa[P]$	$\kappa[H]$
A- $d(A)_3$	38	27	28	2	6
B- $d(A)_3$	50	18	24	2	6
A- $d(T)_3$	45	11	35	4	6
B- $d(T)_3$	54	8	32	2	5
A- $d(G)_3$	38	23	31	3	6
B- $d(G)_3$	50	16	26	2	5
A- $d(C)_3$	42	11	37	3	7
B- $d(C)_3$	54	6	31	2	6

Now we will try to understand one interesting point concerning the extent to which the chirality in DNA strands owes to the dissymmetric sugar-phosphate backbone, and what is the role of the nitrous bases. To this end we denote by SP the sugar phosphate backbone (consisting of 5-carbon deoxyribose sugars and phosphate groups), and define $\kappa[\text{SP}]$ as the sum of κ_A over all SP atoms. As a result,

we find that only slightly more than 50% of the total κ value is reproduced by such ‘base-free’ sugar-phosphate backbone subsystem. For instance, in B-d(A)₃ we obtain $\kappa[\text{SP}] / \kappa = 0.53$. This behavior of κ is not in the same line with the results of work [24]. In the latter the sugar-phosphate fragments (more exactly, only very short segments of polynucleotide strings) are considered when quantifying DNA chirality by the pseudoscalar index. The rest of the DNA molecule was ignored in [24]. However, the molecular chirality is a too complicated property for simple interpretation in terms of only local regions and related notions. That is why the examination of the whole system, not its small parts only, is desirable from the very beginning. The data of Table 3 where we display the summary contributions from all types of atoms (C, N, O, P, and H), are also in agreement with this viewpoint. In this table we see that for the minihelices the next-most important (after carbon atoms) are oxygen atoms. Even the phosphorus atoms give relatively small contribution to the overall chirality. The additional insight is provided by atomic distributions $\{\kappa_A\}$. We will exhibit only two relevant examples of the strands taken from B- d(A)₃d(T)₃ (see Fig. 3).

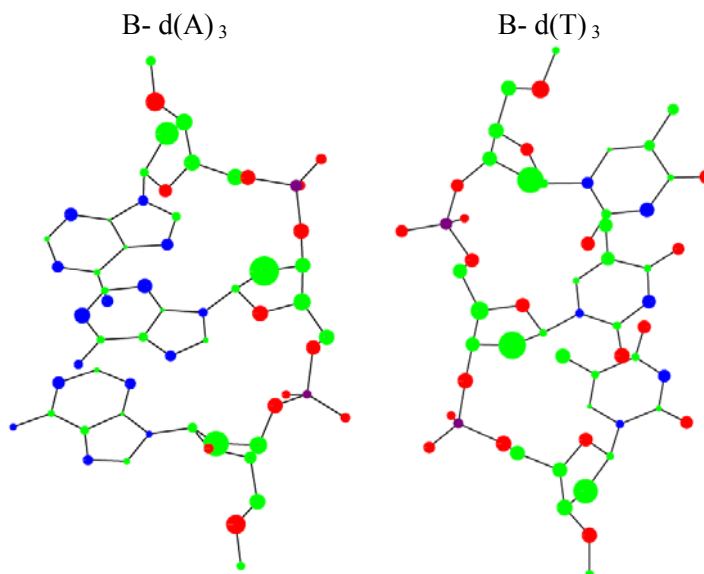


Figure 3. The atomic $\{\kappa_A\}$ distribution for the frozen B- d(A)₃ and B- d(T)₃ structures. The nitrogen atoms are highlighted in blue, oxygen atoms in red, and four-coordinate phosphorus atoms in magenta.

Conclusion

In the present paper we proposed the new chirality quantification scheme based on modifying previous works [7,10]. Essentially, we were able to preserve the differential-geometry background of the whole approach and produce here the positive definite chirality measure. With help of this it is simple to examine the electronic chirality in large systems such as DNA-like structures. Furthermore, the atomic decomposition of the overall chirality measure is defined, and a visual chirality portrait of molecule can be easily made. At least, It is also interesting to understand the chirality in simple discret-type model helices as done in Appendix.

In most of the examples considered here we observed a sufficiently delocalized picture of the distributed chirality. Specifically, a significant contribution of the nitrous bases in the DNA minihelices is obtained. This feature is not so unusual if we recall the approximate analysis of local atomic contributions to the optical rotation given recently in Refs. [27,28]. In the cited works it was shown that even “the chemical groups far from stereogenic centers can dominate the chiroptical effects” [27]. Indeed, there is a general effect of inducing optical activity in achiral molecules or achiral fragments which interact with dissymmetric molecular subunits. This effect was interpreted long ago for the polynucleotides in which the circular dichroism in the nitrous bases arises mainly from $\pi\pi^*$ - transitions [29]. It is desirable to continue the presented studies, and involve in future more sophisticated techniques. However, the main inference from the above results about a global chiral structure of helical networks seems reasonable and, we believe, will be stable with respect to the more extended techniques.

Acknowledgment

The authors are grateful to L. G. Gorb and T. A. Zubatiuk for giving us the optimized geometry structures of the DNA minihelices and for valuable discussions on the related problems. Furthermore, we thank the unknown referee for important points brought to our attention.

Appendix

Here we additionally discuss the peculiarities of the proposed chirality measure. First, we repeat the argumentation from Ref. [7] about the incompatibility of positivity and additivity requirements for chirality measure. The proof is almost trivial. Let the given chirality index χ be an additive measure. Then for two isolated species A and B we have $\chi(A+B) = \chi(A) + \chi(B)$. Now take B as a mirror image of A , and signify the latter by $A^\#$. From the above additivity requirement we have $\chi(A+A^\#) = \chi(A) + \chi(A^\#)$. But the united system $A+A^\#$ comprising of the isolated A and $A^\#$ is generally considered as achiral ('racemate') what means $\chi(A+A^\#) = 0$. Thus, $\chi(A) = -\chi(A^\#)$ for the additive χ , and this property satisfies by all existing pseudoscalar index. At the same time, the opposite identity $\kappa(A) = \kappa(A^\#)$ is valid for any positive chirality measure κ . Notice that pseudoscalar index from Ref. [25] remains in use (see, e. g., review [30]), despite the strong critique Weinberg and Mislow have given in Ref. [6].

This contradiction can be demonstrated for the model helix-like structures which we studied previously in Ref. [10] within the pseudoscalar approach. Now we present the extended study which can clarify the above analysis. Namely we will use a finite set of atoms lying in a discrete circular helix of the form:

$$x_j = \cos t_j, \quad y_j = \sin t_j, \quad z_j = a t_j,$$

where $t_j = 2\pi j / m$, and $j = 0, \dots, (m-1)\nu$. Here a is a helix pitch parameter; m is a number of atoms in each turn, and ν is a number of turns. For the specific calculations given in Table 4 we used $m = 6$ and $\nu = 5$ to produce a basic helix (structure I in the table). The next system II is the same I with an opposite twist (more exactly, opposite handedness). The identical helices with the same handedness are linked in [I,I] and in [I,II] two helices with opposite handedness are asymmetrically united. At last, in the racemic structure I+II, helices I and II are not linked. Notice that there exists a fine distinction between handedness and chirality ("All handed objects are chiral, but not all chiral objects are handed" [31]).



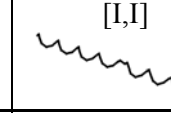
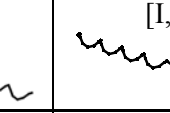

We computed the above described systems within the topological model [10] which employs a Hückel-type Hamiltonian h for Eq. (1). In Table 4 we can see all the expected differences in behavior of two kinds of the considered chirality measures. In particular, in the linked structure [I,II] the local chiralities are almost compensated, and both indices predict a slightly chiral structure. At the same time, for racemic mixture I+II, only the positive measure κ detects an occurrence of local chiral structures, but pseudoscalar measure χ and most physical and physicochemical observations do not. It is worth turning attention to equal values of $|\chi|$ and κ for the first three systems in Table 4. This fact is owing to a specific simplicity of discrete helices and their orbital properties. Of course, generally, $|\chi| \neq \kappa$, and significant differences between these measures occur too frequently.

The above results can be generalized to an arbitrary system $A+B+\dots+C$ of non-interacting subunits. If these subunits are randomly situated in a real space ("in general position"), then

$$\kappa[A+B+\dots+C] = \kappa[A] + \kappa[B] + \dots + \kappa[C].$$

Strictly speaking, this is not the additivity law, because the individual subunits can have different handednesses, and the above expression does not reflect this possibility. If cluster $A+B+\dots+C$ is achiral in toto (that is the cluster is not in general position), then automatically $\kappa = 0$.

Table 4. The pseudoscalar chirality measure χ and positive measure κ for various model helices.All quantities are given in units of κ -value for one helix turn (6 atoms).

					
χ	-7.667	7.667	-16.637	0.318	0.
κ	7.667	7.667	16.637	0.319	15.333

References

1. M. Petitjean, *Entropy* 5, 271 (2003).
2. A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography* (Consultans Bureau Ets. Inc., New York, 1961).
3. D. Avnir and H. Zabrodsky, P. G. Mezey, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P. v. R. Schleyer (Wiley, Chichester, 1998), vol. 4, p. 2890.
4. K. Mislow, *Top. Stereochem.* 22, 1 (1999).
5. G. Gilat, *J. Math. Chem.* 15: 197(1994).
6. N. Weinberg and K. Mislow, *Can. J. Chem.* 78, 41(2000); G. Millar, N. Weinberg, and K. Mislow, *Mol. Phys.* 103, 2769 (2005).
7. A. V. Luzanov and D. Nerukh, *J. Math. Chem.* 41, 417 (2007).
8. A V. Luzanov, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 2196 (2011).
9. R. Natarajan and S. C. Basak, *Current Computer-Aided Drug Design* 5, 13 (2009).
10. A. V. Luzanov and E. N. Babich, *Struct. Chem.* 3, 175 (1992); A. V. Luzanov and E. N. Babich, *Theochem.* 333, 279 (1995).
11. A. V. Luzanov, V. V. Ivanov, and R. M. Minyaev, *J. Struct. Chem.* 39, 261 (1998).
12. A. V. Luzanov, *Funct. Mater.* 22 , 355 (2015).
13. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963); <http://www.quantumwise.com/documents/manuals/ATK-2014/ReferenceManual/index.html/chap.atomicdata.html#sect3.atomicdata.huckel.hoffmann>.
14. V. I. Sokolov, *Introduction to theoretical stereochemistry* (Gordon and Breach, New York, 1991).
15. D. J. Nelson and C. N. Brammer, *J. Chem. Ed.* 88, 292 (2011).
16. M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.* 42, 968 (2013).
17. S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* 297, 15 (1998).
18. O. Katzenelson, J. Edelstein, and D. Avnir, *Tetrahedron Asymmetry* 11, 2695 (2000)].
19. H. Laarhoven and J. C. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* 125, 63 (1984).
20. M. D. Frank-Kamenetski, *Unraveling DNA. The most important molecule of life* (Addison-Wesley, New York, 1997).
21. A. Pullman, C. Zakrewska, and D. Perahia, *Int. J. Quantum Chem.* 16, 395 (1979); D. Perahia and A. Pullman, *Theor. Chim. Acta* 50, 351 (1979).
22. T. A. Zubatiuk, O. V. Shishkin, L. Gorb, D. M. Hovorun, and J. Leszczynski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 18155 (2013).
23. T. A. Zubatiuk, M. A. Kukuiev, A. S. Korolyova, L. Gorb, A. Nyporko, D. Hovorun, and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* 119 ,12741 (2015).
24. A. Pietropaolo and M. Parrinello, *Chirality* 23, 534 (2011).
25. M. A. Osipov, B. T. Pickup, and D. A. Dunmur, *Mol. Phys.* 84,1193(1995).
26. M. Solymosi, R. J. Low, M. Grayson, and M. P. Neal, *J. Chem. Phys.* 116, 9875 (2002).
27. R. K. Kondru, P. Wipf, and D. N. Beratan, *Science* 282, 2247 (1998); R. K. Kondru, P. Wipf, D. N. Beratan, G. K. Friestad, and A. B. Smith, *Org. Lett.* 2, 1509 (2000).
28. P. Mukhopadhyay, P. Wipf, and D. N. Beratan, *Acc. Chem. Res.* 42, 809 (2009).
29. W. C. Johnson, I. Tinoco, *Biopolymers* 7, 727(1969).
30. A. Pietropaolo, in: *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Where Chemistry Meets Life*, ed. B. Pignataro. (Wiley-VCH , Weinheim, 2010), p. 293-311.
31. R.B. King, *Ann N Y Acad Sci.* 988, 158 (2003).

Поступила до редакції 1 вересня 2016 р.

А.В. Лузанов, М.А. Кукуев. Дефинитная мера хиральности из электронного кручения: применение к спиральным молекулам.

Модифицирован предложенный ранее псевдоскалярный индекс хиральности, основанный на кручении электронных траекторий, и предложена положительно определенная мера хиральности. Подход применен к гелиценам и двойным миниспиральям ДНК. В дополнение, электронный индекс разбивается на атомные вклады, что позволяет дать наглядное графическое представление молекулярной хиральности. Представлено несколько модельных примеров дискретных спиральных структур. Они дают понимание нетривиального различия в описании молекулярной хиральности с помощью псевдоскалярного инварианта кручения и с помощью положительных орбитальных кручений, предложенных в данной статье.

Ключевые слова: молекулярная хиральность, оператор хиральности, представление ЛКАО, гелицены, миниспирали ДНК.

А.В. Лузанов, М.А. Кукуев. Дефинітна міра хіральності з електронного скруту: застосування до спіральних молекул.

Модифіковано раніше введений псевдоскалярний індекс хіральності, що був заснований на скруті електронних траєкторій, та запропоновано позитивно визначену міру хіральності. Підхід застосовано до геліценів та подвійних мініспіралей ДНК. Додатково електронний індекс розкладається на атомні внески, що дозволяє наочне графічне представлення молекулярної хіральності. Розглянуто декілька модельних прикладів дискретних спіральних структур. Вони допускають тлумачення нетривіальної різниці в описуванні молекулярної хіральності за допомогою псевдоскалярного інваріанта скруту та за допомогою позитивних орбітальних скрутів, що запропоновані в даній роботі.

Ключові слова: молекулярна хіральність, оператор хіральності, представлення ЛКАО, геліцени, мініспіралі ДНК.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 27 (50), 2016

УДК 544.77.022.532+004.942

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION STUDY OF CETYLPYRIDINIUM CHLORIDE AND CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE MICELLES**V.S. Farafonov, A.V. Lebed**

Properties of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles were investigated by means of molecular dynamics simulation. The depth of water penetration into hydrocarbon micelle cores was inspected. The distribution and binding of counter-ions around micelles were examined. The all-atom potential models for surfactants studied were developed.

Keywords: cetylpyridinium chloride, cetyltrimethylammonium bromide, all-atom model, radius of gyration, hydration, degree of counter-ion binding, molecular dynamics simulation.

Introduction

Alkylpyridinium surface active substances are extensively used in medicine as a component of drugs and hygienic agents. Usually they act as antiseptics, but in recent studies they were shown to enhance drug transport through skin [1] and to be able to deliver drugs to the central nervous system [2]. On the other hand, they are commonly employed as cationic surfactants in the experimental work in the field of colloid chemistry. These applications require deeper understanding of the properties of the systems containing alkylpyridinium salts. In this study we employ the method of molecular dynamics (MD), which would give an insight into the properties of these systems on the molecular level.

However, there are only few publications reporting MD studies of alkylpyridinium salts [3–5], in contrast to alkyl sulfate or alkylammonium surfactants. Moreover, among these publication there is only a single work devoted to a micellar solution [5]. To fill this gap we choose to employ the molecular dynamics method to investigate the properties of micelle of cetylpyridinium chloride (CPC) as the most important and widely used representative of this class of surfactants. Also we compare our findings with the properties of micelle of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as an example of alkylammonium surfactants with the same length of hydrophobic tail.

Because the number of tested potential models of CPC or CTAB available in the literature appeared to be limited, we develop, as a preliminary step, a new consistent set of potential models for the surfactants. These models could be used in future simulations of systems containing CPC or CTAB.

Potential models

The correctness of the results of MD simulations is mainly determined by the accuracy of the employed potential models. The models are generally divided in two groups, the all-atom models where each atom of the substance molecule is explicitly represented, and the united-atom models where hydrogen atoms are merged with neighbor weight atoms. The latter models allow saving a large amount of computational time and, at the same time, can well reproduce experimental properties provided proper parameterization is made.

We start with the analysis of the models available in literature. In [3,4] all-atom models were used, and in [5] a united-atom model was employed. This united-atom model was tested in order to reproduce the micelle properties; it was shown to perform well and be compatible with other models built within the framework of the GROMOS force field. A drawback of united-atom models is, however, that converting CH_n groups to a single interaction sites completely removes the electrostatic contribution of the surfactant hydrocarbon chain to the interactions with other molecules. This could become a problem when interaction between surfactant and other molecule is of interest (e.g. in studies of adsorption or solubilization of a substance on a micelle). In such cases omitting large fraction of surfactant–substance electrostatic interaction could violate interactions balance and distort the results of the simulation. This argument limits applicability of the united-atom models.

On the other hand, all-atom models in the abovementioned studies have not been tested in micellar configurations. Moreover, they either used uncommon force field (CLAY FF) [3], or were developed with significant deviations from the parameterization methodology of used force field (namely, in the

atomic charges derivation stage) [4]. These drawbacks hinder compatibility with other potential models of other molecules. For these two reasons we did not use these all-atom models in our present study.

The number of MD simulation studies of cetyltrimethylammonium halogenides micellar solutions is also short [6–8], and in most of them united-atom models are used.

Therefore we have chosen to develop and test novel all-atom models for CPC and CTAB, which would reproduce micelle properties and, at the same time, would be versatile enough to be suitable for simulations together with other molecules. We chose OPLS-AA as the one of the most widely used and validated force fields [9]. At the same time, it was shown that original OPLS-AA parameters poorly reproduce properties of long hydrocarbons at room temperature. It is because the molecules become artificially ordered, which results in overestimated density and melting point. Naturally, this defect also distorts the properties of micelles consisting of the surfactants with long hydrocarbon tails. In an attempt to fix this defect some parameters were reconsidered in literature [10,11]. We employed the modification by Murzyn et al. [11], which provides updated C–C–C and H–C–C–H dihedral angle parameters. This improvement brings calculated properties of long alkanes close to the experimental values.

The next step is the derivation of atomic point charges. In accordance with the OPLS-AA fragment approach, the whole cetylpyridinium ion was divided into two fragments carrying integer charges: the neutral tetradecane, and the positively charged ethylpyridinium cation. Atomic charges of the tetradecane fragment were set equal to the force field charges of alkane C and H atoms. This is physically correct because of a fast fading of the $-I$ effect of the pyridinium ring. However, OPLS-AA does not include atomic charges of either ethylpyridinium ion or protonated pyridine; therefore it became necessary to compute these charges. We employed the algorithm, which was recommended by OPLS-AA parameterization methodology. The first step was to perform the quantum chemical computation of the distribution of electrostatic potential around the ethylpyridinium ion on the RHF level of theory using the 6-31G(d) basis set. Then this distribution was fitted by point charges centered on each atom of the ion using CHELPG algorithm. Importantly, these steps should be repeated for several molecule orientations in order to obtain reliable values. We employed the RED server, which was specifically developed for this task to automate the process [12]. Finally, both fragments were merged and the charge on the C atom second from the N atom was slightly adjusted to make the charge of the whole cetylpyridinium ion equal to +1.

The final atomic charges as well as assigned atom types from OPLS-AA force field are represented on Fig. 1, positively charged atoms are colored red, negatively charged ones are colored blue. For other atoms the standard force field parameters are used.

In contrast, the potential model of cetyltrimethylammonium cation did not require additional parameterization because all the parameters including atomic charges were found in the force field. The model is also shown on Fig. 1.

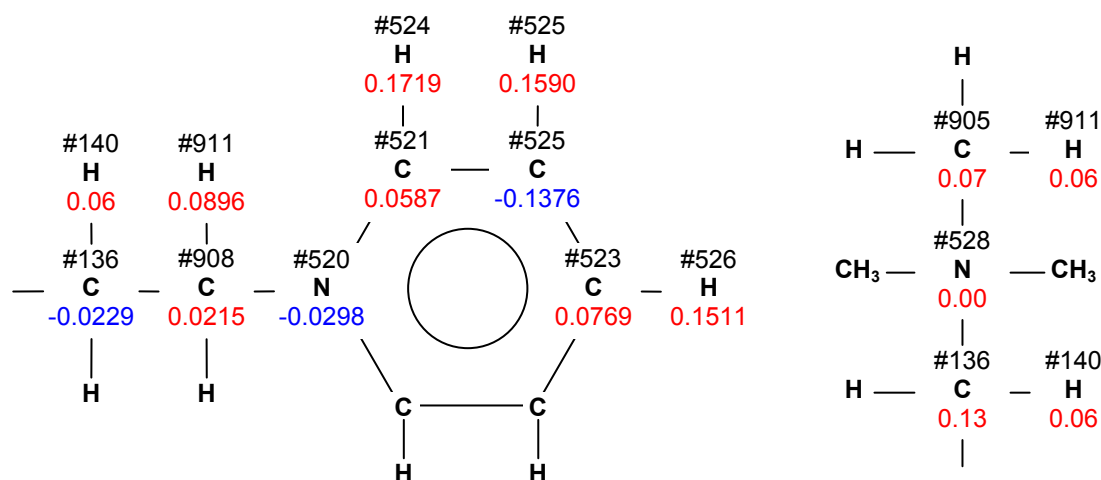


Figure 1. Atomic charges and types used in potential models of cetylpyridinium and cetyltrimethylammonium cations. Only parts with non-standard parameters are shown.

For chloride and bromide the standard OPLS-AA parameters were employed. The water model chosen was SPC.

Simulation methodology

All simulations were carried using GROMACS 5 [13] software package. The following parameters were used: standard conditions, maintained using Berendsen couplings with the thermostat time constant of 1 ps and the barostat time constant of 1.5 ps, the time step of 2 fs, the 3D periodic boundary conditions, PME electrostatics, the cut-off length for van der Waals interactions of 1 nm. All bonds were constrained with the LINCS algorithm.

A 20 ns simulation was performed for CPC and CTAB. The initial structure for all cases was a nearly square bilayer consisting of 80 monomers together with their counter-ions. Starting with a pre-assembled compact structure is a common approach [5–8] that simultaneously allows testing the quality of the model, and requires much less computational time in comparison with the starting configuration with monomers uniformly distributed in solution. The bilayer was solvated in a cubic cell of water with the size 9.7 nm that contained about 30000 water molecules (Fig. 2A). The monomer count of 80 falls in the range of experimental aggregation numbers of both studied surfactants [14,15] therefore it is correct to study micelles of this size. Further, using equal monomer count for both micelles allows to investigate the net effect of head groups and counter-ions on the micelle properties. The obtained micelles are shown on Fig. 2BC.

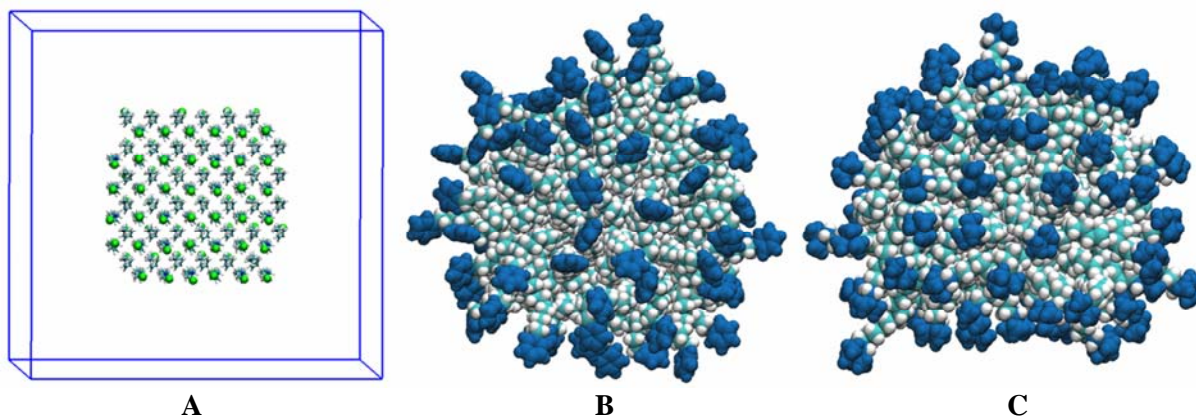


Figure 2. A: Initial configuration for CPC micellization. Cl^- ions are shown as green orbs; B: Final CPC micelle; C: Final CTAB micelle. Head groups are colored blue.

Results and discussion

First, size of obtained micelles was compared. The common measure of the size of the micelles, proteins as well as other macromolecules and supramolecular aggregates is the radius of gyration R_g . Because the surfactants studied have head groups of different sizes we also calculated R_g taking into account only cetyl radical atoms (i.e. only the micelle hydrocarbon core). The results are shown on Fig. 3. It could be seen that the size of the CPC micelle is larger than that of the CTAB one; the difference is caused by the head groups, while the hydrocarbon cores of all micelles have the same size. The size reached the equilibrium value and fluctuates around it, except of the short-time deformation that occurred at 11–14 ns. The average values of R_g are 1.95 nm for the CPC micelle, and 1.88 nm for the CTAB one. For both hydrocarbon cores R_g equals 1.72 nm. We can estimate geometrical radii using the ratio between geometrical and gyration radii of homogeneous sphere: $R_g / R = \sqrt{3/5}$. This gives approximate R values of 2.52 nm for CPC, 2.43 nm for CTAB, and 2.22 nm for hydrocarbon cores. Direct comparison with experiment is hindered because of polymorphism and aggregation number variability of micelles of these surfactants.

Next we examined the depth of water penetration into micelles. To estimate it we plotted radial distribution functions (RDF's) $g(r)$ for distances between water atoms and micelle center of mass (COM). For comparison RDF's micelle COM–N were plotted. Hereafter only last 10 ns of trajectories were used for computations. The plots are shown on Fig. 4A. It could be seen that RDF's are similar for

both surfactants that indicates smallness of impact of the head group on these properties in the studied case. Nitrogen atoms of the head groups of both surfactants are usually located at 1.7–2.8 nm from the micelle COM with the maximal probability at 2.2 nm. The density of water decreases by 2 times at roughly the same distance (2.1 nm) as compared to the bulk solution. This indicates that the layers of head groups and adjacent methylene groups of both micelles are strongly hydrated. Micelles become almost dry at 1.3 nm ($g(r)$ is 1% of the bulk value) and completely dry at 1 nm. This observation agrees well with the results of experimental measurements.

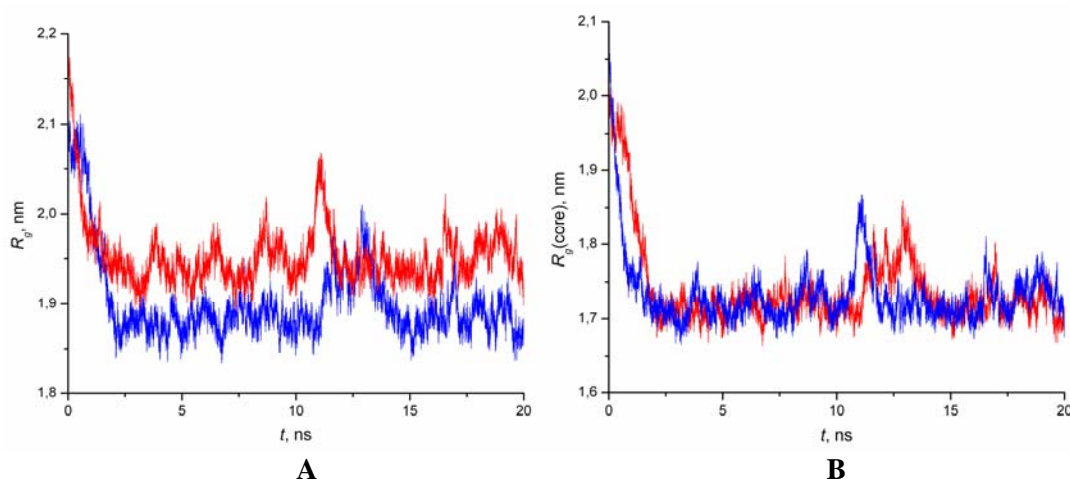


Figure 3. Radii of gyration R_g of whole CPC and CTAB micelles (A) and of their hydrocarbon cores (B). Red curves are for CPC, blue curves are for CTAB.

Further the distribution of counter-ions around micelles was inspected. We evaluated the radial distribution functions for distances between nitrogen atoms of surfactants and counter-ions, the results are shown on Fig. 4B. The distributions have the same general character, and consists of a well-defined high peak at 0.47 nm followed by a lower and smoother peak (CPC) or a short plateau (CTAB).

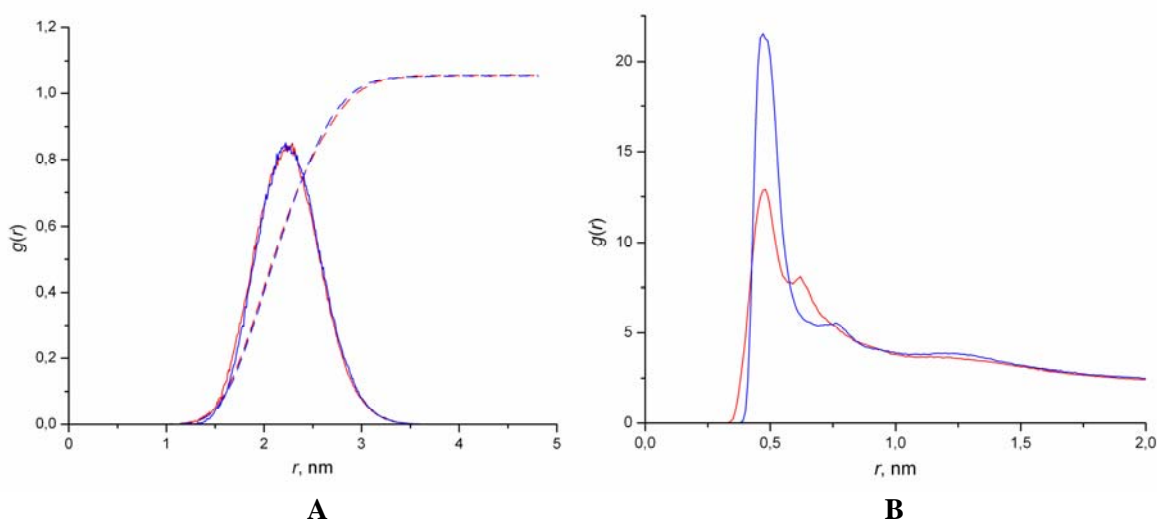


Figure 4. Radial distribution functions micelle COM–N and micelle COM–water (A), N–Cl⁻ and N–Br⁻ (B). Red curves are for CPC, blue curves are for CTAB.

Finally, the degree of counter-ion binding β was calculated. Unfortunately, there is no strict criterion defining the position of the border between the ions considered as bound and those considered as free. Moreover, this position seemingly depends on the experimental technique employed because several β values are usually reported for the same surfactant. Therefore we estimated a range of possible β values by taking two limiting positions of the border. We took the end of the first peak on the RDF as the lower bound (0.58 nm for CPC and 0.7 nm for CTAB) and, somewhat arbitrary, 0.9 nm as

the upper bound. The fraction of the counter-ions located closer to the head groups than the lower (upper) bound was taken as the lower (upper) estimation of β , correspondingly. The ranges obtained are presented in Table 1 together with results of experimental measurements [16–19].

Table 1. Calculated and experimental values of degree of counter-ion binding of CPC and CTAB.

Surfactant	MD	Experiment
CPC	37–65%	45–67%
CTAB	59–69%	74–84%

It could be seen that the CPC model represents counter-ion binding well, while the CTAB model underestimates it by 5–15%, that is 6–19% of the average experimental value.

Conclusions

MD simulation of micelles of common cationic surfactants cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide with equal aggregation numbers was performed. The properties were found to be very similar despite of difference of the head groups. Both micelles have dry hydrocarbon cores with radius 1.0–1.3 nm, which agrees with available indirect experimental data. The developed surfactant models represent the experimental values of degree of counter-ion binding with good accuracy, which proves that the ion–surfactant and ion–water interactions balance is maintained. The models could be used in all-atom simulations studying the behavior of substances dissolved in micellar solutions or interactions of biomolecules with surfactant micelles within the framework of the OPLS-AA force field.

References

1. Karande P., Mitragotri S. High throughput screening of transdermal formulations. // *Pharm. Res.* 2002. Vol.19. P.655–660.
2. Lawrence M. J. Surfactant systems: their use in drug delivery. // *Chem. Soc. Rev.* 1994. Vol.23. P.417–424.
3. Schampera B., Solc R., Woche S.K., Mikutta R., Dultz S., Guggenberger G., Tunega D. Surface structure of organoclays as examined by X-ray photoelectron spectroscopy and molecular dynamics simulations. // *Clay Minerals.* 2015. Vol.50. P. 353–367.
4. Meleshyn A., Bunnenberg C. Interlayer expansion and mechanisms of anion sorption of Na-montmorillonite modified by cetylpyridinium chloride: a Monte Carlo study. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol.110. P.2271–2277.
5. Verma R., Mishra A., Mitchell-koch K. R. Molecular modeling of cetylpyridinium bromide, a cationic surfactant, in solutions and micelle. // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. Vol.11. P.5415–5425.
6. Cata G.F., Rojas H.C., Gramatges A.P., Zicovich-Wilson C.M., Alvarez L.J., Searle C. Initial structure of cetyltrimethylammonium bromide micelles in aqueous solution from molecular dynamics simulations. // *Soft Matter.* 2011. Vol.7. P.8508–8515.
7. Jingfei C., Jingcheng H. Molecular dynamics simulation of cetyltrimethylammonium bromide and sodium octyl sulfate mixtures: aggregate shape and local surfactant distribution. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol.15. P.5563–5571.
8. Fuglestad B., Gupta K., Wand A.J., Sharp K.A. Characterization of cetyltrimethylammonium bromide/hexanol reverse micelles by experimentally benchmarked molecular dynamics simulations. // *Langmuir.* 2016. Vol.32, No.7. P.1674–1684.
9. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol.118., No.15. P.11225–11236.
10. Siu S.W.I., Pluhackova K., Böckmann R.A. J. Optimization of the OPLS-AA force field for long hydrocarbons. // *Chem. Theory Comput.* 2012. Vol.8., No.4. P.1459–1470.
11. Murzyn K., Bratek M., Pasenkiewicz-Gierula M. Refined OPLS all-atom force field parameters for n-pentadecane, methyl acetate, and dimethyl phosphate. // *J. Phys. Chem. B.* 2013. Vol.117, No.51. P.16388–16396.

12. 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. // Nucl. Acids Res. (Web server issue). 2011. Vol.39. P.511–517.
13. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Pall S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E.. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. // SoftwareX. 2015. Vol.1–2. P.19–25.
14. Anachkov S.E., Danov K.D., Basheva E.S. et al. Determination of the aggregation number and charge of ionic surfactant micelles from the stepwise thinning of foam films // Adv. Colloid Interface Sci. 2012. Vol.183–184. P.55–67.
15. Pisárčik M., Devínsky A., Pupák M. Determination of micelle aggregation numbers of alkyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate surfactants using time-resolved fluorescence quenching. // Open Chem. 2015. Vol.13. P.922–931.
16. Koya P.A., Ahmad T., Ismail W.K. Conductometric studies on micellization of cationic surfactants in the presence of glycine. // J. Solution Chem. 2015. Vol.44. P.100–111.
17. Rafati A.A., Gharibi H., Iloukhani H. Micellization of cetylpyridinium chloride using conductometric technique. // Phys. Chem. Liq. 2001. Vol.39. P.521–532.
18. Di Michele A., Brinchi L., Di Profio P., Germani R., Savelli G., Onori G. Head group size, temperature and counterion specificity on cationic micelles. // J. Colloid Interface Sci. 2011. Vol.358, No.1. P.160–166.
19. Ribeiro A.C.F., Lobo V.M.M., Valente A.J.M., Azevedo E.F.G., Miguel M. da G., Burrows H.D. Transport properties of alkyltrimethylammonium bromide surfactants in aqueous solutions. // Colloid Polym. Sci. 2004. Vol.283. P.277–283.

Поступила до редакції 6 жовтня 2016 р.

В.С. Фарафонов, А.В. Лебедь. Изучение мицелл цетилпиридиний хлорида и цетилтриметиламмоний бромида методом молекулярно-динамического моделирования.

Определены свойства мицелл поверхностно-активных веществ цетилпиридиний хлорида и цетилтриметиламмоний бромида с помощью молекулярно-динамического моделирования. Оценена глубина проникновения воды в углеводородные ядра мицелл. Рассмотрены распределение и связывание противоионов вокруг мицелл. Разработаны полноатомные модели для изученных веществ.

Ключевые слова: цетилпиридиний хлорид, цетилтриметиламмоний бромид, полноатомная модель, радиус инерции, гидратация, степень связывания, молекулярно-динамическое моделирование.

В.С. Фарафонов, О.В. Лебідь. Вивчення міцел цетилпіридиній хлориду та цетилтриметиламоній броміду методом молекулярно-динамічного моделювання.

Визначені властивості міцел поверхнево-активних речовин цетилпіридиній хлориду та цетилтриметиламоній броміду за допомогою молекулярно-динамічного моделювання. Оцінена глибина проникнення води у вуглеводневі ядра міцел. Розглянуті розподіл та зв'язування протийонів навколо міцел. Розроблені повноатомні моделі для вивчених речовин.

Ключові слова: цетилпіридиній хлорид, цетилтриметиламоній бромід, повноатомна модель, радіус інерції, гідратація, ступінь зв'язування, молекулярно-динамічне моделювання.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 27 (50), 2016

УДК 541.135

О ВОЗМОЖНОСТИ И НАДЕЖНОСТИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ИОННЫХ ПРОВОДИМОСТЕЙ И КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ 1-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С УЧАСТИЕМ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ**Е.В. Головизнина, О.Н. Калугин**

Предложен метод определения предельных ионных проводимостей и констант комплексообразования в растворах 1-1 электролитов в неводных растворителях с участием нейтральных лигандов. Метод основан на проведении двух кондуктометрических экспериментов, без и с добавлением лиганда, с последующей обработкой полученных кондуктометрических данных. Метод успешно апробирован на примере системы LiClO_4 -криптан- $[\text{2.2.1}]$ в ацетонитриле при 25 °С. Выполнено моделирование влияния случайного шума в первичных экспериментальных данных на погрешность определения параметров модели. Установлено, что при уровне случайных погрешностей в первичных кондуктометрических данных ниже 0.5%, предельная молярная проводимость простого катиона может быть найдена с точностью до 0.1 $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$, а константа комплексообразования — с точностью до 0.03 лог. ед.

Ключевые слова: электропроводность, предельная ионная проводимость, константа комплексообразования, катион лития, криптанды, ацетонитрил.

Введение

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы и другие химические источники тока широко используются для хранения электрической энергии. Электропроводность электролитного раствора является важнейшей эксплуатационной характеристикой любого электрохимического устройства [1,2]. В растворах электролитов транспорт ионов определяется двумя факторами: ионной ассоциацией (диссоциацией) электролита и, как следствие, концентрацией носителей тока, а также подвижностью ионов в растворе. В свою очередь, диссоциация электролита определяется главным образом диэлектрической проницаемостью растворителя, а подвижность ионов – его вязкостью. Для достижения оптимального соотношения между соответствующими характеристиками растворителя на практике как правило используют бинарные смеси молекулярных жидкостей, одна из которых обладает высокой диэлектрической проницаемостью, другая – низкой вязкостью. Большое разнообразие смешанных растворителей, используемых в практической электрохимии, определяет актуальность надежного определения и прогнозирования констант ионной ассоциации и предельных ионных проводимостей ионов для литиевых солей в неводных средах.

Особый интерес к ионной проводимости катиона лития или его числу переноса в растворе продиктован еще и тем, что в случае литий-ионных аккумуляторов именно доля тока, переносимая катионами лития, во многом определяет их эффективность [1,2]. Определение чисел переноса и, как результат, ионной проводимости можно осуществить при помощи ряда прямых и непрямых методов [3]. Среди классических прямых методов следует выделить метод Гитторфа и метод движущейся границы [4]. Первый основан на определении изменения концентрации электролита вблизи катода и анода после электролиза, второй – на наблюдении смещения границы между двумя растворами электролитов, которые имеют один общий ион, под действием электрического поля. К сожалению, использование данных методов ограничено из-за их трудоемкости, необходимости наличия специального оборудования и, более того, невозможно в случае смешанных растворителей. Непрямые методы включают использование правила Вальдена-Писаржевского [5,6] и некоторых дополнительных допущений о равенстве ионных проводимостей ряда больших органических ионов [7]. Тем не менее, в литературе встречается мнение, что правило Вальдена-Писаржевского «дает ложное представление о том, что после умножения проводимости на вязкость можно не рассматривать влияние вязкости как таковой» [8]. В то же время, допущения о равенности ионных проводимостей некоторых больших органических ионов являются крайне приближенными и не имеют физического подтверждения [5]. Это ведет

к необходимости разработки простого надежного метода для определения ионных проводимостей (чисел переноса) для 1-1 электролитов в неводных растворителях, в том числе смешанных.

Другой проблемой, возникающей при разработке и оптимизации литий-ионных аккумуляторов, является неполная диссоциация электролита в растворителях с недостаточно высоким значением диэлектрической проницаемости [2]. Для повышения растворимости и электропроводности перспективным считается метод введения в раствор добавок макроциклических нейтральных лигандов – краун-эфиров и криптандов [9]. Благодаря наличию сферической полости, способной включать катионы соответствующего размера и практически полностью экранировать их от взаимодействия с растворителем и противоионом, данные соединения способствуют повышенной растворимости электролитов и уменьшению их самоассоциации. С этой точки зрения актуальным является надежное определение констант комплексообразования катионов щелочных металлов, в первую очередь катиона лития, с макроциклическими лигандами. Следует при этом заметить, что для исследования такого рода равновесий комплексообразования использование спектрофотометрии крайне затруднено, а применение потенциометрии является достаточно ограниченным.

Целью настоящей работы была разработка метода надежного определения констант комплексообразования и предельных ионных проводимостей в тройных системах 1-1 электролит – нейтральный лиганд – неводный растворитель исключительно по кондуктометрическим данным с использованием хемотриметрического подхода. В качестве экспериментальных данных были выбраны результаты кондуктометрического исследования перхлората лития в ацетонитриле в присутствии макроциклического лиганда - криптанда [2.2.1] [10,11]. Структура лиганда приведена на рисунке 1.

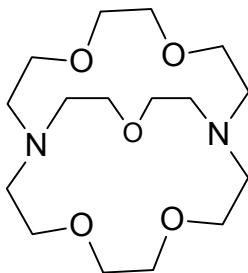


Рисунок 1. Структура криптанда [2.2.1]

Обоснование методики кондуктометрического определения константы комплексообразования и предельной ионной проводимости

Как известно, молярная электропроводность электролитного раствора определяется равновесными концентрациями всех сортов ионов и их молярными ионными проводимостями

$$\Lambda = \frac{1}{c} \sum_i c_i \lambda_i |z_i|, \quad (1)$$

где c , c_i - общая (стехиометрическая) концентрация электролита и равновесная концентрация ионов i -го сорта с зарядом z_i , соответственно, λ_i - молярная электропроводность i -го сорта ионов.

Молярную проводимость ионов можно выразить через предельную молярную проводимость $\lambda_{0,i}$ и концентрационно-зависимую часть $\Delta\lambda(c)$

$$\lambda_i = \lambda_{0,i} + \Delta\lambda_i(c). \quad (2)$$

С учетом выражений (1) и (2) для молярной электропроводности раствора 1-1 электролита можно записать

$$\Lambda = \frac{1}{c} (c_+ \lambda_+ + c_- \lambda_-) = \frac{1}{c} (c_+ (\lambda_{0,+} + \Delta\lambda_+(c_+)) + c_- (\lambda_{0,-} + \Delta\lambda_+(c_-))), \quad (3)$$

где концентрационно-зависимая часть становится одинаковой для катиона и аниона в случае равенства их равновесных концентраций $c_+ = c_- = c_{\pm}$:

$$\Lambda = \frac{1}{c} \left(c_{\pm} (\lambda_{0,+} + \lambda_{0,-} + 2\Delta\lambda(c_{\pm})) \right) = \frac{c_{\pm}}{c} (\Lambda_0 + 2\Delta\lambda(c_{\pm})). \quad (4)$$

Равенство равновесных концентраций катионов и анионов для симметричных электролитов (в том числе 1-1 электролитов) принципиально не позволяет определять предельные молярные проводимости отдельных ионов из кондуктометрического эксперимента.

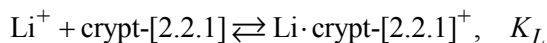
Рассмотрим далее ситуацию, когда в раствор 1-1 электролита добавлен нейтральный лиганд, образующий комплексы с катионом в соответствии с равновесием



В результате реакции (I) изменяется концентрация катионов и появляются новая частица KtL^+ , проводимость которой отличается от таковой для простого катиона. Соответственно, исследование электропроводности тройной системы электролит - лиганд - неводный растворитель при разных концентрациях как электролита, так и лиганда, открывает путь для одновременного определения как константы комплексообразования равновесия (I), так и предельных проводимостей простого (Kt^+) и комплексного (KtL^+) катионов. При необходимости, такой подход позволяет легко учесть и возможность ионной ассоциации исходного электролита в соответствии с равновесием



В настоящей работе на примере реакции



в ацетонитриле доказана возможность надежного определения предельной ионной проводимости катиона лития и константы комплексообразования с учетом а) коэффициентов активности заряженных частиц в растворе и б) межйонной ассоциации между катионом и анионом исходной соли с использованием соответствующих кондуктометрических данных [10- 11].

В основе предложенного метода лежит метод минимизации суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{k=1}^n \left(\Lambda_k^{exp} - \Lambda_k^{theor}(A) \right)^2 \Rightarrow \min \quad (5)$$

экспериментальных значений электропроводности Λ_k^{exp} системы 1-1 электролит – лиганд – растворитель от теоретически рассчитанных

$$\Lambda^{theor}(A) = \frac{1}{c^{st}} \sum_{i=1}^n |z_i| c_i \lambda_i(I, A) \quad (6)$$

для каждой k -той экспериментальной точки по заданному набору параметров $A = \{ \lambda_1^0 \dots \lambda_2^0 \dots \lambda_s^0, R \}$ теоретической модели зависимости электропроводности от концентрации соли и лиганда. Здесь z_i , c_i , λ_i , λ_i^0 - заряд, молярная концентрация, молярная проводимость и предельная молярная проводимость i -го сорта иона из общей совокупности s заряженных частиц, I - ионная сила раствора, R – параметр наибольшего сближения.

Среди существующих теоретических уравнений для описания концентрационной зависимости электропроводности сложных электролитов предпочтение было отдано уравнению Ли-Уитона [12, 13], позволяющему достаточно корректно учесть два важнейших явления в электролитных растворах - ионную ассоциацию с образованием новых, в том числе и заряженных, частиц в растворе и короткодействующие ион-молекулярные взаимодействия - ионную сольватацию.

С учетом равновесий (I, II) набор искоемых параметров включает в себя предельные молярные проводимости катиона металла, аниона, комплексного катиона, константы ассоциации и комплексообразования, а также параметр наибольшего сближения ионов. В то же время, предельная молярная проводимость аниона может быть выражена согласно (7)

$$\lambda_0(\text{An}^-) = \Lambda_0(\text{KtAn}) - \lambda_0(\text{Kt}^+) \quad (7)$$

и заменена в наборе искомых параметров предельной молярной проводимостью электролита:

$$A = \left\{ \Lambda_0(\text{KtAn}), \lambda_0(\text{KtL}^+), \lambda_0(\text{Kt}^+), \lg K_A, \lg K_L, R \right\} \quad (8)$$

Очевидно, что одновременное определение шести искомых параметров с использованием методов многомерной нелинейной оптимизации является весьма проблематичным. Редуцирование набора искомых параметров становится возможным при наличии дополнительного эксперимента по определению молярной электропроводности системы электролит-растворитель без лиганда. Параметры, полученные с его помощью, а именно предельная молярная проводимость самого электролита $\Lambda_0(\text{KtAn})$, константа ионной ассоциации K_A и параметр наибольшего сближения ионов R , могут быть использованы для обработки кондуктометрических данных тройной системы. В этом случае, набор искомых параметров приобретает вид

$$A = \left\{ \lambda_0(\text{KtL}^+), \lambda_0(\text{Kt}^+), \lg K_L \right\} \quad (9)$$

Таким образом, предлагаемый метод включает четыре последовательные стадии. Первая – проведение кондуктометрического эксперимента для бинарной системы 1-1 электролит – растворитель. Вторая – обработка кондуктометрических данных, полученных на первой стадии, для получения предельной молярной проводимости электролита Λ_0 , константы ионной ассоциации электролита K_A (в соответствии с равновесием (II)) и параметра наибольшего сближения ионов R . Третья – проведение кондуктометрического эксперимента для тройной системы 1-1 электролит – лиганд – растворитель с разным набором концентраций как электролита, так и лиганда. Четвертая - обработка кондуктометрических данных, полученных на предыдущей стадии, с целью получения предельной молярной проводимости катиона металла $\lambda_0(\text{Kt}^+)$, комплексного катиона $\lambda_0(\text{KtL}^+)$ и константы комплексообразования K_L согласно равновесию I.

Результаты и обсуждение

Апробация предложенной методики выполнена на примере системы LiClO_4 - криптант-[2.2.1] в ацетонитриле при 25°C путем обработки соответствующих кондуктометрических данных [10, 11].

В настоящей работе минимизацию суммы квадратов отклонений Q проводили с использованием метода деформируемого многогранника [14] по программе **CROWN**, которая является модифицированной нами версией программы **LWEXT** (авторы Калугин и Платухин). Математические основы применения последней описаны в [15-17].

В таблице 1 приведены результаты обработки кондуктометрических данных для бинарной системы, в таблице 2 – для тройной.

Таблица 1. Результаты обработки кондуктометрических данных для системы LiClO_4 - ацетонитрил при температуре 25°C , полученные с использованием разработанного метода по экспериментальным данным [10]. Величины $\Lambda_0(\text{LiClO}_4)$, σ (дисперсия аппроксимации) даны в $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$, R – нм.

$\Lambda_0(\text{LiClO}_4)$	$\lg K_A$	R	σ
173.30 ± 0.03	1.263 ± 0.003	0.71 ± 0.02	0.02

Таблица 2. Результаты обработки кондуктометрических данных для системы LiClO_4 - криптант-[2.2.1] в ацетонитриле при температуре 25°C , полученные с использованием разработанного метода по экспериментальным данным [11]. Величины $\lambda_0(\text{Li}^+)$, $\lambda_0(\text{LiL}^+)$, σ даны в $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$.

$\lambda_0(\text{Li}^+)$	$\lambda_0(\text{LiL}^+)$	$\lg K_L$	σ
69.5 ± 0.7	61.0 ± 0.7	$3.4_0 \pm 0.14$	0.2

Полученное значение предельной молярной проводимости катиона лития в ацетонитриле при 25 °С достаточно хорошо согласуется с литературным значением (69.3 См·см²/моль), полученным из независимого эксперимента по числам переноса [18]. Следует заметить, что полученное нами значение константы комплексобразования не согласуется с [11], чьи экспериментальные данные мы подвергли обработке ($\lg K_L = 6.12$). Подобного рода отличия связаны с тем, что авторы [11] использовали для обработки своих данных уравнение электропроводности Фуосса-Хсия для симметричных электролитов, которое в принципе не приспособлено для описания электропроводности сложно ассоциированных электролитов. Как следствие, в работе [11] использованы дополнительные упрощения, которые и привели, по нашему мнению, авторов [11] к ошибочному значению константы комплексобразования.

Моделирование влияния случайных погрешностей в экспериментальных данных на погрешность определения искомых параметров

Для проверки предложенного метода нами был проведен модельный эксперимент, целью которого был анализ влияния случайного шума в исходных кондуктометрических данных на погрешности оптимизируемых величин.

В качестве начальных приближений использовали полученные в таблицах 1 и 2 значения предельных молярных проводимостей и констант равновесий K_L и K_A , а именно $\lambda_0(\text{Li}^+) = 69.5$ См·см²/моль, $\Lambda_0(\text{LiClO}_4) = 173.30$ См·см²/моль, $\lambda_0(\text{LiL}^+) = 61.0$ См·см²/моль, $\lg K_A = 1.263$, $\lg K_L = 3.40$, $R = 0.71$ нм.

Исходя из начального значения набора искомых параметров A (ур. (8)), были рассчитаны теоретические значения молярной проводимости тройной системы в концентрационном интервале LiClO_4 $5.0 \cdot 10^{-4}$ - $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и криптанда-[2.2.1] $5.0 \cdot 10^{-4}$ - $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (всего 25 точек). К полученным значениям был добавлен случайным шум, распределенный по нормальному закону с уровнем 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 и 1.0% от величины молярной электропроводности.

Затем была произведена минимизация суммы квадратов отклонений по трем параметрам - предельной молярной проводимости катиона металла $\lambda_0(\text{Li}^+)$, комплексного катиона $\lambda_0(\text{LiL}^+)$ и константе комплексобразования K_L .

Для каждого уровня шума набор исходных кондуктометрических данных генерировали трижды. Усредненные значения результатов моделирования для каждого уровня случайного шума представлены в таблице 3.

Таблица 3. Моделирование влияния случайного шума с уровнем погрешности 0.01 – 1% на результаты обработки кондуктометрических данных растворов перхлората лития с криптан-дом-[2.2.1] в ацетонитриле при температуре 25 °С. Величины $\lambda_0(\text{Li}^+)$, $\lambda_0(\text{LiL}^+)$, $\lg K_L$, σ даны в См·см²/моль.

Уровень шума	$\lambda_0(\text{Li}^+)$	$\lambda_0(\text{LiL}^+)$	$\lg K_L$	σ
0%	69.5	61.0	3.40	
0.01%	69.55±0.03	61.05±0.04	3.402±0.004	0.02
0.1%	69.6±0.4	61.1±0.4	3.40±0.03	0.2
0.2%	69.7±1.0	61.1±1.0	3.38±0.07	0.4
0.3%	69.6±0.8	61.0±0.8	3.41±0.09	0.5
0.4%	69.6±1.3	61.3±1.3	3.42±0.13	0.7
0.5%	69.6±1.2	61.1±1.2	3.37±0.14	0.7
0.6%	70±2	61±2	3.34±0.17	1.0
0.8%	70±3	62±3	3.6±0.3	1.3
1%	70±4	61±3	3.1±0.3	1.7

Как можно видеть из полученных данных, при уровне случайного шума в диапазоне 0.01 – 0.5% значения предельных молярных проводимостей отдельного сорта ионов и константы ком-

плексообразования очень близки к идеальным – погрешность определения не превышает $0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ в случае предельных молярных проводимостей и 0.03 лог. ед. в случае логарифма константы комплексообразования. Увеличение уровня случайного шума вплоть до 1% приводит к удовлетворительному воспроизведению как предельных молярных проводимостей, так и констант комплексообразования.

Сопоставление дисперсий аппроксимации и погрешности в определении величин $\lambda_0(\text{Li}^+)$ и $\lg K_L$ в реальном и модельном экспериментах позволяет сделать вывод, что в использованных нами литературных кондуктометрических данных [11], случайная погрешность не превышает 0.5%.

Итоги

Впервые предложен метод одновременного определения констант комплексообразования и предельных молярных проводимостей ионов в растворах 1-1 электролитов в неводных растворителях с участием нейтральных лигандов исключительно по кондуктометрическим данным. Метод основан на проведении двух кондуктометрических экспериментов – для бинарной системы электролит-растворитель и тройной системы электролит-лиганд-растворитель. По результатам первого эксперимента могут быть определены предельная молярная проводимость электролита, константа ионной ассоциации электролита и параметр наибольшего сближения ионов, которые используются для обработки данных второго эксперимента с целью получения предельной молярной проводимости катиона металла, комплексного катиона и константы комплексообразования. Апробация метода на системе LiClO_4 - криптант-[2.2.1] - ацетонитрил при 25°C показала хорошую согласованность результатов с литературными данными по предельной молярной проводимости катиона лития в ацетонитриле.

Для проверки надежности метода был проведен модельный эксперимент с уровнем шума 0.01 – 1%, который показал, что уровень шума вплоть до 0.5% приводит к малым погрешностям в определении искомых величин. При повышении уровня шума вплоть до 1% результаты являются удовлетворительными.

Благодарности

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы МОН Украины "Концептуальні засади прогнозування функціональних властивостей іон-молекулярних систем та молекулярних комплексів", номер госрегистрации 0115U000483.

Литература

1. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries / K. Xu // Chem. Rev. — 2004. — Vol. 104, No. 10. — P. 4303–4417.
2. Xu K. Electrolytes and interphases in li-ion batteries and beyond / K. Xu // Chem. Rev. — 2014. — Vol. 114, No. 23. — P. 11503–11618.
3. Zugmann S. Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study / S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller[et al.] // Electrochimica Acta. — 2011. — Vol. 56, No. 11. — P. 3926–3933.
4. MacInnes D. A. Transference numbers by the method of moving boundaries / D. A. MacInnes, L. G. Longworth // Chem. Rev. — 1932. — Vol. 11, No. 2. — P. 171–230.
5. P. Walden Conductivity measurements in acetone / P. Walden, H. Ulich, G. Busch // Z. Phys. Chem. — 1926. — Vol. 123. — P. 429–438.
6. Safonova L. Conductometry of electrolyte solutions / L. Safonova, A. Kolker // Russ. Chem. Rev. — 1992. — Vol. 61, No. 9. — P. 959–973.
7. Krumhultz B. Separation of limiting equivalent conductances into ionic contributions in non-aqueous solutions by indirect methods / B. Krumhultz // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. — 1983. — Vol. 79. — P. 571–587.
8. Apelblat A. Limiting conductances of electrolytes and the Walden product in mixed solvents in a phenomenological approach / A. Apelblat // J. Phys. Chem. B. — 2008. — Vol. 112, No. 23. — P. 7032–7044.

9. Afanas'ev V. N. Chemical modification of electrolytes for lithium batteries / V. N. Afanas'ev, A. G. Grechin // *Russ. Chem. Rev.* — 2002. — Vol. 71, No. 9. — P. 775–787.
10. D'Aprano A. Solvent effects on complexation of crown ethers with LiClO₄, NaClO₄ and KClO₄ in methanol and acetonitrile / A. D'Aprano, M. Salomon, V. Mauro // *J. Solution Chem.* — 1995. — Vol. 24, No. 7. — P. 685–702.
11. D'Aprano A. Complexation of Li⁺, Na⁺ and K⁺ ions by [222], [222D], [221], [221D] cryptands in acetonitrile at 25°C : conductometric determination of the true thermodynamic formation constants / A. D'Aprano, M. Salomon, V. Mauro // *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.* — 1999.—Vol 35. — P. 451–465.
12. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. 1 Relaxation terms / W.H. Lee, R.J. Wheaton // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* — 1978. — Vol. 74, N 4. — P. 743-766.
13. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. 2 Hydrodynamic terms and complete conductance equation / W.H. Lee, R.J. Wheaton // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* — 1978. — Vol. 74, N 8. — P. 1456-1482.
14. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау. — М.: Мир, 1975. — 534 с.
15. Калугин О. Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. II сложно-ассоциированные и несимметричные электролиты / О. Н. Калугин, И. Н. Вьюнник // *Журн. общей химии.* — 1989. — Т. 59, No 7. — С. 1633-1637.
16. Платухин В. Ф. Определение предельных ионных электрических проводимостей из кондуктометрических данных несимметричных электролитов / В. Ф. Платухин, О. Н. Калугин, И. Н. Вьюнник // *Вест. Харьк. ун-та. Химия.* — 1997. — Хим. науки. No 1. — С. 209-219.
17. Платухин В. Ф. Транспортные и равновесные свойства CaCl₂ в диметилсульфоксиде в интервале температур 25-125°C / В. Ф. Платухин, О. Н. Калугин, А. В. Крамаренко, И. Н. Вьюнник // *Вестн. Харьк. ун-та. Химия.* — 1998.— No. 2. — С. 165-170.
18. Springer C. H. Transference number measurements in acetonitrile as a solvent / C. H. Springer, J. F. Coetzee // *J. Phys. Chem.* — 1969. — Vol. 73, No. 3. — P. 471–476.

References

1. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries / K. Xu // *Chem. Rev.* — 2004. — Vol. 104, No. 10. — P. 4303–4417.
2. Xu K. Electrolytes and interphases in li-ion batteries and beyond / K. Xu // *Chem. Rev.* — 2014. — Vol. 114, No. 23. — P. 11503–11618.
3. Zugmann S. Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods , a comparative study / S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller[et al.] // *Electrochimica Acta.* — 2011. — Vol. 56, No. 11. — P. 3926–3933.
4. MacInnes D. A. Trasference numbers by the method of moving boundaries / D. A. MacInnes, L. G. Longworth // *Chem. Rev.* — 1932. — Vol. 11, No. 2. — P. 171–230.
5. P. Walden Conductivity measurements in acetone / P. Walden, H. Ulich, G. Busch// *Z. Phys. Chem.* — 1926. — Vol. 123. — P. 429–438.
6. Safonova L. Conductometry of electrolyte solutions / L. Safonova, A. Kolker // *Russ. Chem. Rev.* — 1992. — Vol. 61, No. 9. — P. 959–973.
7. Krumhultz B. Separation of limiting equivalent conductances into ionic contributions in non-aqueous solutions by indirect methods / B. Krumhultz // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* — 1983. — Vol. 79. — P. 571–587.
8. Apelblat A. Limiting conductances of electrolytes and the Walden product in mixed solvents in a phenomenological approach / A. Apelblat // *J. Phys. Chem. B.* — 2008. — Vol. 112, No. 23. — P. 7032–7044.
9. Afanas'ev V. N. Chemical modification of electrolytes for lithium batteries / V. N. Afanas'ev, A. G. Grechin // *Russ. Chem. Rev.* — 2002. — Vol. 71, No. 9. — P. 775–787.
10. D'Aprano A. Solvent effects on complexation of crown ethers with LiClO₄, NaClO₄ and KClO₄ in methanol and acetonitrile / A. D'Aprano, M. Salomon, V. Mauro // *J. Solution Chem.* — 1995. — Vol. 24, No. 7. — P. 685–702.
11. D'Aprano A. Complexation of Li⁺, Na⁺ and K⁺ ions by [222], [222D], [221], [221D] cryptands in acetonitrile at 25°C : conductometric determination of the true thermodynamic

- formation constants / A. D'Aprano, M. Salomon, V. Mauro // J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem. — 1999.—Vol 35. — P. 451-465.
12. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. 1 Relaxation terms / W.H. Lee, R.J. Wheaton // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. — 1978. — Vol. 74, N 4. — P. 743-766.
 13. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. 2 Hydrodynamic terms and complete conductance equation / W.H. Lee, R.J. Wheaton // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. — 1978. — Vol. 74, N 8. — P. 1456-1482.
 14. Himmel'blau D. Prikladnoe nelineynoe programmirovaniye / D. Himmel'blau. — M.: Mir, 1975. — 534 s.
 15. Kalugin O. N. Nekotory'e voprosy' obrabotki konduktometricheskikh danny'h. II slojnoassociirovanny'e i nesimmetrichny'e e'lektrolity' / O. N. Kalugin, I. N. V'yunnik // Journ. obsch'ey himii. — 1989. — T. 59, No 7. — S. 1633-1637.
 16. Platuhi V. F. Opredelenie predel'ny'h ionny'h e'lektricheskikh provodimostey iz konduktometricheskikh danny'h nesimmetrichny'h e'lektrolitov / V. F. Platuhi, O. N. Kalugin, I. N. V'yunnik // Vest. Har'k. un-ta. Himiya. — 1997. — Him. nauki. No. 1. — S. 209-219.
 17. Platuhi V. F. Transportny'e i ravnovesny'e svoystva CaCl₂ v dimetilsul'foksidi v intervale temperatur 25-125°S / V. F. Platuhi, O. N. Kalugin, A. V. Kramarenko, I. N. V'yunnik // Vestn. Har'k. un-ta. Himiya. — 1998. — No. 2. — S. 165-170.
 18. Springer C. H. Transference number measurements in acetonitrile as a solvent / C. H. Springer, J. F. Coetzee // J. Phys. Chem. — 1969. — Vol. 73, No. 3. — P. 471-476.

Поступила до редакції 9 жовтня 2016 р.

К.В. Головізніна, О.М. Калугін. Про можливість та надійність кондуктометричного визначення граничних іонних провідностей та констант комплексоутворення в розчинах 1-1 електролітів у неводних розчинниках за участю нейтральних лігандів.

Запропоновано метод визначення граничних іонних провідностей та констант комплексоутворення в розчинах 1-1 електролітів у неводних розчинниках за участю нейтральних лігандів. Метод базується на проведенні двох кондуктометричних експериментів, без та з додаванням ліганду, з подальшою обробкою отриманих кондуктометричних даних. Метод був успішно апробований на прикладі системи LiClO₄-криптантанд-[2.2.1] в ацетонітрилі при 25 °С. Виконано моделювання впливу випадкового шуму в первинних експериментальних даних на похибку визначення параметрів моделі. Встановлено, що якщо рівень випадкових похибок в первинних кондуктометричних даних нижче за 0.5%, гранична молярна провідність простого катіона може бути знайдена з точністю до 0.1 См·см² / моль, а константа комплексоутворення - з точністю до 0.03 лог. од.

Ключові слова: електропровідність, гранична іонна провідність, константа комплексоутворення, катіон літію, криптанди, ацетонітрил.

K.V. Goloviznina, O.N. Kalugin. Possibility and reliability of conductometric determination of limiting ionic conductivities and complexation constants in solutions of 1-1 electrolytes in non-aqueous solvents with neutral ligands.

A method of determination of limiting ionic conductivities and complexation constants in solutions of 1-1 electrolytes in non-aqueous solvents with neutral ligands was proposed. The method is based on carrying out two conductometric experiments, with and without adding a ligand, followed by received conductometric data processing. The method was successfully tested on a sample of the system of LiClO₄-crypt-[2.2.1] in acetonitrile at 25 °C. The modeling of the influence of random noise in the primary experimental data on an error in determination of the parameters of the model was carried out. It was found that when the level of random errors in the primary conductometric data is below 0.5%, the limiting molar conductivity of a simple cation can be determined with an accuracy of 0.1 S·cm²/mol and the complexation constant - with an accuracy of 0.03 log. units.

Keywords: conductivity, limiting ionic conductivity, complexation constant, lithium cation, cryptands, acetonitrile.

УДК 541.123.3

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $ZrO_2-Dy_2O_3$
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1100, 1500 °С****О.А. Корниенко*, Е.Р. Андриевская*,†, Ж.Д. Богатырева‡, С.Ф. Коричев***

Исследованы фазовые равновесия в двойной системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ при температурах 1100, 1500 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов были приготовлены из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температурах 1100 и 1500 °С. С помощью рентгенофазового анализа и петрографии установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы растворимости и концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек образующихся фаз.

Ключевые слова: фазовые равновесия; диаграмма состояния; твердые растворы; параметры элементарных ячеек; функциональная керамика.

Введение

Материалы на основе диоксида циркония стабилизированного оксидами РЗЭ имеют широкий спектр применения: конструкционная керамика, кислородные датчики, электрокерамика, теплозащитные покрытия и т.д. Диоксид циркония обладает уникальным сочетанием физических и механических свойств, что позволяет успешно использовать его для производства изделий конструкционного и функционального назначения [1-7].

Фазовые равновесия в двойной системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ исследованы в интервале температур от 1150 до 2700 °С [8-13]. Ликвидус системы характеризуется наличием одной эвтектической точки ($L \rightleftharpoons F-ZrO_2 + H-Dy_2O_3$) с координатами 2270 °С, 21 мол. % ZrO_2 -79 мол. % Dy_2O_3 [9]. В работе [8] установлено, что в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ образуются твердые растворы на основе моноклинных ($M-ZrO_2$, $B-Dy_2O_3$) и кубических ($F-ZrO_2$, $C-Dy_2O_3$) модификаций исходных компонентов, а также упорядоченные фазы типа $M_7O_{11.5}$ и M_7O_{11} , которые кристаллизуются в гексагональной структуре, в интервале температур 1150-2000 °С. Протяженность области гомогенности твердых растворов $M-ZrO_2$ в интервале температур 1150-2000 °С не изменяется (0-2 мол. % Dy_2O_3). Твердые растворы типа флюорита $F-ZrO_2$ существуют в концентрационном интервале 9-45, 9-55, 8-55 и 4-57 мол. % Dy_2O_3 при температурах 1150, 1450, 1765 и ~ 2000 °С, соответственно. Ниже температуры 1765 °С в указанной системе образуются упорядоченные фазы гексагональной структуры типа $M_7O_{11.5}$ (55 мол. % Dy_2O_3) и M_7O_{11} (70-95 мол. % Dy_2O_3). Твердые растворы на основе кубической модификации $C-Dy_2O_3$ обнаружены в области составов 95-100 мол. % Dy_2O_3 при 1150, 1450 °С и 70-100 мол. % Dy_2O_3 , 85-95 мол. % Dy_2O_3 при 1765 и ~ 2000 °С, соответственно. В области богатой Dy_2O_3 , при температуре ~ 2000 °С, обнаружены твердые растворы на основе $B-Dy_2O_3$ и $C-Dy_2O_3$. Наличие двухфазной области ($B + C$) не установлено [8]. В исследованиях, представленных в [9, 10] наличие упорядоченных фаз типа $M_7O_{11.5}$ и M_7O_{11} не подтверждено. В работах [12, 13] фазовые соотношения в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ исследованы при температуре 1400 °С, однако данные о протяженности фазовых полей противоречивы. Согласно данным [12] в области температур 1400-700 °С установлено наличие следующих фаз: $M-ZrO_2$ в интервале концентраций от 0 до 7 мол. % $DyO_{1.5}$, $M + F$ - от 7 до 10 мол. % $DyO_{1.5}$, $F-ZrO_2$ - от 10 до 75 мол. % $DyO_{1.5}$, $F + C$ - от 75 до 80 мол. % $DyO_{1.5}$ и $C-Dy_2O_3$ - от 80 до 100 мол. % $DyO_{1.5}$. Однако эти результаты не согласуются с данными приведенными в [13], согласно которым при 1400 °С: однофазная область ($M-ZrO_2$) существует в интервале концентраций 0-2.5 мол. % $DyO_{1.5}$, двухфазная область ($M + F$) - 2.5-15 мол. % $DyO_{1.5}$, область гомогенности твердых растворов типа флюорита ($F-ZrO_2$) - 15-35 мол. % $DyO_{1.5}$, гетерогенная область ($F + C$) - 35-90 мол. % $DyO_{1.5}$ и однофазная область ($C-Dy_2O_3$) - 90-100 мол. % $DyO_{1.5}$.

* *Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

† *Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт"*

‡ *Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев*

© Корниенко О. А., Андриевская Е. Р., Богатырева Ж. Д., Коричев С. Ф., 2016

Из анализа литературных данных следует, что фазовые равновесия в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ не достаточно изучены и требуют дополнительных исследований.

В настоящей работе изучено взаимодействие оксидов циркония и диспрозия при температурах 1100, 1500 °С.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Dy_2O_3 с содержанием основного компонента не менее 99.99%. Образцы готовили с концентрационным шагом 1–5 мол. % из растворов нитратов выпариванием с последующим разложением нитратов на оксиды путем прокаливания при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Для исследования фазовых равновесий в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ при 1500 °С термообработку образцов проводили в две стадии: в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С (2162 ч) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена ($MoSi_2$) при 1500 °С (152 ч) на воздухе. В области низких температур (1100 °С) фазовые равновесия, включающие процессы распада и упорядочения, устанавливаются крайне медленно из-за малой скорости диффузионных процессов в катионной подрешетке, что обуславливает необходимость продолжительного обжига [15]. Для изучения взаимодействия в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ при 1100 °С термообработку образцов проводили в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) на протяжении 12604 часов, на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3.5 град/мин. Обжиг был непрерывным. Через определенные промежутки времени проверяли полноту синтеза. Затем образцы перетирали, прессовали и подвергали последующей термообработке. После обжига в течение 152 ч (1500 °С) и 12604 ч (1100 °С) изменения фазового состава в системе не наблюдали. Скорость охлаждения 100 °С/мин при выключении печи позволяла предотвратить фазовые переходы. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского и микроструктурного анализа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-1,5 при комнатной температуре (CuK_{α} -излучение). Скорость сканирования составляла 1–4 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 15-80^\circ$. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999). Параметры элементарных ячеек твердых растворов рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы LATTIC. Соотношение Zr/Dy в образцах контролировали с помощью рентген-флуоресцентного анализатора Primini Rigaku.

Объем элементарной ячейки твердых растворов определяли с использованием данных параметров элементарной ячейки полученных с помощью рентгенофазового анализа:

$$\text{Кубическая сингония: } V_{ek} = a^3 \quad (1)$$

$$\text{Моноклиная сингония: } V_{ek} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta \quad (2)$$

Определение процентного содержания кубической фазы ZrO_2 в гетерогенной области проводили с помощью формулы [14]:

$$[\% ZrO_2 (куб.)] = (I^{111}_k / (I^{111}_k + I^{11-1}_m)) \cdot 100 \quad (3)$$

где I^{111}_k – интегральная интенсивность пика кубической фазы ($hkl (111)$);

I^{11-1}_m – интегральная интенсивность пика моноклиной фазы ($hkl (11-1)$).

Границы растворимости уточняли методом поляризационной микроскопии в случае малого содержания второй фазы, не обнаруживаемой методом РФА. Петрографические исследования проведены в проходящем поляризованном свете на обожженных образцах. Кристаллооптические характеристики фаз определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с помощью высокопреломляющих иммерсионных жидкостей.

Результаты исследований

В результате проведенных исследований изучены фазовые равновесия в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ во всем интервале концентраций при температурах 1100, 1500 °С (рис. 1). Исходный химический и фазовый состав обожженных при 1500 и 1100 °С образцов, параметры эле-

ментарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при заданных температурах, приведены в таблицах 1 и 2, соответственно.

В системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ обнаружены области твердых растворов на основе тетрагональной модификации $T-ZrO_2$, кубических модификаций $F-ZrO_2$ и $C-Dy_2O_3$, которые разделены двухфазными полями $(T + F)$ и $(C + F)$, соответственно.

Для определения положения границ фазовых полей наряду с данными о фазовом составе образцов использовали концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки образующихся фаз при температурах 1100 и 1500 °С (рис. 2).

В области с высоким содержанием ZrO_2 образуются твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , однако при заданных условиях тетрагональная модификация $T-ZrO_2$ не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной модификации $M-ZrO_2$. Растворимость Dy_2O_3 в $T-ZrO_2$ невелика и составляет ~ 0,5 мол. %. Дифрактограммы образцов, характеризующие фазовые области твердых растворов в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ при 1100 °С представлены на рис. 3.

В соответствии с данными РФА по изменению концентрационной зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе фазы типа флюорита определены границы двухфазной области $(T + F)$, которая простирается от 0.5 до 10 мол. % Dy_2O_3 в исследуемом интервале температур (табл. 1 и 2). Образцы, содержащие 99.5 мол. % $ZrO_2-0.5$ мол. % Dy_2O_3 и 90 мол. % ZrO_2-10 мол. % Dy_2O_3 определяют границы двухфазной области $(F + T)$. На дифрактограмме двухфазного образца $(F + T)$, содержащего 99.5 мол. % $ZrO_2 - 0.5$ мол. % Dy_2O_3 , четко видны линии, характерные для F - фазы ZrO_2 . Интенсивность линий $F-ZrO_2$ постепенно возрастает с уменьшением содержания оксида циркония. Для образца, содержащего 97 мол. % ZrO_2-3 мол. % Dy_2O_3 интенсивность линий двух фаз отличается не значительно, что свидетельствует о практически одинаковом соотношении фаз в данном составе.

С помощью формулы (3) установлено, что количество кубической фазы в указанном составе составляет 44 и 46 % при температурах 1100 и 1500 °С, соответственно. Данные об изменении количества кубической F -фазы ZrO_2 в гетерогенной области $(F + T)$, в исследованном интервале температур, представлены в табл.3.

С понижением температуры протяженность области гомогенности твердых растворов на основе $F-ZrO_2$ заметно сужается. Границы твердого раствора со структурой типа флюорита определяют составы, содержащие 90-52 мол. % ZrO_2 (1500 °С) и 90-65 мол. % ZrO_2 (1100 °С).

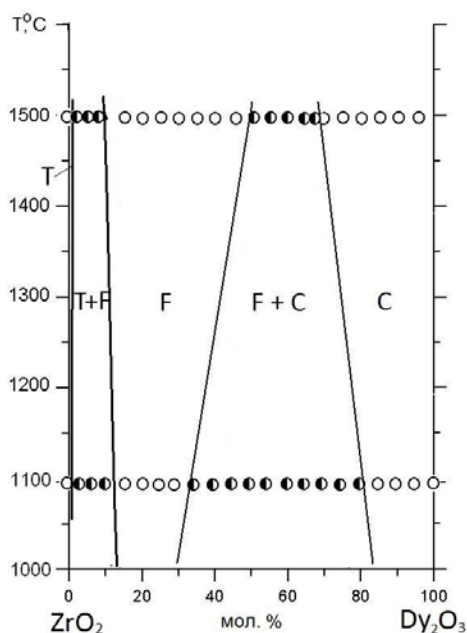


Рисунок 1. Фазовые равновесия в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ в интервале температур 1100 - 1500 °С (○ - однофазные, ● - двухфазные образцы).

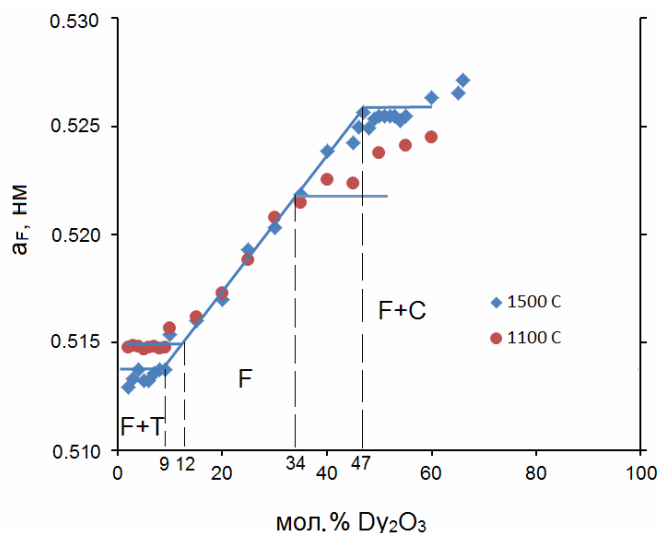


Рисунок 2. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе $F-ZrO_2$ в системе ZrO_2 - Dy_2O_3 после обжига образцов при 1100 и 1500 °С.

Растворимость Dy_2O_3 в $F-ZrO_2$ составляет 9 мол. % при 1500 °С и 12 мол. % при 1100 °С (рис. 2, табл. 1, 2).

Параметры элементарных ячеек твердых растворов возрастают от $a = 0.5160$ нм для образца, содержащего 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Dy_2O_3 до $a = 0.5246$ нм для предельного состава твердого раствора (1500 °С) и от $a = 0.5162$ нм для образца, содержащего 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Dy_2O_3 до $a = 0.5225$ нм для двухфазного образца (F + C), содержащего 65 мол. % ZrO_2 -35 мол. % Dy_2O_3 (1100 °С).

В области с высоким содержанием Dy_2O_3 образуются твердые растворы на основе кубической модификации С- типа оксидов РЗЭ. При снижении температуры область гомогенности твердых растворов $C-Dy_2O_3$ плавно сужается. Границы области гомогенности $C-Dy_2O_3$ составляют 69-100 (1500 °С) и 85-100 мол. % Dy_2O_3 (1100 °С). Параметры элементарных ячеек твердых растворов уменьшаются от $a = 1.0655$ нм для чистого Dy_2O_3 до $a = 1.0576$ нм для предельного состава твердого раствора содержащего 31 мол. % ZrO_2 -69 мол. % Dy_2O_3 при 1500 °С и до $a = 1.0602$ нм для гетерогенного состава (F + C) содержащего 20 мол. % ZrO_2 -80 мол. % Dy_2O_3 при 1100 °С (рис. 2, табл. 1, 2). Согласно данным РФА в образце, содержащем 35 мол. % Dy_2O_3 при температуре 1100 °С обнаружена одна фаза $F-ZrO_2$, тогда как поляризационная микроскопия указывает на присутствие второй изотропной фазы - $C-Dy_2O_3$ в виде прозрачных бесцветных кристаллов в малом количестве, ниже порога чувствительности РФА. В то же время образец, содержащий 30 мол. % Dy_2O_3 по данным обоих методов характеризуется наличием только одной прозрачной с желтоватым оттенком изотропной фазы - $F-ZrO_2$. На этом основании можно предположить, что предельная растворимость ZrO_2 в $C-Dy_2O_3$ при 1100 °С составляет 34 мол. %. В соответствии с изменением концентрационной зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе $F-ZrO_2$ в системе ZrO_2 - Dy_2O_3 после обжига образцов при 1500 °С, а также данным РФА и петрографии установлено, что растворимость ZrO_2 в $C-Dy_2O_3$ при 1500 °С составляет 47 мол. % (рис. 2).

Выводы

Таким образом, изучены фазовые равновесия в системе ZrO_2 — Dy_2O_3 во всем интервале концентраций при температурах 1500, 1100 °С. В системе обнаружены твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы областей твердых растворов на основе тетрагональной (Т) и кубической (F) модификаций ZrO_2 , а также кубической (С) модификации Dy_2O_3 . Установлено, что с понижением температуры протяженность областей гомогенности сужается. Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных составов и разработки новых функциональных материалов с улучшенными свойствами.

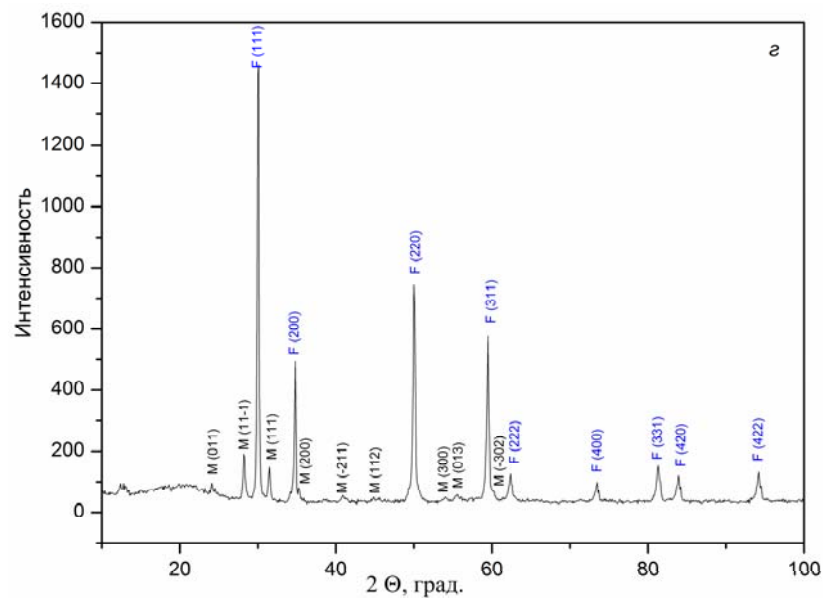
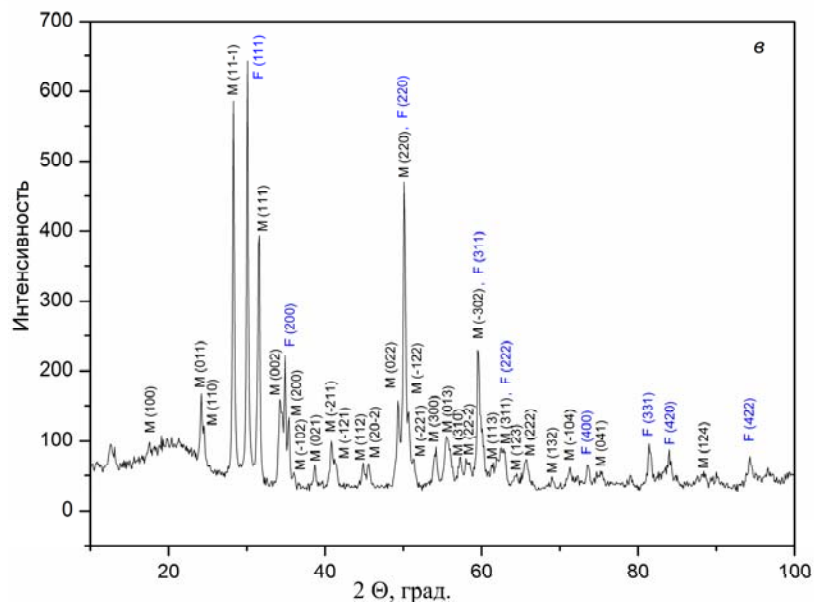
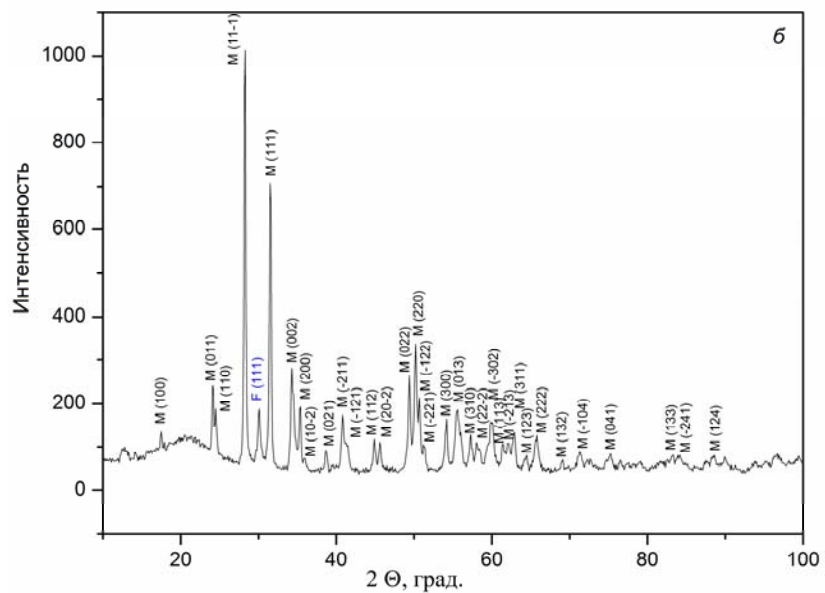
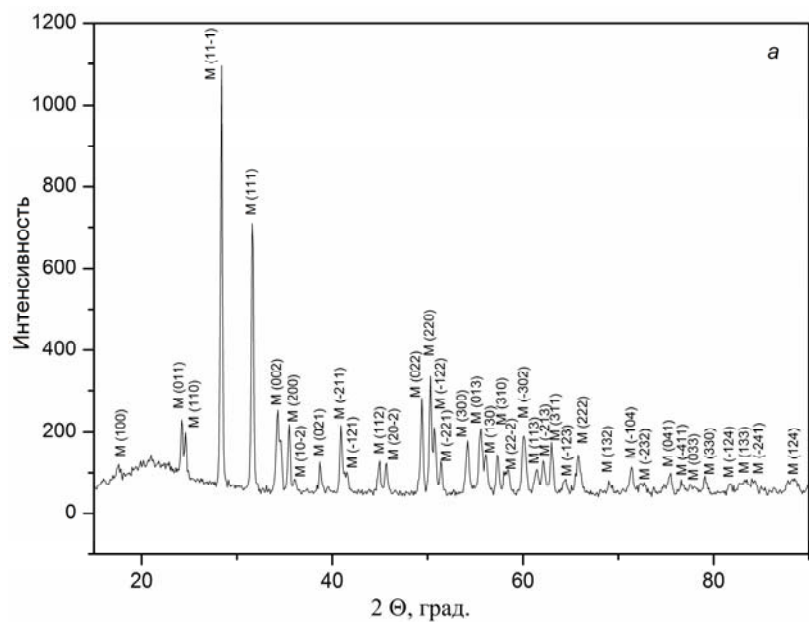


Рисунок 3. Дифрактограммы образцов системы ZrO_2 – Dy_2O_3 после обжига образцов при $1100\text{ }^\circ\text{C}$:

а) 100 мол. % ZrO_2 , (T^*); б) 99 мол. % ZrO_2 -1 мол. % Dy_2O_3 , ($T^* + F$);

в) 96 мол. % ZrO_2 -4 мол. % Dy_2O_3 , ($T^* + F$); г) 90 мол. % ZrO_2 -10 мол. % Dy_2O_3 , ($T^* + F$);

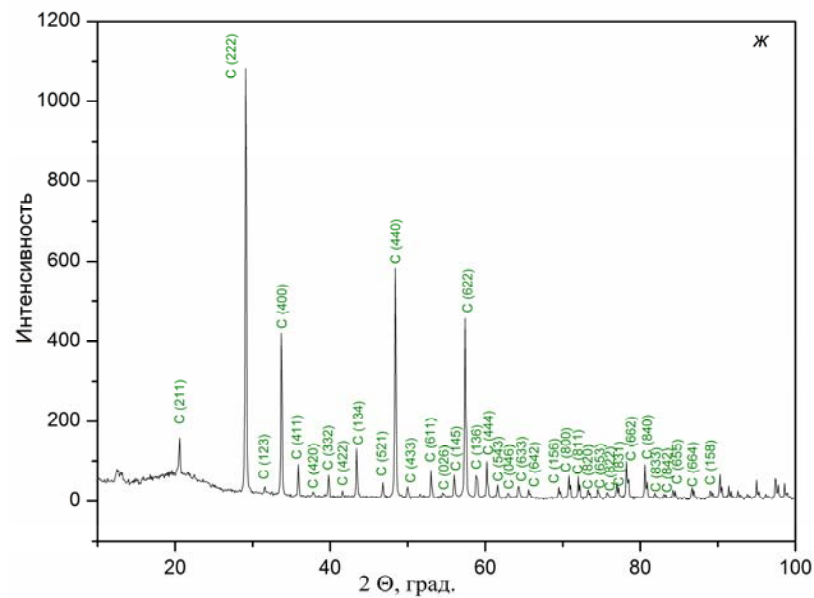
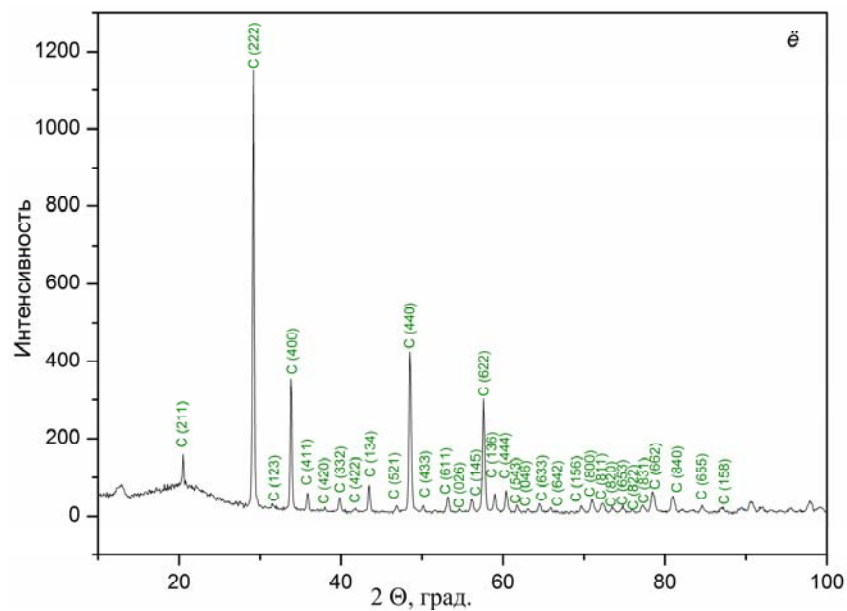
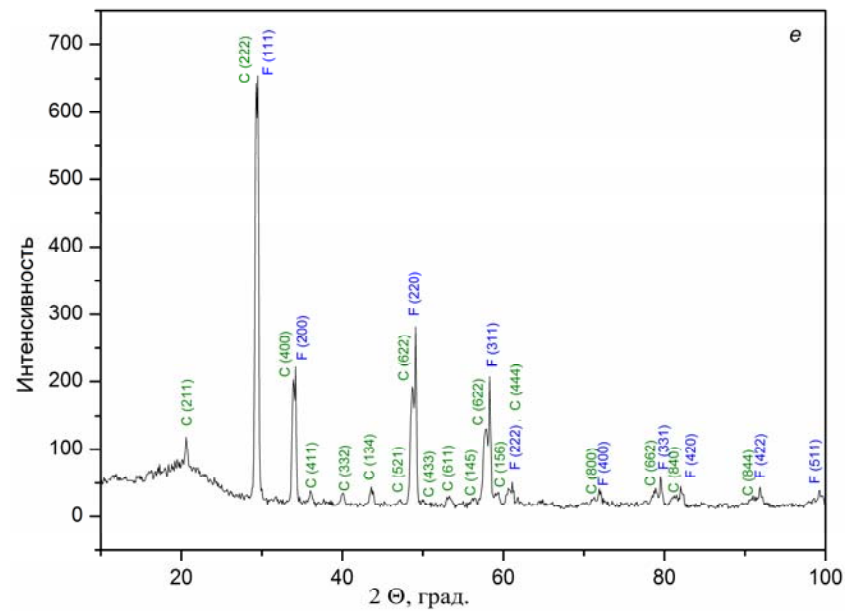
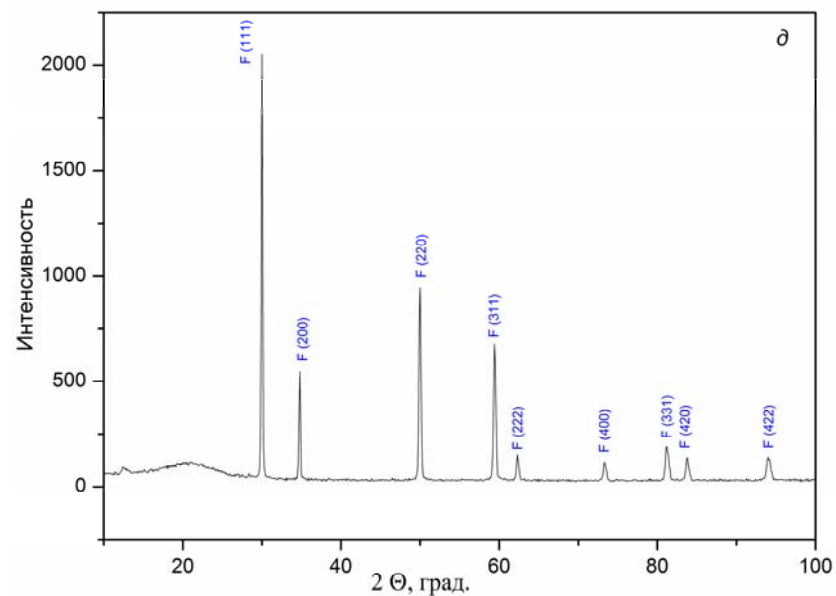


Рисунок 3. (продолжение) Дифрактограммы образцов системы ZrO_2 - Dy_2O_3 после обжига образцов при $1100\text{ }^\circ\text{C}$:
 д) 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Dy_2O_3 , (F); е) 40 мол. % ZrO_2 -60 мол. % Dy_2O_3 (C + F);
 ё) 15 мол. % ZrO_2 -85 мол. % Dy_2O_3 (C); ж) 100 мол. % Dy_2O_3 , (C).

Таблица 1. Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы $ZrO_2-Dy_2O_3$ при 1500 °С, 152 ч (по данным РФА и петрографии).

Химический состав, мол. %		Фазовый состав,	Параметры элементарных ячеек фаз, нм (± 0.0002)					
ZrO ₂	Dy ₂ O ₃		<F>	<C>	<M>			
			<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
0	100	<C>	—	1.0649	—	—	—	—
5	95	<C>	—	1.0633	—	—	—	—
10	90	<C>	—	1.0617	—	—	—	—
15	85	<C>	—	1.0599	—	—	—	—
20	80	<C>	—	1.0606	—	—	—	—
25	75	<C>	—	1.0583	—	—	—	—
30	70	<C>	—	1.0558	—	—	—	—
31	69	<C>	—	1.0576	—	—	—	—
32	68	<C> + <F>	0.5288	1.0572	—	—	—	—
33	67	<C> + <F>	0.5288	1.0573	—	—	—	—
34	66	<C> + <F>	0.5272	1.0563	—	—	—	—
35	65	<C> + <F>	0.5277	1.0565	—	—	—	—
36	64	<C> + <F>	0.5265	1.0581	—	—	—	—
37	63	<C> + <F>	0.5284	1.0568	—	—	—	—
40	60	<C> + <F>	0.5263	1.0573	—	—	—	—
45	55	<C> + <F>	0.5255	1.0537	—	—	—	—
46	54	<C> + <F>	0.5253	—	—	—	—	—
47	53	<C> + <F>	0.5255	—	—	—	—	—
48	52	<C> + <F>	0.5255	—	—	—	—	—
49	51	<C> + <F>	0.5255	—	—	—	—	—
50	50	<C> + <F>	0.5255	—	—	—	—	—
51	49	<C> + <F>	0.5253	—	—	—	—	—
52	48	<F> + <C> сл.	0.5249	—	—	—	—	—
53	47	<F>	0.5246	—	—	—	—	—
54	46	<F>	0.5249	—	—	—	—	—
55	45	<F>	0.5242	—	—	—	—	—
60	40	<F>	0.5239	—	—	—	—	—
65	35	<F>	0.5219	—	—	—	—	—
70	30	<F>	0.5203	—	—	—	—	—
75	25	<F>	0.5193	—	—	—	—	—
80	20	<F>	0.5170	—	—	—	—	—
85	15	<F>	0.5160	—	—	—	—	—
90	10	<F> + <T>*сл.	0.515	—	—	—	—	—
91	9	<F> + <T>*сл.	0.5137	—	0.4969	0.5271	0.5229	98.97
92	8	<F> + <T>*	0.5137	—	0.5817	0.5268	0.5238	97.89
93	7	<F> + <T>*	0.5135	—	0.5163	0.5392	0.5138	99.27
94	6	<F> + <T>*	0.5132	—	0.5311	0.5117	0.5448	96.07
95	5	<F>↓ + <T>*	0.5137	—	0.5398	0.5120	0.5259	97.95
96	4	<F>↓ + <T>*	0.5132	—	0.5561	0.4905	0.5452	100.53
97	3	<F>↓ + <T>*↑	0.5129	—	0.5551	0.4933	0.5446	100.54
98	2	<F>↓ + <T>*	0.5132	—	0.5485	0.5018	0.5465	101.19
99	1	<F> сл. + <T>*	—	—	0.5171	0.5079	0.5460	98.89
99.5	0.5	<T>* + <F> незн. сл.	—	—	0.5398	0.5098	0.5458	95.58
100	0	<T>*	—	—	0.5315	0.5240	0.5230	97.45

Пояснения к таблице 1.

*) При заданных условиях ($T_1 = 1100$ °С, 2162 ч, $T_2 = 1500$ °С, 152 ч, на воздухе) тетрагональная (Т) модификация ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной (М) модификации ZrO_2 . Обозначения фаз: <Т> — твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , <F> — твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита ZrO_2 , <С> — твердые растворы на основе кубической модификации Dy_2O_3 . Другие обозначения: осн. — фаза, составляющая основу, сл. — следы фазы; ↑ - содержание фазы увеличивается, ↓ - уменьшается.

Таблица 2. Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы $ZrO_2-Dy_2O_3$ при 1100 °С, 12604 ч (по данным РФА и петрографии)

Химический состав, мол. %		Фазовый состав,	Параметры элементарных ячеек фаз, нм (± 0.0002)					
ZrO ₂	Dy ₂ O ₃		<F>	<С>	<М>			
			a	a	a	b	c	β
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	100	<С>	—	1.0665	—	—	—	—
5	95	<С>	—	1.0643	—	—	—	—
10	90	<С>	—	1.0638	—	—	—	—
15	85	<С>	—	1.0614	—	—	—	—
20	80	<С> + <F>сл.	0.5299	1.0602	—	—	—	—
25	75	<С> + <F>↑	0.5298	1.0597	—	—	—	—
30	70	<С> + <F>↑	0.5292	1.0589	—	—	—	—
35	65	<С> + <F>↑	0.5299	1.0602	—	—	—	—
40	60	<С> + <F>↑	0.5255	1.0577	—	—	—	—
45	55	<С>↓ + <F>	0.5251	1.0579	—	—	—	—
50	50	<С>↓ + <F>	0.5248	1.0491	—	—	—	—
55	45	<С> + <F> осн.	0.5244	—	—	—	—	—
60	40	<F> осн. + <С> сл.	0.5240	—	—	—	—	—
65	35	<F> осн. + <С> сл.	0.5225	—	—	—	—	—
70	30	<F>	0.5208	—	—	—	—	—
75	25	<F>	0.5188	—	—	—	—	—
80	20	<F>	0.5173	—	—	—	—	—
85	15	<F>	0.5162	—	—	—	—	—
90	10	<F> осн. + <Т>*сл.	0.5157	—	0.5139	0.5274	0.5235	98.59
91	9	<F> + <Т>*↑	0.5150	—	0.5151	0.5235	0.5236	98.25
92	8	<F> + <Т>*↑	0.5147	—	0.5122	0.5029	0.5459	98.17
93	7	<F> + <Т>*↑	0.5148	—	0.5143	0.5269	0.5230	98.96
94	6	<F> + <Т>*↑	0.5148	—	0.5084	0.5209	0.5216	90.43
95	5	<F>↓ + <Т>*↑	0.5147	—	0.5086	0.5348	0.5473	91.00
96	4	<F>↓ + <Т>*↑	0.5148	—	0.5122	0.5299	0.5778	91.88
97	3	<F>↓ + <Т>*↑	0.5149	—	0.5245	0.5165	0.5472	94.77
98	2	<F>↓ + <Т>*↑	0.5147	—	0.5178	0.5199	0.5475	93.23
99	1	<F>сл. + <Т>*↑	—	—	0.5126	0.5262	0.5477	91.99
99.5	0.5	<F>сл. + <Т>*осн.	—	—	0.5244	0.5154	0.5467	94.91
100	0	<Т>*	—	—	0.5172	0.5177	0.5291	95.57

Пояснения к таблице 2.

*) При заданных условиях ($T = 1100$ °С, 12604 ч, на воздухе) тетрагональная (Т) модификация ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной (М) модификации ZrO_2 . Обозначения фаз: <Т> — твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , <F> — твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита ZrO_2 , <С> — твердые растворы на основе кубической модификации Dy_2O_3 . Другие обозначения: осн. — фаза, составляющая основу, сл. — следы фазы; ↑ - содержание фазы увеличивается, ↓ - уменьшается.

Таблица 3. Изменение объема элементарных ячеек фаз и содержания F-ZrO₂ в гетерогенной области (Т + F) системы ZrO₂-Dy₂O₃ при температурах 1100 и 1500 °С

Химический состав, мол. %	1100 °С			1500 °С		
	Объем элементарных ячеек фаз, нм		Количество F-ZrO ₂ в составе, %	Объем элементарных ячеек фаз, нм		Количество F-ZrO ₂ в составе, %
	<F>	<M>*		<F>	<M>*	
99.5	—	0.1472	7	—	0.1495	3
99	—	0.1476	15	—	0.1417	10
98	0.1364	0.1472	28	0.1352	0.1476	37
97	0.1365	0.1477	44	0.1350	0.1466	46
96	0.1364	0.1567	52	0.1352	0.1462	59
95	0.1363	0.1488	66	0.1356	0.1439	69
94	0.1364	0.1381	69	0.1315	0.1472	76
93	0.1364	0.1400	76	0.1354	0.1412	83
92	0.1364	0.1392	84	0.1356	0.1589	90
91	0.1366	0.1397	85	0.1356	0.1353	92
90	0.1371	0.1402	87	0.1359	—	93

Пояснения к таблице 3.

*) При заданных условиях (T₁ = 1100 °С, 2162 ч; T₂ = 1500 °С, 152 ч, на воздухе и T = 1100 °С, 12604 ч, на воздухе) тетрагональная (Т) модификация ZrO₂ не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной (М) модификации ZrO₂.

Литература

1. He B.; Zhao L.; Wang W.; Chen F.; Xia C. Electro-catalytic activity of Dy₂O₃ as a solid oxide fuel cell anode material // *Electrochem. Comm.* – 2011- V. 13 – P. 194–196.
2. Du W., Wang X., Li H., Ma D., Hou S., Zhang J., Qian X., Pang H. ZrO₂/Dy₂O₃ Solid Solution Nano-Materials: Tunable Composition, Visible light-Responsive Photocatalytic Activities and Reaction Mechanism // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2013 – P. 1–8.
3. John A. Kilner and Monica Burriel Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells // *Annual Review of Materials Research* – 2014 – V. 44 – p. 366-393.
4. Ahmed Umar Munawar, Uwe Schulz, Giovanni Cerri, Hendrik Lau Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats // *Surface&Coatings Technology* – 2014 – V. 245 – P. 92-101 .
5. В. Л. Грешта Применение керамических покрытий для защиты деталей ГТД, работающих в условиях экстремально высоких температур // *Вестник двигателестроения* – 2015 – № 1 – С.168-1711.
6. Qiang Xu, Wei Pan, Jingdong Wang, Chunlei Wan, Longhao Qi, and Hezhua Miao Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings // *Journal American Ceram. Soc.* – 2006 – V. 89. – P. 340–342.
7. Marta Mikuśkiewicz, Michał Stopyra, and Grzegorz Moskal Synthesis and thermal characterization of dysprosium zirconate // *Solid State Phenomena* – 2015 –V. 223 – P. 54-61.
8. Pascual C., Duran P. Phase relations and ordering in the dysprosia-zirconia system // *J. Mater. Sci.* – 1980. – V. 15. – P. 1701-1708.
9. Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* – 1971. – V. 8 – № 2. – P. 161-180.
10. Thormber M.R., Bevan D.J.M., Summerville E. Mixed oxides of the type MO₂ (fluorite) – M₂O₃ very phase studies in the system ZrO₂-M₂O₃ (M=Sc, Yb, Er, Dy) // *J.Solid State Chem* – 1970 – P. 545-553.
11. Gavrish A.M., Alekseenko L.S., Tarasova L.A., Orekhova G.P. Structure and certain properties of solid solutions in ZrO₂-Dy₂O₃ (R=Sm, Dy) systems // *Neorg. Mater.* – 1981 – V.17 – P.2066-2070.
12. Chong Wang, Matsvei Zinkevich, Fritz Aldinger Experimental study and thermodynamic assessment of the ZrO₂ –DyO_{1.5} system // *Int. J.Mat. Res* – 2007 – V. 98 – P.91-98.
13. Grover V., Tyagi A. K. Ternary phase relations in CeO₂-DyO_{1.5}-ZrO₂ system *Ceramics International* – 2013 – V. 39 – P. 7563–7569.

14. Уманський Я. С., Скоков Ю.А. Кристаллографія, рентгенографія і електронна мікроскопія – М. Металургія – 1982 – 632 с.
15. Андриєвська Е.Р. Фазові рівноваги в системах оксидів гафнія, цирконія, іттрія з оксидами рідкоземельних елементів – Київ. Наукова думка – 2010 – 471 с.

References

1. He B.; Zhao L.; Wang W.; Chen F.; Xia C. // *Electrochem. Comm.* – 2011- vol. 13 – P. 194-196.
2. Du W., Wang X., Li H., Ma D., Hou S., Zhang J., Qian X., Pang H. // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2013 – P. 1–8.
3. John A. Kilner and Monica Burriel // *Annual Review of Materials Research* – 2014 – V. 44 – p. 366-393.
4. Ahmed Umar Munawar, Uwe Schulz, Giovanni Cerri, Hendrik Lau // *Surface&Coatings Technology* – 2014 – V. 245 – P. 92-101 .
5. Greshtha V. // *Vesnik dvyhatelestroenyia* – 2015 – № 1 – P.168-171.
6. Qiang Xu, Wei Pan, Jingdong Wang, Chunlei Wan, Longhao Qi, and Hezhao Miao // *Journal American Ceram. Soc.* – 2006 – V. 89. – P. 340–342.
7. Marta Mikušiewicz, Michał Stopyra, and Grzegorz Moskal // *Solid State Phenomena* – 2015 – V. 223 – P. 54-61.
8. Pascual C., Duran P. Phase relations and ordering in the dysprosia-zirconia system // *J. Mater. Sci.* – 1980. – V. 15. – P. 1701-1708.
9. Rouanet A. // *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* – 1971. – V. 8 – № 2. – P. 161-180.
10. Thormber M.R., Bevan D.J.M., Summerville E. // *J.Solid State Chem* – 1970 – P. 545-553.
11. Gavrish A.M., Alekseenko L.S., Tarasova L.A., Orekhova G.P. // *Neorg. Mater.* – 1981 – V.17 – P.2066-2070.
12. Chong Wang, Matsvei Zinkevich, Fritz Aldinger // *Int. J.Mat. Res* – 2007 – V. 98 – P.91-98.
13. Grover V., Tyagi A. K. // *Ceramics International* – 2013 – V. 39 – P. 7563–7569.
14. Umansky Y.S., Skokov Y.A. // *M.: Metallurgy* - 1982 - 632 p.
15. Andrievskaya E.R. // *K.: Naukova dumka* – 2013 – 472 p.

Поступила до редакції 27 липня 2016 р.

О.А. Корнієнко, О.Р. Андриєвська, Ж.Д. Богатирьова, С.Ф. Корічев. Фазові рівноваги в системі $ZrO_2-Dy_2O_3$ при температурах 1100, 1500 °C.

Досліджено фазові рівноваги в подвійній системі $ZrO_2-Dy_2O_3$ при температурах 1100 та 1500 °C в усьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при температурі 1100 та 1500 °C. За допомогою рентгенофазового аналізу та петрографії встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Визначено границі розчинності та концентраційні залежності параметрів елементарних комірок фаз, що утворюються в системі.

Ключові слова: фазові рівноваги; діаграма стану; тверді розчини; параметри елементарних комірок; функціональна кераміка.

O.A. Korniienko, E.R. Andrievskaya, J.D. Bogatyryova, S.F. Korychev. Phase equilibria in the $ZrO_2-Dy_2O_3$ system at 1100 to 1500 °C.

Phase equilibria in the binary $ZrO_2-Dy_2O_3$ system at 1100 and 1500 °C were studied by X-ray diffraction and petrography in the overall concentration range. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100 and 1500 °C. The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined.

Keywords: phase equilibria; phase diagram; solid solutions; lattice parameters of the unit cells; functional materials.

УДК 547.572.6; 547.779.2 + 541.65

ЭЛЕКТРОННАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА

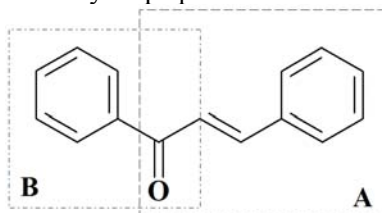
В.Н. Котляр, В.Д. Орлов, А.О. Дорошенко

В рамках приближения ESSA проведен теоретический анализ электронных спектров поглощения бензимидазольных аналогов халкона. Показано, что влияние бензимидазольного фрагмента на спектры поглощения соответствующих аналогов халкона заключается в усилении донорно-акцепторного взаимодействия в их молекулах при переходе в возбужденное состояние за счет введенного гетероцикла.

Ключевые слова: бензимидазольные аналоги халкона, электронные спектры поглощения, метод ESSA.

Производные халкона как группа органических соединений природного происхождения привлекают внимание исследователей достаточно давно [1,2], см. также один из основополагающих обзоров, опубликованных по данной тематике [3]. Высокая реакционная способность халконов позволяет синтезировать на их основе разнообразные гетероциклические производные [4,5], биологическая активность – использовать в качестве потенциальных лекарственных средств [6-9], оптические характеристики и фотохимическая активность делают представителей этого класса перспективными флуоресцентными зондами и фотопереключателями для разнообразных научных и технологических приложений [10-12].

С середины 60-х годов XX века халконы выступают популярным объектом физической органической химии [13]. Одним из традиционных направлений их исследования является электронная абсорбционная спектроскопия ультрафиолетового и видимого диапазонов.



С точки зрения электронной спектроскопии молекула халкона может рассматриваться как кросс-сопряженная полихромофорная система, в которой обычно выделяют так называемые циннамоильный (А) и бензальдегидный/ацетофеноновый (В) хромофорные фрагменты [13] с электронными переходами $\pi\pi^*$ типа, а также карбонильный хромофор с характерным для него $\pi\pi^*$ переходом низкой интенсивности. Последний в экспериментальных спектрах проявляется только для незамещенных халконов, в случае же введения в молекулу сильных электронодонорных группировок он оказывается перекрытым более интенсивными полосами электронных переходов, сформированных с высокой долей участия введенного заместителя.

Согласно общепринятым представлениям, развитым в 70-80 годах XX века на основе доступных в то время квантово-химических расчетов в π -электронном приближении в рамках формализма переходной матрицы плотности [14], хромофорные фрагменты А и В являются независимыми друг от друга не смотря на наличие у них общего структурного элемента - карбонильной группы: введение заместителей в один из хромофорных фрагментов никак не сказывается на электронных переходах, за которые отвечает другой фрагмент.

Включение в молекулу халкона бензимидазольного фрагмента приводит к заметному длинноволновому смещению в электронных спектрах поглощения полученных таким образом производных. Для объяснения этого факта нами было проведено квантово-химическое моделирование строения и спектров обсуждаемых соединений.

Замена бензольного кольца во фрагменте В на бензимидазольный бицикл может оказывать влияние не электронные спектры поглощения, например, за счет возможного формирования внутримолекулярной водородной связи с участием достаточно подвижного атома водорода азотсодержащего гетероцикла и атома кислорода карбонильной группы, выступающей в рассматриваемом случае в качестве протоноакцептора.

Для выяснения данной возможности нами был проведен расчет в рамках метода функционала электронной плотности (DFT, гибридный функционал *b3lyp* [15], орбитальный базис *cc-pvdz* [16]) с использованием программного пакета Gaussian-09 [17]. Оказалось, что рассчитанные таким образом геометрические параметры потенциально возможной внутримолекулярной водородной связи в молекуле незамещенного бензимидазольного аналога халкона не отвечают общепринятым критериям ее формирования [18]: расстояние между атомами Н и N составило 2,495 Å, а угол О-Н-Н оказался равным 85°. Тем не менее, нами был дополнительно проведен анализ возможности ее существования в рамках подхода Бейдера «атомов в молекуле» (AIM [19,20]). На рисунке 1 показаны результаты применения теории AIM к молекуле бензимидазольного халкона. Отсутствие рассчитанного пути связывания между бензимидазольным атомом водорода и атомом кислорода карбонильной группы (*bond path* [21]) является дополнительным свидетельством отсутствия внутримолекулярной водородной связи. Наличие «пути связывания» между атомами водорода в орто-положении бензольного кольца и у β -углеродного атома двойной связи пропенонового фрагмента молекулы бензимидазольного аналога халкона не следует рассматривать как «ди-водородную» (di-hydrogen) связь. Это обстоятельство, как указывает сам автор подхода AIM [22], отражает лишь некое нековалентное взаимодействие между ними, проявляющееся в формировании дополнительных сил притяжения в молекуле (формирование укороченного внутримолекулярного контакта с расстоянием между ядрами Н 1.99 Å, что заметно меньше удвоенного эффективного Ван-дер-Ваальсового радиуса атома водорода, 2.4 Å [23]).

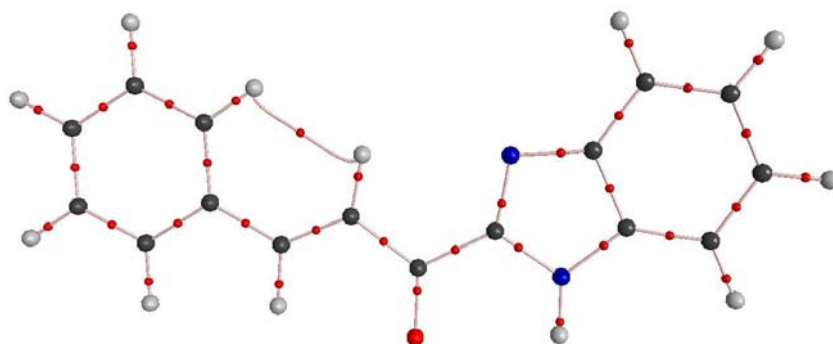


Рисунок 1. Строение молекулы бензимидазольного аналога халкона (*b3lyp/cc-pvdz*), анализ распределения электронной плотности и характера связывания между атомами в рамках теории AIM Бейдера (показаны рассчитанные *bond path*, а также критические точки химических связей 3,-1).

Для выяснения природы влияния бензимидазольного фрагмента на электронные спектры обсуждаемых аналогов халкона нами были проведены квантово-химические расчеты в рамках метода TD-DFT с применением подхода к анализу природы электронных возбуждений ESSA [24], основанного на более ранних представлениях [14] (расчетная процедура инкорпорирована в программный пакет NWChem [25] О.А. Жиколом). Подход ESSA предполагает расчет специальных квантово-химических индексов – чисел локализации электронного возбуждения и чисел переноса заряда [14], позволяющих анализировать участие отдельных атомов и более сложных структурных фрагментов молекулы в формировании электронных переходов, а также отслеживать направления перераспределения электронной плотности в молекуле при переходе в соответствующие возбужденные состояния.

Анализ нескольких длинноволновых переходов в электронных спектрах поглощения халкона и его бензимидазольного аналога в рамках подхода ESSA представлен в таблице 1.

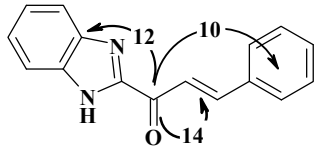
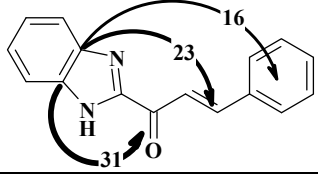
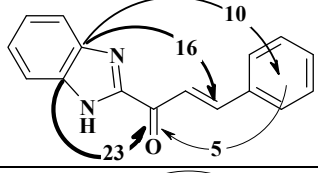
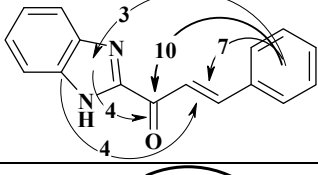
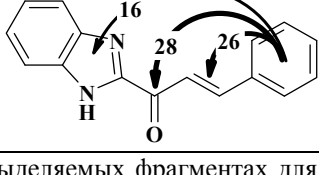
Как видно из приведенных данных 1, современный метод анализа природы электронных возбуждений ESSA [24] дает качественно такие же результаты, как и его π -электронный предшественник [13,14]: в молекулах халкона и его бензимидазольного аналога действительно могут быть выделены квази-независимые хромофорные фрагменты, поочередно вносящие определяющий вклад в формирование отдельных электронных переходов в спектрах поглощения. В длинноволновой области спектров обоих рассматриваемых соединений не были обнаружены

электронные переходы «общемолекулярной» природы, в которых электронное возбуждение равномерно формировалось бы всеми атомами, входящими в состав их молекул.

Таблица 1. Электронные переходы в спектрах поглощения халкона и его бензимидазольного аналога.

Электронный переход		Локализация электронного возбуждения				Перераспределение электронной плотности при переходе в возбужденное состояние
Тип	Энергия, интенсивность	Фенил/бензимидазол	C=O	CH=CH	Фенил	
1	2	3	4	5	6	7
Халкон, ESSA						
S_0-S_1 , пл*	25970 cm^{-1} 385 нм $f=0$	14.8	60.1	17.5	7.6	
S_0-S_2 , пл*	31630 cm^{-1} 316 нм $f=0.725$	17.8	18.8	28.4	35.1	
S_0-S_3 , пл*	34050 cm^{-1} 294 нм $f=0.022$	59.1	16.5	14.0	10.4	
S_0-S_4 , пл*	34940 cm^{-1} 286 нм $f=0.016$	6.1	12.3	15.5	66.1	
S_0-S_5 , пл*	35860 cm^{-1} 279 нм $f=0.048$	47.5	19.9	17.5	15.2	
Халкон, π-электронное приближение ППП						
S_0-S_1	36200 cm^{-1} 276 нм $f=0.955$	10	17	37	36	
S_0-S_2	36940 cm^{-1} 271 нм $f=0.004$	1	2	10	88	
S_0-S_3	37700 cm^{-1} 266 нм $f=0.955$	87	10	2	1	
S_0-S_4	42500 cm^{-1} 235 нм $f=0.219$	57	24	13	7	

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5	6	7
Бензимидазольный аналог халкона, ESSA						
S_0-S_1 , $\pi\pi^*$	23850 cm^{-1} 372 нм $f=0$	16.9	60.3	16.1	6.8	
S_0-S_2 , $\pi\pi^*$	27870 cm^{-1} 359 нм $f=0.155$	56.6	17.2	14.4	11.8	
S_0-S_3 , $\pi\pi^*$	28410 cm^{-1} 352 нм $f=0.682$	47.8	17.3	17.7	17.3	
S_0-S_4 , $\pi\pi^*$	31910 cm^{-1} 313 нм $f=0.152$	27.2	21.8	22.5	28.4	
S_0-S_5 , $\pi\pi^*$	33570 cm^{-1} 298 нм $f=0.016$	8.3	14.6	14.3	62.8	

В таблице жирным шрифтом выделены числа локализации на структурно выделяемых фрагментах для случаев, когда локализация превышает т.н. «средномолекулярное» значение. Для халкона также приведены результаты расчета в π -электронном приближении Паризера-Парра-Поппла (ППП) [13]

Тем не менее, расчеты в рамках более современного метода TD-DFT показали несколько иной результат по сравнению со сделанными ранее в π -электронном приближении: проявление эффекта кросс-сопряжения в молекуле халкона в неэмпирических расчетах отличается от ранее сформулированных представлений, а именно, показывают существенно больший вклад молекулярного фрагмента, присоединенного к мостиковой карбонильной группе, и по представлениям 70/80-х годов, не входившего в состав хромофорного фрагмента, который формирует соответствующий электронный переход. Карбонильная группа, выступавшая по результатам π -электронных расчетов, практически полным прерывателем сопряжения в молекуле, на самом деле таковым не является, и принимает достаточно важное участие в перераспределении электронной плотности в кросс-сопряженной молекуле при ее переходе в возбужденное состояние.

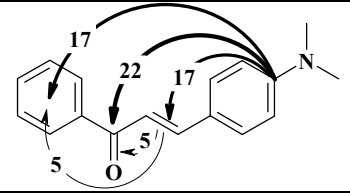
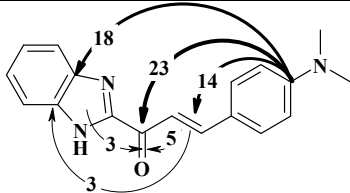
Таким образом, становится понятным эффект замены бензольного кольца при карбонильной группе халкона на бензимидазольный бицикл: последний принимает более существенное участие в перераспределении электронной плотности в молекуле, а усиление внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия, в соответствии с классическими положениями теории цветности [26], должно приводить к заметному батохромному смещению в спектрах поглощения.

Последний эффект демонстрируют данные, приведенные в таблице 2, в которой представлены результаты расчета электронных спектров с применением подхода ESSA диметиламинопроизводных халкона и его бензимидазольного аналога (представлен лишь наиболее длинноволновый переход, наиболее важный с точки зрения формирования окраски).

В обоих случаях локализация электронного возбуждения на части молекулы, не входящей в ее циннамоильный хромофорный фрагмент А оказывается меньше «средне-молекулярной». Тем не менее, определенное увеличение перераспределения электронной плотности за счет

введения бензимидазольного бицикла в молекулу диметиламино-замещенного бензимидазольного халкона по сравнению с его чисто-ароматическим аналогом приводит к батохромному смещению длинноволновой полосы в спектре поглощения, сформированной электронным переходом с преимущественной локализацией на циннамоильном хромофорном фрагменте, примерно на 1500 см^{-1} (25 нм), которое сопровождается также заметным гиперхромным эффектом.

Таблица 2. Длинноволновые электронные переходы в спектрах поглощения N,N-диметиламино-замещенных производных халкона и его бензимидазольного аналога

Электронный переход		Локализация электронного возбуждения				Перераспределение электронной плотности при переходе в возбужденное состояние
Тип	Энергия, интенсивность	Фенил/бензимидазол	C=O	CH=CH	N(CH ₃) ₂ -фенил	
Халкон, 4'-N,N-диметиламино, ESSA						
S ₀ -S ₁ , пл*	26110 см ⁻¹ 383 нм f = 0.786	14.5	<u>17.9</u>	<u>20.0</u>	<u>47.7</u>	
Бензимидазольный аналог халкона, 4'-N,N-диметиламино, ESSA						
S ₀ -S ₁ , пл*	24540 см ⁻¹ 408 нм f = 0.963	19.0	<u>18.3</u>	<u>18.3</u>	<u>44.4</u>	

Таким образом, влияние бензимидазольного фрагмента на спектры поглощения соответствующих гетероциклических аналогов халкона заключается в усилении донорно-акцепторного взаимодействия в их молекулах при переходе в возбужденное состояние.

Литература / References

1. S.V. Kostanecki, G. Rossbach. Ueber die sechs isomeren Monoxybenzalacetophenone (Monooxychalkone). Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 29 (1896) 1488-1494.
2. S.V. Kostanecki, J. Tambor. Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetophenon. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 32 (1899) 1921-1926.
3. N.D. Dhar. The chemistry of chalcones and related compounds. N-Y: A Wiley-Interscience publication, 1981. 285 p.
4. С.М. Десенко, В.Д. Орлов. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. Харьков: Фолио, 1998. 148 с. (S.M. Desenko, V.D. Orlov. Azaheterocikly' na osnove aromaticeskikh nepredel'ny'h ketonov. Har'kov: Folio, 1998. 148 s.)
5. V.A. Chebanov, S.M. Desenko, T.W. Gurley. Azaheterocycles based on α,β -unsaturated carbonyls. Berlin: Springer, 2008. 210 p.
6. J-C. Le Bail, C. Pouget, C. Fagnere, J-P. Basly, A-J. Chulia, G. Habrioux. Chalcones are potent inhibitors of aromatase and 17 β -hydroxysteroid dehydrogenase activities. Life Sciences 68 (2001) 751-761.
7. D.K. Mahapatra, S.K. Bharti. Anti-cancer chalcones: Structural and molecular target perspectives. European Journal of Medicinal Chemistry 98 (2015) 69-114.
8. D.K. Mahapatra, V. Asati, S.K. Bharti. Chalcones and their therapeutic targets for the management of diabetes: Structural and pharmacological perspectives. European Journal of Medicinal Chemistry 98 (2015) 839-865.
9. D.K. Mahapatra, S.K. Bharti. Therapeutic potential of chalcones as cardiovascular agents. Life Sciences. 148 (2016) 154-172.

10. A. Roque, J.C. Lima, A.J. Parola, F. Pina. Substitution and solvent effects in the chalcones isomerization barrier of flavylum photochromic systems. *Photochem. Photobiol. Sci.* 6 (2007) 381-385.
11. J.H. Kim, S.Y. Ban, Q. Zhang, G.W. Kim, M.J. Cho, D.H. Choi. Effect of Photocrosslinking on Photochromism of Chalcone-based Polymeric Materials bearing Spiropyran Dye. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 445 (2006) 307-314.
12. L. Ming, Z.K. Si, Q. Zhang, Q.R. Sheng, M.Z. Xue, Y.G. Liu. Photochemical characterization of bi-functional compounds containing indolinospiropyran and chalcone groups. *Research on Chemical Intermediates*. 41 (2015) 3017-3029.
13. В.Г. Митина, Л.А. Кутуля, А.А. Сухоруков. Проблемы физической органической химии. Харьков: Вища школа, 1989. 152 с. (V.G. Mitina, L.A. Kutulya, A.A. Suhorukov. *Problemy' fizicheskoy organicheskoy himii*. Har'kov: Visch'a shkola, 1989. 152 s.)
14. А.В. Лузанов. Структура электронного возбуждения молекул в квантово-химических моделях. *Успехи химии* 64 (1980) 2086-2095. (A.V. Luzanov. *Struktura e`lektronnogo voz-bujdeniya molekul v kvantovo-himicheskikh modelyah*. *Uspehi himii* 64 (1980) 2086-2095.)
15. A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
16. D.E. Woon, T.H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358-1371.
17. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
18. T. Steiner. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48-76.
19. R.F.W. Bader, Atoms in molecules, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 9-15.
20. R.F.W. Bader, A quantum theory of molecular structure and its applications, *Chem. Rev.* 91 (1991) 893-928.
21. R.F.W. Bader, A bond path: a universal indicator of bonded interactions, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7314-7323.
22. R.F.W. Bader, Bond paths are not chemical bonds, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10391-10396.
23. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с. (A. Gordon, R. Ford. *Sputnik himika*. М.: Mir, 1976. 541 s.)
24. A.V. Luzanov, O.A. Zhikol, Electron invariants and excited state structural analysis for electronic transitions within CIS, RPA, and TDDFT models, *Int. J. Quant. Chem.* 110 (2010) 902-924.
25. E.J. Bylaska, W.A. de Jong, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Apra, T.L. Windus, J. Hammond, P. Nichols, S. Hirata, M.T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R.J. Harrison, M. Dupuis, D.M.A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, Q. Wu, T. Van Voorhis, A.A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G.I. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J.A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dylla, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang. "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1" (2007), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.
26. Б.И. Степанов. Введение в химию и технологию органических красителей. М: Химия, 1984. 592 с. (B.I. Stepanov. *Vvedenie v himiyu i tehnologiyu organicheskikh krasiteley*. М: Himiya, 1984. 592 s.)

Поступила до редакції 4 жовтня 2016 р.

В.Н. Котляр, В.Д. Орлов, А.О. Дорошенко. Електронна абсорбційна спектроскопія бензімідазольних аналогів халкону.

В рамках наближення ESSA проведений теоретичний аналіз електронних спектрів поглинання бензімідазольних аналогів халкону. Показано, що вплив бензімідазольного фрагменту на спектри відповідних аналогів халкону обумовлений посиленням донорно-акцепторної взаємодії в їх молекулах при переході до збудженого стану за рахунок введеного гетероциклу.

Ключові слова: бензімідазольні аналоги халкону, електронні спектри поглинання, метод ESSA.

V.N. Kotlyar, V.D. Orlov, A.O. Doroshenko. Electronic absorption spectroscopy of the benzimidazolic analogs of chalcone.

The electronic absorption spectra of the benzimidazolic analogs of chalcone were analyzed theoretically in the framework of ESSA approach. The benzimidazole moiety was shown to influence the spectral characteristics of the investigated compounds via the intensification of intramolecular donor-acceptor interactions at their electronic excitation.

Keywords: benzimidazolic analogs of chalcone, electronic absorption spectra, ESSA approach.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 27 (50), 2016

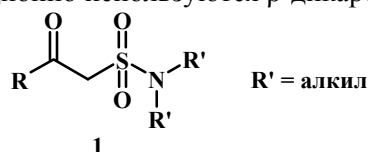
УДК 547.452.4:(542.913+543.42)

СИНТЕЗ АЦИЛМЕТАНСУЛЬФАМИДОВ ПО РЕАКЦИИ КЛЯЙЗЕНА**Е.Г. Швец, М.А. Колосов, А.В. Подворотняя, В.Д. Орлов**

Разработан метод получения ценных билдинг-блоков – N,N-дизамещенных β-кетосульфамидов – на примере конденсации N,N-дизамещенных метансульфамидов с этилбензоатом, метилциннамоатом и этилацетатом по Кляйзену. Показано, что при использовании в исследуемой реакции этилацетата образование ацетоуксусного эфира идет лишь в незначительной степени.

Ключевые слова: β-кетосульфамиды, конденсация Кляйзена, 1-(метилсульфонил)пиперидин.

β-Кетосульфамиды типа **1** являются ценными билдинг-блоками, которые могут быть в перспективе использованы в реакции Биджинелли, синтезе дигидропиридинов по Ганчу и других превращениях, в которых традиционно используются β-дикарбонильные соединения [1–5].



Отметим, что при использовании в упомянутых реакциях соединений **1** в гетероциклический фрагмент вводится сульфамидный заместитель, фармакофорные свойства которого давно известны [6–7].

Ранее [8] для синтеза соединений этого типа мы использовали последовательное литирование N,N-дизамещенного метансульфамида, действие алифатического альдегида и затем окисление полученного β-сульфоспирта (подобно [9]).

Нам представлялся весьма перспективным способ получения соединений типа **1** путем конденсации Кляйзена N,N-дизамещенных метансульфамидов и сложных эфиров, что позволило бы избежать реакций литирования при низких температурах [10] и использования производных ацетонсульфокислоты [11].

Поскольку подходы к синтезу данных соединений весьма мало изучены, исследование возможности их получения по Кляйзену является актуальной задачей.

В качестве модельной реакции было выбрано взаимодействие 1-(метилсульфонил)пиперидина **2a** и этилбензоата, который принципиально не может дать продуктов самоконденсации, по стандартным методикам получения β-дикарбонильных соединений по Кляйзену [12, 13] (схема 1).

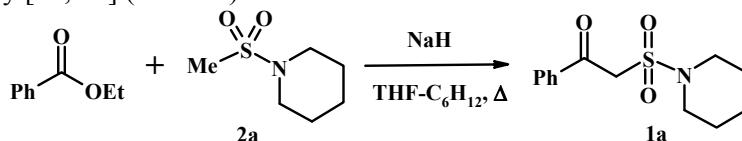


Схема 1

В ходе отработки условий реакции мы варьировали время кипячения и соотношение реагентов (таблица 1).

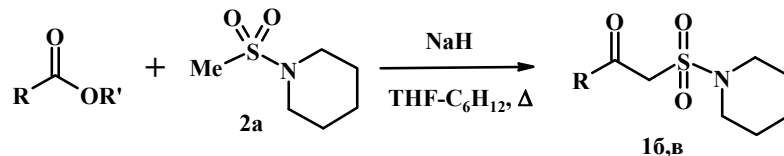
Опыт	Время кипячения, ч.	Избыток NaH относительно сульфамида, экв.	Избыток PhCOOEt относительно сульфамида, экв.	Выход продукта, %
1	3	1.2	1.5	38
2	13	1.5	1.5	48
3 ¹⁾	16	1.7	1.5	79

1) см. экспериментальную часть.

После отработки методики синтеза соединения **1a** мы применили её для получения соединений **1б,в** (схема 2), используя сложные эфиры иной природы. Время кипячения в случае мало-

активного метилциннамоата увеличили до 21 часа, а при использовании более реакционноспособного этилацетата – уменьшили до 14 часов (см. экспериментальную часть).

Стоит отметить, что использование этилацетата в качестве карбонильного компонента реакции приводит к ожидаемой примеси ацетоуксусного эфира на уровне 10-15 % (вероятно, из-за сравнимых значений pK_a этилацетата и сульфида), однако продукт реакции **1в** можно эффективно перекристаллизовать из этанола.



16: R = PhCH=CH, R' = Me (61 %)

1в: R = Me, R' = Et (48 %)

Схема 2

В качестве примера на рис. 1 приведен ^1H ЯМР-спектр соединения **2б**, в котором наблюдаются дублеты протонов циннамоильного фрагмента при 7.72 м. д. и 7.00 м. д., соответственно, мультиплеты протонов ароматического кольца в областях 7.68–7.71 м. д. и 7.42–7.46 м. д., синглет протонов метиленовой группы при 4.50 м. д. и мультиплеты протонов пиримидинового цикла в области сильных полей (3.14–3.18 м.д. и 1.44–1.53 м.д.).

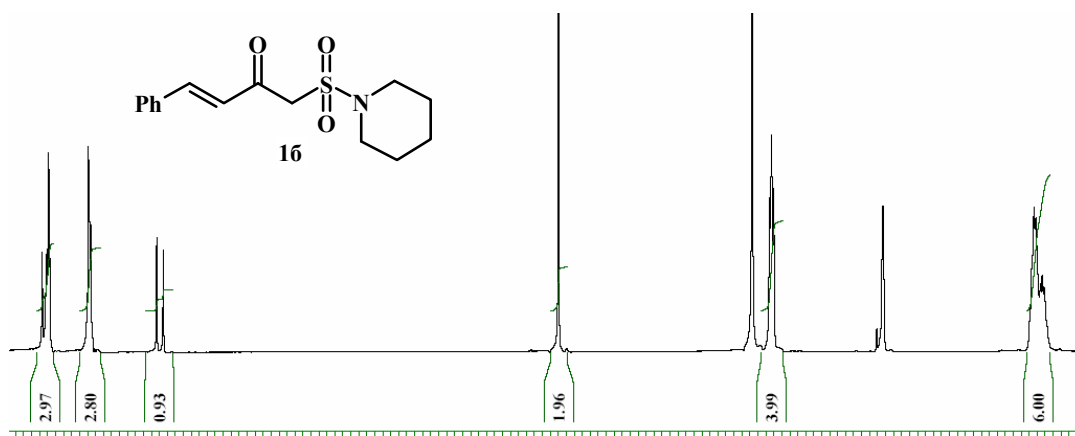


Рисунок 1. ^1H ЯМР-спектр соединения **1б**.

При введении в реакцию N,N-диметилметансульфонамида вместо 1-(метилсульфонил)пиперидина в аналогичных условиях оказалось, что процесс идет более активно, и после обработки реакционной смеси, кроме целевого β -кетосульфида **1г** и исходных соединений, в ней было обнаружено некоторое количество ацетоуксусного эфира. Разделить указанную смесь перегонкой не удалось из-за близких температур кипения ее компонентов. В то же время, снижение температуры реакции до комнатной позволило выделить целевое вещество **1г** с выходом 58 % (схема 3, см. эксп. часть).

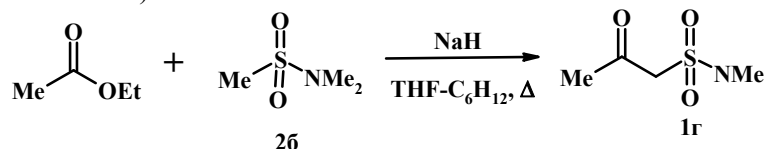


Схема 3

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H были измерены на приборе Bruker Avance 400 (400 МГц) в растворах ДМСО- d_6 . Температуры плавления определяли на столике Кюфлера. ТГФ (НПП «Укроргсинтез») абсолютизировали перегонкой над расплавленным калием непосредственно.

венно перед использованием. Этилацетат (НПП «Укроргсинтез») перегоняли и высушивали над прокаленным K_2CO_3 . Без дополнительной очистки использовали коммерчески доступные растворители и реактивы: хлористый метилен, сульфат натрия, гидрид натрия (суспензия 60% в минеральном масле), метанол, этанол, циклогексан, уксусную кислоту, серную кислоту (всё – НПП «Укроргсинтез») и метилциннамоат (Химический завод имени Войкова). Этилбензоат делали по общей методике (напр., [12]). Метансульфамиды были получены по литературной методике [14] исходя из метансульфохлорида (Sigma-Aldich), пиперидина (НПО «Биохимреактив») и гидрохлорида диметиламина (Ангарский завод химреактивов). Соединение **1в** известно [8]. Все синтезы проводили в атмосфере аргона.

β-Кетосульфамиды (1а,б). К суспензии NaH (60 % в масле, 1.7 г, 42.8 ммоль) в 30 мл смеси ТГФ–циклогексан (1:1 об.) при перемешивании приливают раствор 1-(метилсульфонил)пиперидина **2а** (4.1 г, 25.1 ммоль) и соответствующего сложного эфира (37.7 ммоль) в 5 мл ТГФ, после чего смесь кипятят (для соединения **1а** – 16 часов, для соединения **1б** – 21 час, для соединения **1в** – 14 часов). После охлаждения реакционную смесь фильтруют, осадок натриевой соли продукта реакции промывают ТГФ (3 × 10 мл), после чего его растворяют в 100 мл воды, к смеси добавляют уксусную кислоту до pH 7. Водную фазу обрабатывают, как указано ниже.

1-(1-Пиперидинилсульфонил)-2-фенилэтаналь (1а). После нейтрализации водную фазу экстрагируют CH_2Cl_2 (3 × 40 мл), экстракт сушат над Na_2SO_4 , осушитель фильтруют. После упаривания растворителя при пониженном давлении получают продукт реакции **1а**, который очищают перекристаллизацией из EtOH. Выход 5.31 г (79 %), бесцветные кристаллы, т. пл. 92–95 °С. Спектр ЯМР 1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 8.01 (2H, д, Ar, *J* = 7.2); 7.66 (1H, т, Ar); 7.53 (2H, т, Ar); 4.83 (2H, с, SCH_2); 3.12–3.20 (4H, м, $N(CH_2)_2$); 1.42–1.55 (6H, м, $(CH_2)_3$).

4-(1-Пиперидинилсульфонил)-1-фенилбут-1-ен-3-он (1б). В водной фазе выпадает осадок, который фильтруют, промывают водой, высушивают на воздухе, после чего перекристаллизовывают из MeOH. Выход 4.50 г (61 %), бесцветные кристаллы, т. пл. 87–90 °С. Спектр ЯМР 1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 7.72 (1H, д, $CH=CH$, *J* = 12.0); 7.68–7.71 (2H, м, ArH); 7.42–4.46 (3H, м, ArH); 7.00 (1H, д, $CH=CH$, *J* = 16.4); 4.50 (2H, с, SCH_2); 3.14–3.18 (4H, м, $N(CH_2)_2$); 1.44–1.53 (6H, м, $(CH_2)_3$).

1-(1-Пиперидинилсульфонил)ацетон (1в). К суспензии NaH (60 % в масле, 1.7 г, 42.8 ммоль) в 30 мл смеси ТГФ–циклогексан (1:1 об.) при перемешивании приливают раствор 1-(метилсульфонил)пиперидина **2а** (4.1 г, 25.1 ммоль) в 5 мл ТГФ и перемешивают один час. После этого по каплям в течение 40 минут добавляют этилацетат (2.4 г, 27.7 ммоль), после чего реакционную смесь кипятят в течение 14 часов. После охлаждения смесь фильтруют, осадок промывают ТГФ (3 × 10 мл), после чего растворяют в 100 мл воды, смесь нейтрализуют добавлением уксусной кислоты. Целевое вещество экстрагируют CH_2Cl_2 (3 × 40 мл), экстракт сушат над Na_2SO_4 , осушитель фильтруют. После упаривания растворителя при пониженном давлении получают продукт **1в**. Перекристаллизация из этанола. Выход 2.48 г (48 %), бесцветные кристаллы, т. пл. 57–59 °С (лит. 57–59 °С [8]).

Получение N,N-диметил-2-оксо-1-пропансульфонамида (1г). К суспензии NaH (60 % в масле, 2.52 г, 63.0 ммоль) в 30 мл смеси ТГФ–циклогексан (1:1 об.) при перемешивании добавляют раствор N,N-диметилметансульфонамида **2б** (3.1 г, 25.2 ммоль) в 15 мл ТГФ, смесь перемешивают один час при комнатной температуре. Далее по каплям в течение 30 минут добавляют этилацетат (4.44 г, 50.4 ммоль). Смесь перемешивают 17 часов. Затем реакционную смесь фильтруют, осадок промывают ТГФ (3 × 10 мл), после чего растворяют в 100 мл воды и нейтрализуют конц. серной кислотой. Водный слой экстрагируют CH_2Cl_2 (3 × 40 мл), экстракт сушат над Na_2SO_4 , осушитель фильтруют. После упаривания растворителя при пониженном давлении получают продукт **1г**. Выход 2.45 г (59 %), бесцветные кристаллы, т. пл. 40–42 °С. Спектр ЯМР 1H , δ, м. д. (*J*, Гц): 4.25 (2H, с, SCH_2); 2.75 (6H, с, $N(CH_3)_2$); 2.26 (3H, с, CH_3).

Литература

1. K. Singh, K. Singh // Adv. Heterocycl. Chem. – 2012. – P. 223–308.
2. C. O. Kappe // Acc. Chem. Res. – 2000. – Vol. 33. – P. 879–888
3. A. A. Fesenko, A. D. Shutalev // Tetrahedron. – 2010. – Vol. 66. – P. 7219–7226.
4. J.-P. Wang, Y. Liu // RCS Adv. – 2012. – Vol. 2. – P. 9763–9777.
5. P. A. Hopes, A. J. Parker, I. Patel // Org. Process Res. Dev. – 2006. – Vol. 10. – P. 808–813.

6. A. Vandi, Th. Moeller, L. F. Audrieth // J. Org. Chem. – 1961. – Vol. 26. – P. 1136–1138.
7. R. J. Henry // Bacteriol. Rev. – 1943. – Vol. 7, № 4. – P. 175–262.
8. М. А. Колосов, М. Д. К. Ал-Огаили, О. Г. Кулык, В. Д. Орлов // Хим. гетероцикл. соед. – 2015. – 51, № 7 – С. 691–694.
9. E. J. Corey, M. Chaykovsky // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – Vol. 87. – P. 1345–1353.
10. M. Leclercq, M.-J. Brienne // Tetrahedron. Lett. – 1990. – Vol. 31. – P. 3875–3878.
11. F. Ogura, T. Otsubo, T. Sakamoto, H. Yamaguchi // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1984. – Vol. 57. – P. 1691–1692.
12. Органикум: в 2 т. Пер. с нем. 4-е изд. / [Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер, К. Гевальд и др.] – М.: Мир, 2008. – Т. 2 – 488 с.
13. Методы эксперимента в органической химии. Пер. с нем. 3-е изд. / [Вейганд-Хильгетаг] – М.: Химия, 1968. – 944 с.
14. G. Zhou, P. Ting, R. Aslanian, J. Piwinski // J. Org. Lett. – 2008. – 10, № 12. P. 2517–2520.

References

1. K. Singh, K. Singh // Adv. Heterocycl. Chem. – 2012. – P. 223–308.
2. С. О. Каппе // Acc. Chem. Res. – 2000. – Vol. 33. – P. 879–888
3. A. A. Fesenko, A. D. Shutalev // Tetrahedron. – 2010. – Vol. 66. – P. 7219–7226.
4. J.-P. Wang, Y. Liu // RCS Adv. – 2012. – Vol. 2. – P. 9763–9777.
5. P. A. Hopes, A. J. Parker, I. Patel // Org. Process Res. Dev. – 2006. – Vol. 10. – P. 808–813.
6. A. Vandi, Th. Moeller, L. F. Audrieth // J. Org. Chem. – 1961. – Vol. 26. – P. 1136–1138.
7. R. J. Henry // Bacteriol. Rev. – 1943. – Vol. 7, № 4. – P. 175–262.
8. М. А. Колосов, М. Д. К. Ал-Огаили, О. Г. Кулык, В. Д. Орлов // Chem. Heterocycl. Compd. – 2015. – Vol. 51. – P. 691–694.
9. E. J. Corey, M. Chaykovsky // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – Vol. 87. – P. 1345–1353.
10. M. Leclercq, M.-J. Brienne // Tetrahedron. Lett. – 1990. – Vol. 31. – P. 3875–3878.
11. F. Ogura, T. Otsubo, T. Sakamoto, H. Yamaguchi // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1984. – Vol. 57. – P. 1691–1692.
12. Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum. 22. Aufl. / [H. G. O. Becker et al.] – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 874 s.
13. Organisch-chemische experimentierkunst. 3. Aufl. / [C. Weygand, G. Hilgetag] – Leipzig: Johann Ambrosius Barth Verlag, 1964. – 1142 s.
14. G. Zhou, P. Ting, R. Aslanian, J. Piwinski // J. Org. Lett. – 2008. – 10, № 12. P. 2517–2520.

Поступила до редакції 8 жовтня 2016 р.

М.О. Колосов, О.Г. Швець, А.В. Підворотняя, В.Д. Орлов. Синтез ацилметансульфамідів за реакцією Кляйзена.

Розроблено метод отримання цінних білдинг-блоків – N,N-дизаміщених β-кетосулфамідів – на прикладі конденсації N,N-дизаміщених метансульфамідів з етилбензоатом, метилциннамоатом та етилацетатом за Кляйзеном. Показано, що при використанні у досліджуваній реакції етилацетату утворення ацетооцтового ефіру відбувається лише в незначній мірі.

Ключові слова: β-кетосулфаміди, конденсація Кляйзена, 1-(метилсульфоніл)піперидин.

M.A. Kolosov, E.H. Shvets, A.V. Podvorotnyaya, V.D. Orlov. Synthesis of acylmethanesulfonamides by Claisen reaction.

A method of valuable building-blocks – N,N-disubstituted β-ketosulfonamides – synthesis was developed on the example of condensation of N,N-disubstituted methanesulfonamides with ethyl benzoate, methyl cinnamate and ethyl acetate by Claisen. It was shown, that when ethylacetate is used in investigated reaction the formation of ethyl acetoacetate occurs only in small amounts.

Keywords: β-ketosulfonamides, Claisen condensation, 1-(methylsulfonyl)piperidine.

УДК 547.7/8

**ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
XII. N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И СОПОЛИМЕРЫ
N-ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ АКРИЛАМИДА, ГЕТАРИЛАКРИЛАТОВ,
АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

А.П. Шкумат, В.В. Семенченко

Разработаны новые подходы для создания производных полиакриловой кислоты и полиакриламида. Синтезированы и исследованы сополимеры акриламида, акриловой кислоты, N-гетарилзамещенных акриламидов и гетарилакрилатов, обладающих люминесцентными свойствами. Изучены их ИК-спектры, электронные спектры поглощения и люминесценции.

Ключевые слова: синтез, акриламид, полиакриламид (ПАА), акриловая кислота, полиакриловая кислота (ПАК), O-гетарилакрилаты, N-гетарилакриламиды, сополимеры, люминофоры, ИК-спектры, электронные спектры поглощения и флуоресценции.

Настоящим сообщением мы продолжаем [1–4] публикацию результатов исследования водорастворимых люминесцирующих полимеров производных полиакриламида (ПАА) и полиакриловой кислоты (ПАК), которые могут использоваться в качестве рабочей добавки к промышленным образцам ПАА, частично гидролизованного ПАА или ПАК с целью высокоэффективного и надежного контроля содержания остаточного ПАА в рабочих смесях, сточных водах и т.д.

Водорастворимые полимеры и сополимеры находят широкое применение в разных сферах деятельности человека [5–16]. Важнейшими являются сополимеры на основе акриловой кислоты (АК) и акриламида (АА).

Ранее [1–4] нами были исследованы условия осадительной полимеризации АА и сополимеризации его с мономерами-люминофорами. Было установлено, что оптимальным является использование полярных апротонных растворителей с температурой кипения не менее 70 – 80 °С (для эффективного образования радикалов из применяемых в синтезе инициаторов – перекиси бензоила или бисазобутиронитрила). Большинство синтезов проводилось нами в среде диоксана или этилацетата при 70 – 80 °С, что приводило к образованию ПАА и его модификатов с хорошим выходом.

Следует отметить, что в качестве инициаторов полимеризации АА или АК, могут применяться инициаторы различных классов – например, персульфаты и пербораты щелочных металлов и аммония, пероксид бензоила (ПБ), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), УФ- и γ -излучение. При использовании в синтезе непредельных соединений с флуоресцирующими ароматическими или гетероциклическими фрагментами круг инициаторов резко сокращается – пригодны только те, которые хорошо растворяются в органической среде, а именно перекись бензоила и динитрил азо-бисизомасляной кислоты. Они имеют высокую эффективность инициирования (для ПБ она составляет 0.87, а для ДАК – 0.82). Однако, предпочтительным является использование ДАК, поскольку он легко очищается путем перекристаллизации из метанола.

Одно из исследованных направлений создания непредельных соединений с флуоресцирующими ароматическими или гетероциклическими фрагментами – использование amino- и гидроксилсодержащих люминофоров с последующим их ацилированием хлорангидридом акриловой кислоты или малеиновым ангидридом. Вторым вариантом был выбран нами как предпочтительный. Таким образом, чрезвычайно важной становилась подготовка мономеров, содержащих необходимые фрагменты будущих макромолекул. Как флуоресцирующие фрагменты использовались 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолин, 5-(4-аминофенил)-2-(2-тиенил)-1,3,4-оксодиазол, N-фенил-4-аминонафталимид, 4-морфонилнафталгидразид, гидразид 4-аминонафталевой кислоты, 3,6-диаминоакридин, 1-фенил-3-арил-5-(2-фурил)-2-пиразолины (где 3-арил – фенил-, 4-ацетиламинофенил-, 4-бромфенил-, 4-бифенил-, 3-пиридил-),

4,4'-бис[(1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин-3-ил)дифенил и 1,3-дифенил-5-(2'-фенилэтенил)-2-пиразолин, 4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидроксibenзилиден)анилин, 2-(2-фурил)-5-(2-нафтил)-1,3-оксазол и 2-(2-фурил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-оксазол, трипафлавин, акридиновый желтый, пирен, рибофлавин, гидроксизамещенные кумарина и др.

Одно из возможных направлений синтеза новых сополимеров на основе АА и АК – модификация структуры материнских молекул путем использования матрицы молекул ПАА и ПАК для прививки в их боковые группы фрагментов, позволяющих получить новые функциональные возможности полимеров и сополимеров. Однако, такой путь модификации структуры ПАА достаточно нелегкий с точки зрения практического применения, особенно в случае необходимости введения сложных фрагментов.

В данном сообщении иллюстрируется возможность получения сополимеров методом прививки флуоресцирующих фрагментов на материнские макромолекулы ПАК. Прямое получение N-гетарилзамещенных акриламидов ацилированием соответствующих аминов затруднительно, поскольку хлорангидрид АК легко полимеризуется во время реакции ацилирования. Следовало разработать метод прививки на заранее синтезированную ПАК. ПАК получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты. Инициаторы ДАК и ПБ – наилучшие для радикальной полимеризации АА с целью получения ПАА со сравнительно низкой молекулярной массой (методом осадительной полимеризации) [1–4], были нами выбраны также для полимеризации АК – начальной стадии настоящего исследования. С целью прививки флуоресцирующих фрагментов мы решили на раствор ПАК в апротонном растворителе воздействовать раствором хлористого тионила, превращая действием последнего ПАК в сополимер АК и хлорангидрида АК, а затем ацилированием привить amino- и оксизамещенные люминофоры.

Была проведена серия экспериментов для определения оптимальных растворителей для проведения реакций. В результате наиболее подходящим растворителем из серии испытуемых (бензол, ксилолы, этилацетат, нитрометан, диоксан и др.) оказался диоксан, обеспечивающий наиболее удовлетворительную растворимость ПАК. Очищенный диоксан перед использованием проверяли на наличие пероксидных соединений пробой с 1%-ным раствором KI и 1%-ым раствором крахмала (отсутствие синей окраски указывает на пригодность растворителя для использования в синтезах без дополнительной очистки).

Таким образом в результате проведенной серии предварительных опытов оптимальными условиями оказались: растворитель – диоксан, превращение карбоксильных групп ПАК в хлорангидридную – раствор SOCl_2 в диоксане. Вместе с тем следует отметить недостаток этого метода – полученные в растворе сополимеры АК и её хлорангидрида обладают меньшей растворимостью в диоксане, нежели ПАК, поэтому прививка частично проходит в системе раствор–гель и, следовательно, в местах более доступных, находящихся на поверхности полимерного клубка.

Превращения АК и АА, в предыдущих и настоящем сообщении, таким образом, проводились в соответствии с общей схемой (см. Схема 1).

В настоящем сообщении рассматриваются сополимеры АК, АА, N-гетарилзамещенных акриламидов, аналогичных N-гетарилзамещенных малеамидов и некоторых сополимеров АК, АА, O-гетарилзамещенных акрилатов (используя в качестве исходных люминофоров рибофлавин (РФ), трипафлавин (ТФ), акридиновый желтый (АЖ), 7-гидрокси-4-метилкумарина (ГМК) и аминокзамещенные ряда 1,3,5-триарил-2-пиразолина), структурные формулы и условные обозначения которых представлены на рисунках 1 и 2.

Для получения водорастворимых сополимеров АА, АК и специально функционализированных люминофоров (N-гетарилмалеамидов и O-гетарилмалеатов), таким образом, было проведено ацилирование хлорангидридом ПАК трипафлавина, акридинового желтого, рибофлавина, 7-гидрокси-4-метилкумарина и аминокзамещенных ряда 1,3,5-триарил-2-пиразолина, как пример, – люминофоров, содержащих гидроксильные и аминокгруппы, во-первых, и мало- или нерастворимых в воде соединений, во-вторых. Следует указать, что при наличии нескольких реакционных центров (в случае рибофлавина – трёх, акридиновых красителей – двух) возможно трис- или бис-ацилирование, однако в дальнейшем это либо не скажется на спектральных характеристиках водорастворимого полимера (производные рибофлавина) или приведет к незначительному уширению спектрального диапазона флуоресценции (акридиновые красители).

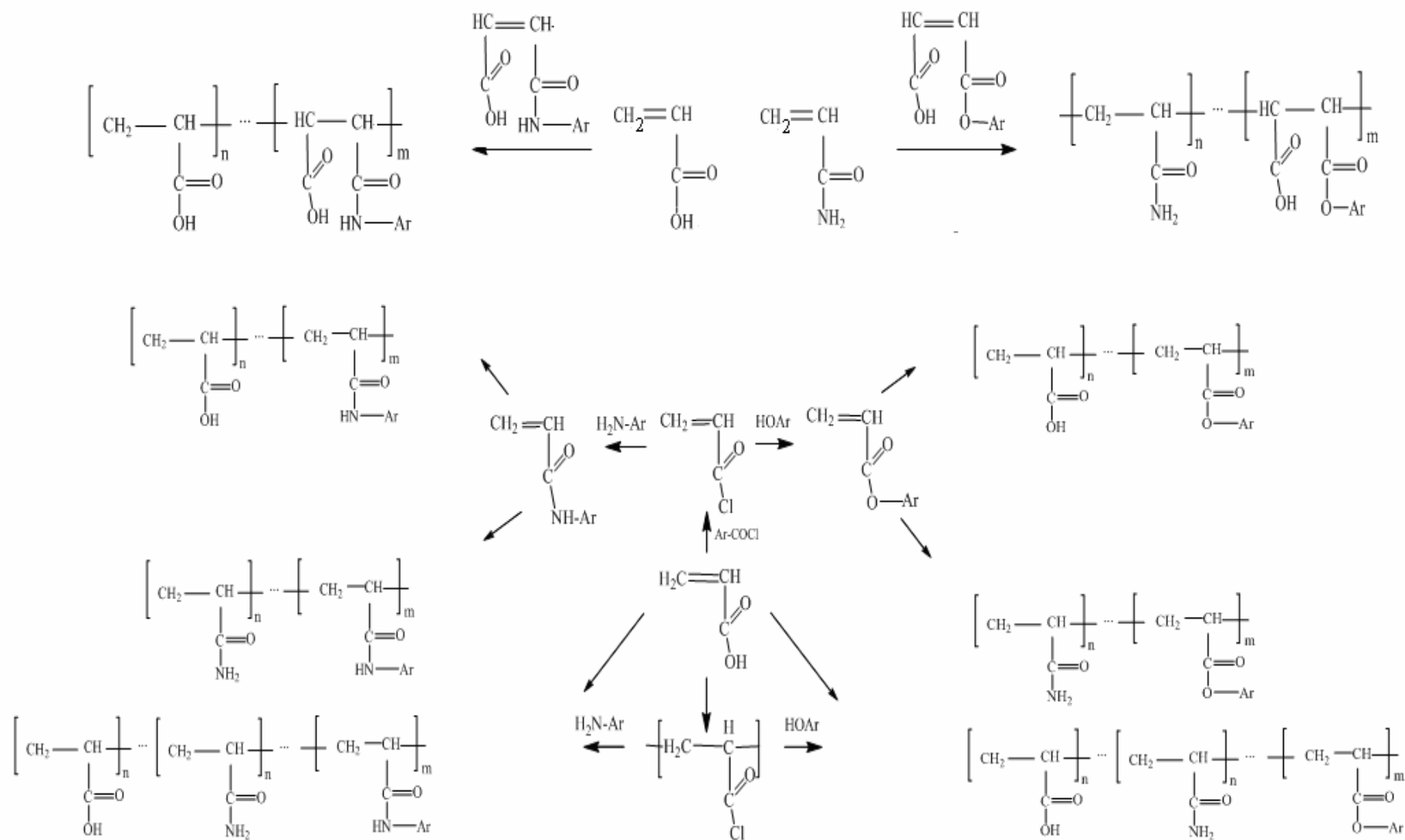


Схема 1. Общая схема получения производных АК и АА

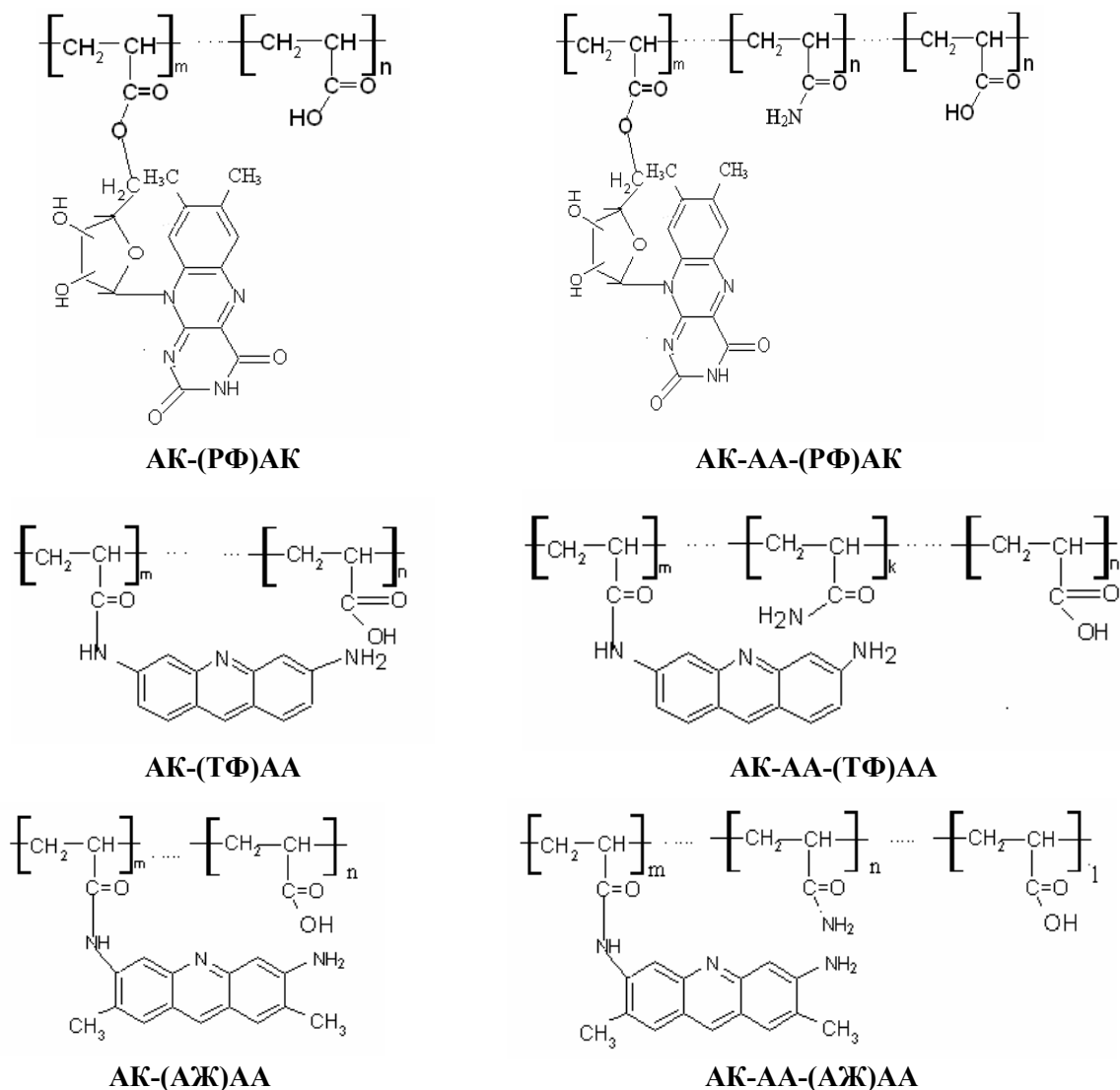


Рисунок 1. Сополимеры АК, АА и N-гетарилакриламидов или O-гетарилакрилатов (структурные формулы и их условные обозначения) на основе PФ, ТФ и АЖ.

N-гетарилзамещенные малеамиды и O-гетарилзамещенные акрилаты получали путем сплавления соответствующих аминов или фенолов (в значительном избытке расплавленного малеинового ангидрида при температуре расплава не ниже 150 °C) (см. Схемы 2 – 3)

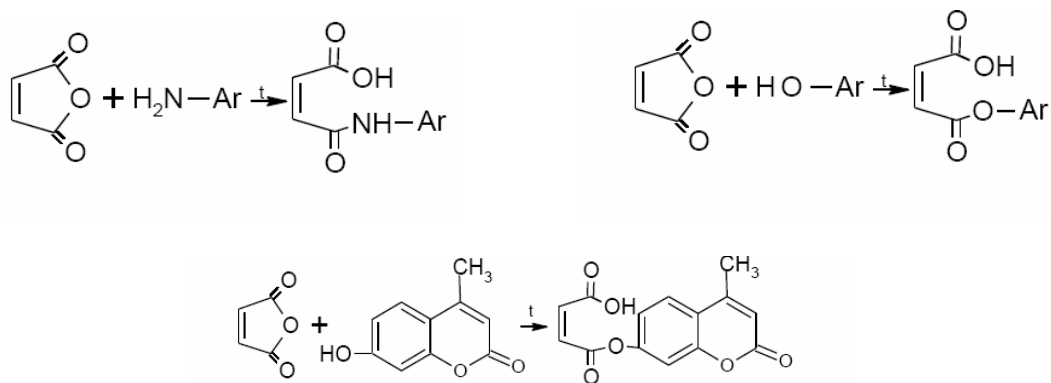


Схема 2. Общая схема получения N-гетарилмалеамидов и O-гетарилмалеатов и, в частности, пример взаимодействия с 7-гидрокси-4-метилкумарином и рибофлавином (показано только ацилирование по гидроксиметильной группе, как наиболее вероятному месту ацилирования)

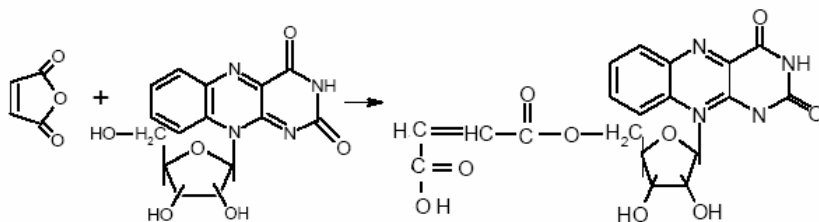
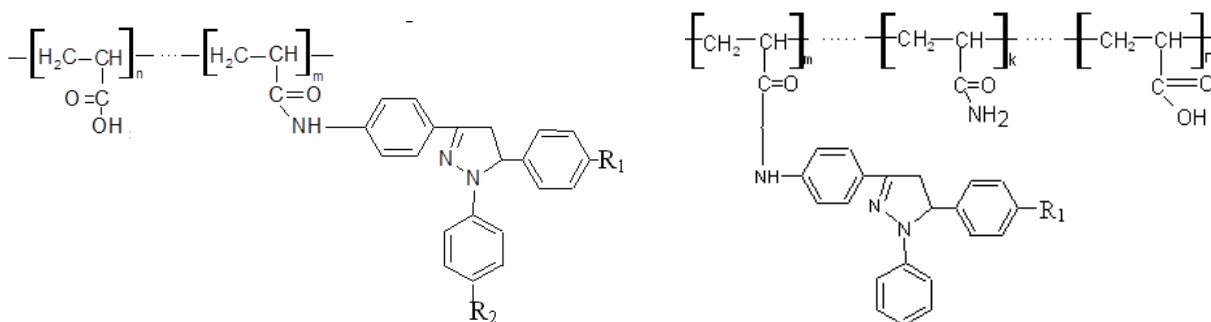
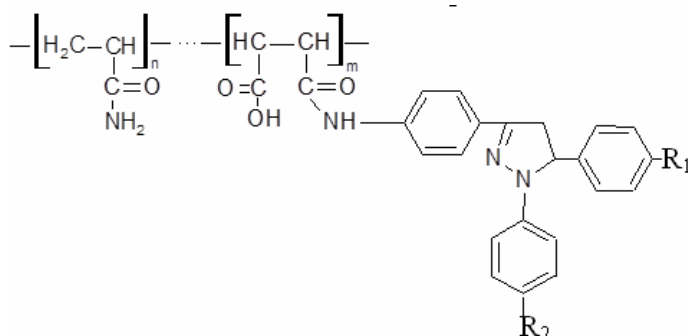


Схема 2. (продолжение)

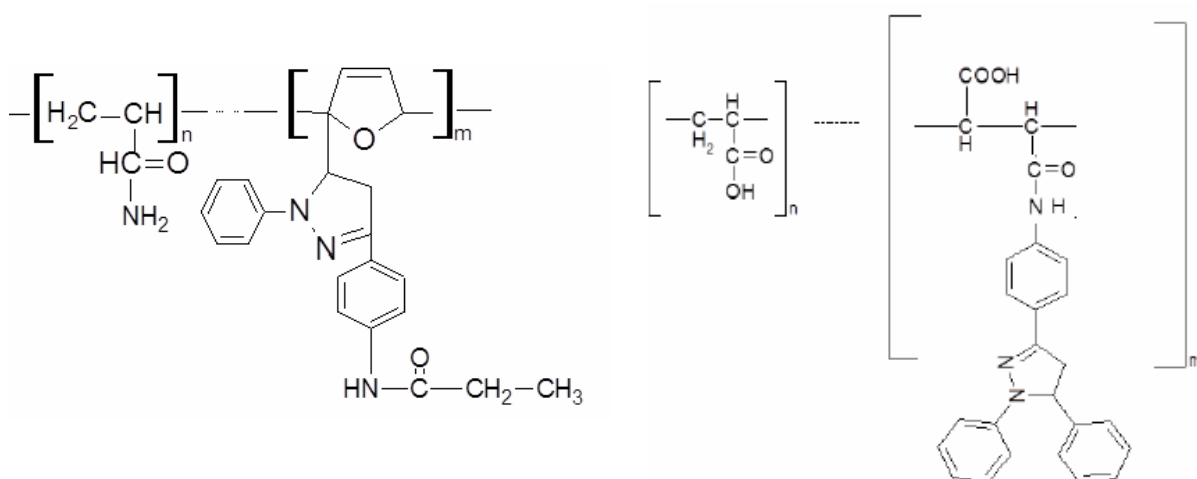


AK-(Пир)AA

AK-AA-(Пир)AA



AA-(Пир)MA (где R₁ = H, OCH₃, F, Cl, Br; R₂ = H, Cl)



AA-ФурПир

AK-MA(ТФП)

Рисунок 2. Сополимеры АК, АА и N-гетарилакриламида (или N-гетарилмалеамида), АА и 2-гетарилфурана, содержащие фрагменты замещенных 1,3,5-триарил-2-пиразолина (обозначения заместителей при соответствующих структурных формулах)

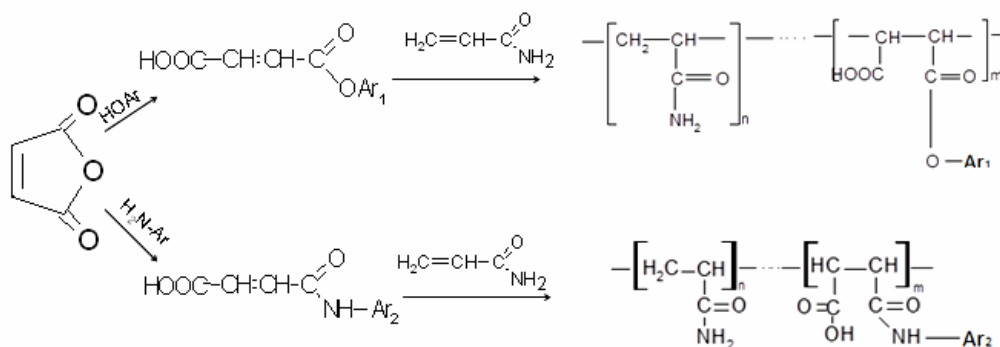


Схема 3. Общая схема получения сополимеров акриламида и О-гетарилмалеатов (первый путь), акриламида и N-гетарилмалеамидов (второй путь)

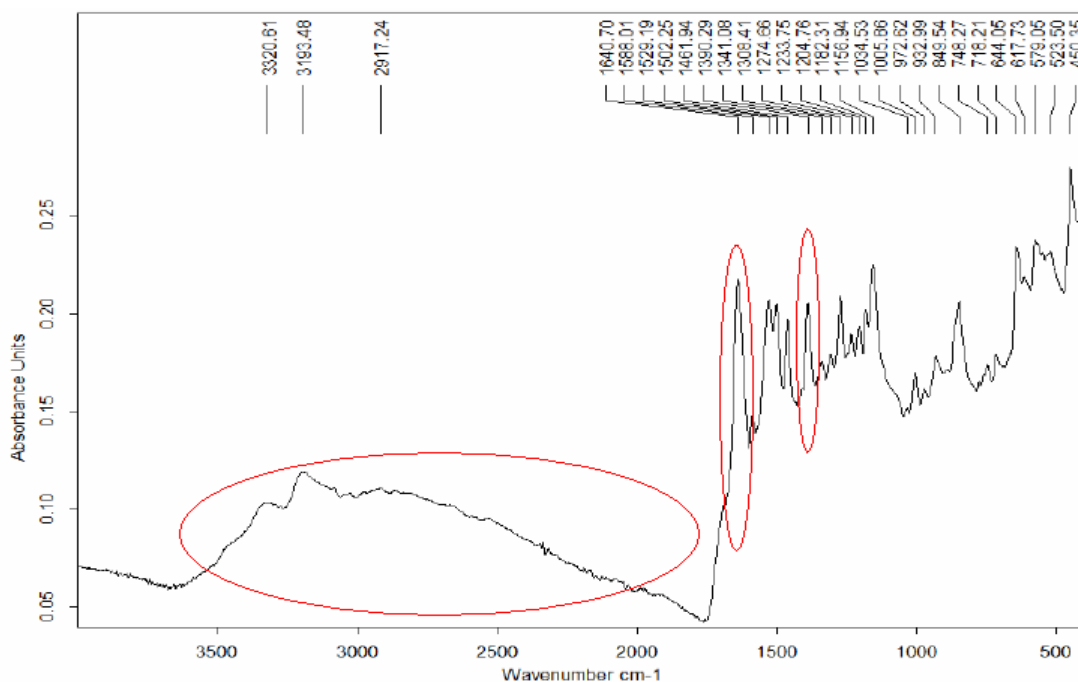


Рисунок 3. ИК-спектр мономера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеида

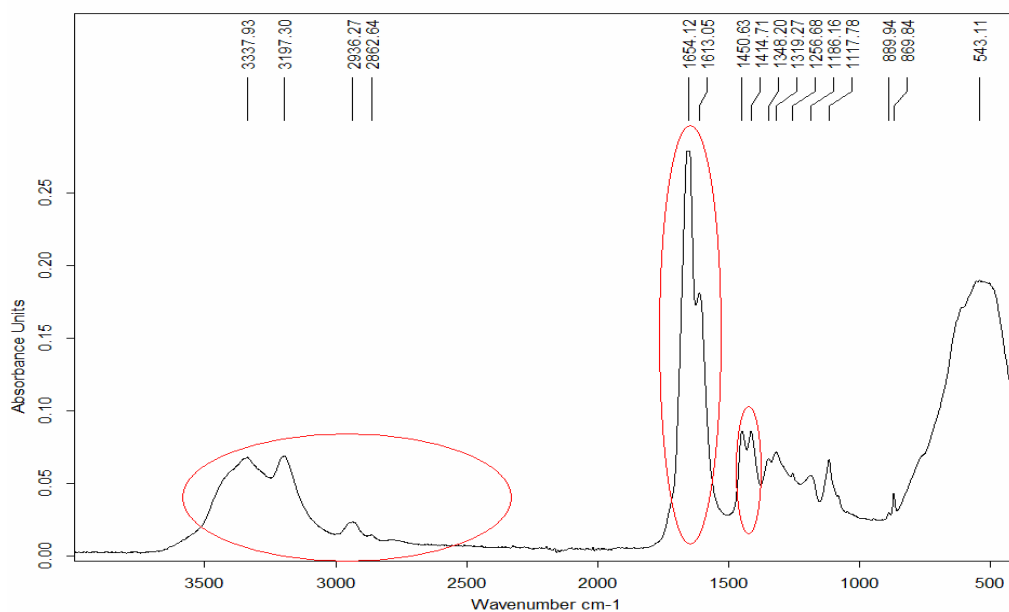


Рисунок 4. ИК-спектр сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеида и акриламида – АА-(АЖ)МА

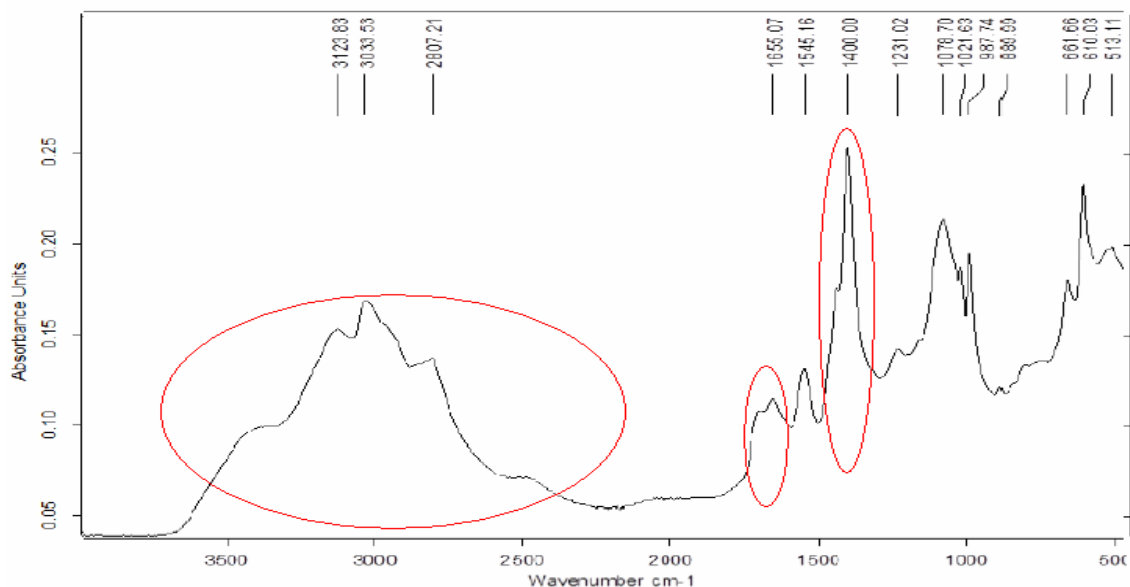


Рисунок 5. ИК-спектр сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида, акриловой кислоты и акриламида – АК-АА-(АЖ)АМ

Полученные таким образом сополимеры АК, АА и специально функционализированных люминофоров представляют собой твердые флуоресцирующие образцы, легко растворимые в воде. Вследствие возможного загрязнения сополимеров исходными люминофорами контроль чистоты конечных продуктов проводили методом ТСХ – сополимеры оставались на линии старта, а возможные флуоресцирующие загрязнения элюировались. Очистка конечных продуктов проводилась путем пересадки их из водных растворов ацетоном или метанолом.

Проведенные нами исследования (электронные спектры поглощения и флуоресценции, ИК-спектры) подтверждают образование выше указанных структур.

Подтверждением образования полученных сополимеров является ИК-спектры (интенсивные пики в области $1600\div 1750\text{ см}^{-1}$ соответствует $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$, CONH-Ar , $-\text{COOAr}$ – группам, в области $\approx 2500\div 3600\text{ см}^{-1}$ интенсивные структурированные полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями свободных гидроксильных, карбоксильных и аминогрупп и множеством образовавшихся водородных связей различных типов – между $-\text{COOH}$ и $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONH-Ar}$, $-\text{COOAr}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N=}$ гетероциклов и, безусловно, между самими карбоксильными группами. Однако необходимо учесть также и то, что макромолекулы находятся в виде сложных неупорядоченных клубков и что все указанные группы макромолекул находятся в мало предсказуемых взаимных положениях (не всегда доступных к образованию водородной связи). Как видно из примера представленных ИК спектров (Рис. 3-5; наиболее информативные области спектров отмечены овалами) N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида, сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида и акриламида и сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида, акриловой кислоты и акриламида различия существенные как в указанных областях спектра, так и в области «отпечатков пальцев», и, в то же время, в каждом из них имеются характерные полосы поглощения, соответствующие их химическому строению и межмолекулярному и внутримолекулярному (между группами разных элементарных звеньев одной макромолекулярной цепи) взаимодействию $-\text{COOH}$ с $-\text{NH}_2$, $-\text{NH-Het}$ и $-\text{N=}$ гетероциклов. Так сравнение ИК-спектров (по положению, интенсивности, и форме полос) мономера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида (Рис. 3) и сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида и акриламида – АА-(АЖ)МА (Рис. 4) позволяет отметить существенный вклад поглощения амидных групп (1654 см^{-1}) для АА-(АЖ)МА, межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ - групп для N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида (область $3600\text{-}1800\text{ см}^{-1}$), а сравнение этих спектров со спектром сополимера N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]малеамида, акриловой кислоты и акриламида – АК-АМ-(АЖ)АМ (Рис. 5) позволяет выявить существенный вклад по-

глошение в различные Н-комплексы карбоксильных групп с $-NH_2$, $-NH-Het$ и $-N=$ гетероциклов и с другими $-COOH$ (суммарный многополосный контур от 3500 до 2400 см^{-1}) и деформационных колебаний метиленовых групп (1400 см^{-1}), что соответствует различию в строении взятых для примера соединений. Аналогичные взаимодействия, а, следовательно, и проявления в ИК спектрах наблюдаются при изменении химического строения и для других мономеров и сополимеров.

Рассмотрение электронных спектров поглощения и спектров флуоресценции водных растворов исходных люминофоров (только тех, которые растворимы в воде – рибофлавин, триафлавин и акридиновый желтый) и сополимеров на их основе (Табл. 1) показывает, что в большинстве случаев положение максимумов полос поглощения и флуоресценции мало изменяется при переходе от исходного люминофора к сополимеру. Для соединений, содержащих структурные фрагменты ряда 1,3,5-триарилпиразолинов (2-пиразолины не растворимы в воде) можно рассматривать только данные для сополимеров и влияние заместителей на положение λ_{max} . Для них наблюдаются общеизвестные явления – коротковолновое смещение полос при введении донорного заместителя (CH_3O-) и длинноволновое смещение при введении акцепторных заместителей ($F-$, $Cl-$, $Br-$).

Таблица 1. Спектральные характеристики исходных соединений и сополимеров

№ п/п	Название исходных люминофоров и условные обозначения сополимеров	Максимум полосы поглощения λ_{max} , нм	Максимум полосы флуоресценции λ_{max} , нм
1	Рибофлавин (РФ)	358; 444	525
1а	АК-(РФ)АА	355; 446	530
1б	АК-АА-(РФ)АА	373; 445	532
2	Триафлавин (ТФ)	447	508
2а	АК-(ТФ)АА	460	527
2б	АК-АА-(ТФ)АА	455	525
3	Акридиновый желтый (АЖ)	436	511
3а	АК-(АЖ)АА	455	512
3б	АК-АА-(АЖ)АА	455	511
4а	АК-(Пир)АА	380	495
4б	АК-АА-(Пир)АА	366	455
4в	АК-АА-(Пир)АА: $R_1 = CH_3O$	360	396
4г	АК-АА-(Пир)АА: $R_1 = F$	365	498
4д	АК-АА-(Пир)АА: $R_1 = Cl$	377	500
4е	АК-АА-(Пир)АА: $R_2 = Cl$	383	505
4ж	АК-АА-(Пир)АА: $R_1 = Br$	380	505
5	АА-ФурПир	368	495
6	7-Гидрокси-4-метилкумарин (ГМК)	320	450
7	АК-(ГМК)МА	322	453

Экспериментальная часть

ИК-спектры полимеров измерялись в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$, 32 сканирования с разрешением 4 см^{-1} на спектрометре ALPNA производства Bruker, измерительный модуль ALPNA-P (для измерений Нарушенного Полного Внутреннего Отражения), Кристалл-алмаз.

Электронные спектры поглощения измеряли для водных растворов на спектрофотометре «Hitachi-3210», спектры флуоресценции – на спектрофотометре „Hitachi 850”. (длина волны возбуждения выбирались в максимуме полосы поглощения изучаемого соединения).

Синтез полиакриловой кислоты

Очистка акриловой кислоты. Реактивная акриловая кислота содержит стабилизатор, олигомеры и продукты окисления - поэтому требуется её очистка непосредственно перед каждым использованием. Очистку акриловой кислоты от стабилизатора, олигомеров и продуктов окис-

ления проводили перегонкой при атмосферном давлении в присутствии ингибитора – гидрохинона (во избежание полимеризации).

Получение ПАК (выбор растворителя для полимеризации). В две круглодонные колбы вместимостью 100 мл, оснащенные обратными холодильниками, помещали по 5 мл акриловой кислоты. В колбы добавили по 30 мл, в первую – этилацетата, а во вторую – бензола. Колбы нагревали до кипения (глицериновая баня – 80 °С). К кипящим растворам добавляли по 50 мг перекиси бензоила (ПБ). Наблюдали выпадение осадка через 1–1,5 часа. После охлаждения реакционных смесей полученную полиакриловую кислоту фильтровали на воронке Бюхнера, промывали растворителем и сушили.

Бензол обеспечивает более высокий выход полимерного продукта (4.7 г против 4.5 г в случае этилацетата), следовательно, он является более предпочтительным для проведения полимеризации.

Получение полиакриламида. В круглодонной колбе вместимостью 200 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли 5 г акриламида в 80 мл этилацетата. Колбу помещали в нагретую ($t = 80$ °С) глицериновую баню и после полного растворения акриламида, добавляли 250 мг динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Через 1,5 часа наблюдали выпадение обильного осадка. После охлаждения реакционной смеси полученный полиакриламид фильтровали на воронке Бюхнера, промывали растворителем и сушили. Выход готового продукта – количественный.

Модификация строения полиакриламида и полиакриловой кислоты

Синтез и очистка N-гетарилмалеамидов и гетарилмалеатов. Общая методика синтеза N-гетарилзамещенных амидов и эстеров малеиновой кислоты. В реакционные сосуды помещали по 0,5 г исходных H₂N- и HO-содержащих люминофоров и по 1 г малеинового ангидрида. Сосуды наполняли инертным газом, закрыли хлоркальциевыми трубками и помещали для сплавления в глицериновую баню с температурой $t = 150$ °С. По окончании сплавления (затвердевание плава), реакционную смесь обрабатывали водой, осадки отфильтровывали, в дальнейшем очищали перекристаллизацией из этилацетата и использовали для полимеризации.

Синтез сополимеров акриловой кислоты, акриламида и акрилата рибофлавина (оптимизация условий реакции)

Синтез сополимера АК, АА и акрилата рибофлавина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли 2,74 г полиакриловой кислоты в 50 мл диоксана. Раствор нагревали до полной гомогенизации, добавляли 1,5 мл тионилхлорида (SOCl₂) и реакционную смесь нагревали около часа – до прекращения выделения газообразных продуктов реакции. К смеси добавляли 40 мг рибофлавина и продолжали нагревание 1.5 часа, далее добавляли 5 мл конц. раствора NH₃ и нагревали 30 минут. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер выделяли и очищали переосаждением. Выход продукта 2.56 г.

Синтез сополимера АК и акрилата рибофлавина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, при нагревании растворяли 1 г полиакриловой кислоты в 50 мл диоксана. К раствору ПАК добавляли 0,5 мл тионилхлорида (SOCl₂) в 10 мл диоксана, нагревали около часа, добавляли 40 мг рибофлавина и нагревание продолжали 1.5 часа. После охлаждения реакционную смесь обрабатывали водой, полученный сополимер выделяли, переосаждали и сушили. Выход продукта 0.75 г.

Синтез сополимера АК, АА и акрилата рибофлавина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли при нагревании 1 г полиакриловой кислоты в 50 мл диоксана, добавляли раствор 0,5 мл тионилхлорида в 10 мл диоксана и нагревали около часа, затем добавляли 30 мг рибофлавина и нагревали еще 1.5 часа. Далее приливали 5 мл конц. раствора NH₃, нагревали 30 минут. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер выделяли, переосаждали и сушили. Выход продукта 1.0 г.

Синтез сополимера акриловой кислоты, акриламида и N-[3,6-диамино-3-акридинил]акриламида. Синтез проводили аналогично предыдущему, однако триафлавин предварительно растворяли в ДМФА (25 мг триафлавина в 10 мл ДМФА), нагревание продолжали 1.5 часа, приливали 5 мл NH₃ и нагревали ещё 30 минут. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер выделяли, переосаждали, сушили. Выход продукта 1.12 г.

Синтез сополимера акриловой кислоты, акриламида и N-[3,6-диамино-2,7-диметил-3-акридинил]акриламида проводили аналогично предыдущему синтезу с участием триафлавина. Выход продукта 80 %.

Общая методика синтеза сополимера акриловой кислоты и N-[4-(1,5-диарил-2-пиразолин-3-фенил)малеамидов. Синтез проводили аналогично предыдущим – с участием триафлавина и акридинового желтого, однако прибавляли раствор 50 мг замещенного 2-пиразолина в 5 мл диоксана и нагревали 1.5 часа, приливали 5 мл NH₃ и нагревали 30 минут. После охлаждения реакционной смеси сополимеры выделяли, пересаждали (ацетоном или метанолом), сушили. Получены целевые продукты с количественными выходами:

- сополимер со структурным фрагментом 1-фенил-3-(4-аминофенил)-5-(4-фторофенил)-2-пиразолина;
- сополимер со структурным фрагментом 1-фенил-3-(4-аминофенил)-5-(4-метоксифенил)-2-пиразолина;
- сополимер со структурным фрагментом 1-(4-хлорофенил)-3-(4-аминофенил)-5-фенил-2-пиразолина;
- сополимер со структурным фрагментом 1-фенил-3-(4-аминофенил)-5-(4-хлорофенил)-2-пиразолина;
- сополимер со структурным фрагментом 1-фенил-3-(4-аминофенил)-5-(4-бромфенил)-2-пиразолина;

Синтез сополимера акриламида и 1-фенил-3-(4-N-пропиониламинофенил)-5-(2-фурил)-2-пиразолина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли 500 мг акриламида в 25 мл этилацетата. Смесь нагревали до полной гомогенизации. К раствору добавляли 50 мг 1-фенил-3-(4-N-пропиониламинофенил)-5-(2-фурил)-2-пиразолина и реакционную смесь нагревали до полного растворения мономера, далее добавляли ДАК (50 мг) и нагревали еще 1.5 часа. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер фильтровали на воронке Бюхнера, промывали растворителем и сушили. Выход количественный.

Синтез сополимеров акриламида и малеата 7-гидрокси-4-метилкумарина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли 2 г акриламида в 30 мл этилацетата. Раствор нагревали до полного растворения акриламида, добавляли 50 мг малеата замещенного кумарина и нагревали до гомогенизации реакционной среды. Далее добавляли 50 мг инициатора и нагревали еще 1.5 часа. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер фильтровали на воронке Бюхнера, промывали растворителем и сушили. Выход 2.19 г.

Синтез сополимеров акриламида и малеатов рибофлавина. В круглодонной колбе вместимостью 100 мл, оснащенной обратным холодильником, растворяли 500 мг акриламида в 25 мл этилацетата. Смесь нагревали до полного растворения акриламида, добавляли 30 мг малеата, нагревали до полного растворения, добавляли ДАК и нагревали еще 1.5 часа. После охлаждения реакционной смеси полученный сополимер фильтровали на воронке Бюхнера, промывали растворителем, очищали и сушили. Выход 1.9 г.

Выводы

1. Исследованы условия образования сополимеров производных акриловой кислоты (N-гетарилакриламидов и O-гетарилакрилатов), обладающими флуоресцентными свойствами. Оптимальными условиями в синтезе сополимеров акриламида, N-гетарилмалеамидов, гетарилмалеатов является осадительная сополимеризация в среде апротонных растворителей (диоксан, этилацетат), вызываемая инициаторами радикальной полимеризации (перекись бензоила, ДАК). Синтез флуоресцирующих производных ПАК, а также сополимеров ПАК и ПАА целесообразнее проводить прививкой amino- и гидроксилсодержащих люминофоров, используя готовую ПАК. Синтез протекает в негомогенных условиях, а, следовательно, без упорядочения положения прививки на структурных звеньев –CH₂–CH(COOH)–.

2. Получен ряд сополимеров ПАА и ПАК, содержащих флуоресцентные структурные фрагменты (используя акридиновый желтый, рибофлавин, триафлавин, замещенные 1,3,5-трифенил-2-пиразолина, 1-фенил-3-(4-N-пропиониламино/фенил)-5-(2-фурил)-2-пиразолин и 7-гидрокси-4-метилкумарин). Синтезированные сополимеры легко растворяются в воде и водные растворы обладают люминесцентными свойствами. Совместный анализ ИК-спектров, спектров поглощения и люминесценции исходных соединений и сополимеров подтверждает наличие в сополимерах структурных фрагментов (амидных групп, карбоксильных групп, гетарилзамещенных акриламидов, гетарилзамещенных акрилатов, малеамидов и малеатов), а также,

для твердого состояния, существенных межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий между протонодонорными и протоноакцепторными группами макромолекул.

Литература

1. Shkumat A. P. Copolymers of acrylamide, N-substituted amids of maleinic acid and adducts of maleic acid - 1,3-diaryl-5-(furyl)-2-pyrazolines. International Conference Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles (CNCH-2006), Kharkiv, Ukraine, October 2-7, 2006/ Book of Abstracts – P. 214.
2. Шкумат А.П. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими свойствами. VIII. Водорастворимые сополимеры акриламида и N-замещенных амидов малеиновой кислоты // Вісник Харківського національного університету. 2011. № 976. Хімія. Вип. 20(43). – с. 74-83.
3. Шкумат А.П. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими свойствами. IX. Новые водорастворимые сополимеры акриламида // Вісник Харківського національного університету. 2012. № 1026. Хімія. Вип. 21(44). – с. 126-133.
4. Шкумат А. П., Пустоварова Ю.Ю. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими свойствами. XI. Новые синтезы сополимеров на основе полиакриламида // Вісник Харківського національного університету. 2014. № 1136. Серія "Хімія". Вип. 24 (47) – с. 89-100.
5. Абрамова Л.И. Полиакриламид // Л.И. Абрамова, Э.П. Байбурдов – М.: Химия, 1992. – 192с.
6. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // В.Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. – 1997. - №5, С 48-53.
7. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management / R.E. Sojka, D.L. Bjerneberg, J.A. Entry [et al.] // Advances in Agronomy. - 2007. Vol 92, P. 75-162.
8. Патент 2426545 РФ. Способы получения флуоресцентных производных декстранов. // Шкурупий В.А., Лузгина Н.Г., Троицкий А.В., Гуляева Е.П. // заяв. 2010116514/15, 26.04.2010.
9. Human identification analysis to forensic purposes with two mitochondrial markers in polyacrylamide mini gel / Luciana Caenazzo, Francesca Ceola, Elena Ponzano, Enrico Novelli // Forensic Science International: Genetics Supplement Series. – 2008. Vol. 1, N 1. – P. 266-268.
10. Acrylamide. TA:IARS Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, -2010.- Vol. 60.- R 389-433.
11. The multiplicative model for cancer risk assessment: applicability to acrylamide / Paulsson B, Granath F, Grawe J, Ehrenberg L, Tornqvist M. // Cancirogenesis.- 2009. -Vol. 22, № 5.- P 917.
12. Relationship between acrylamide reproductive and neurotoxicity in male / Tyl R.W., Marr M.C., Myers C.B., Floss W.P. //Report Toxicol. -2010. - Vol. 14, № 2- P 147-57
13. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management / R.E. Sojka, D.L. Bjerneberg, J.A. Entry [et al.] // Advances in Agronomy. - 2007. Vol 92, P. 75-162.
14. Owen A.T. The preparation and ageing of acrylamide acrylate copolymer flocculant solutions // A.T. Owen, P.D. Fawell, J.D. Swift // Inter-national Journal of Mineral Processing. – 2007. – Vol. 84, N 1 – 4. – P. 3 – 14. 608 с.
15. Smith E. A. Acrylamide and polyacrylamide: a review of production, use, environmental fate and neurotoxicity / E. A. Smith, E. W. Oehme // IARS Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. - 2012.- Vol. 100A.- P. 389-433.

References

1. Shkumat A. P. Sopolimers of acrylamide, N-substituted amids of maleinic acid and adducts of maleic acid - 1,3-diaryl-5-(furyl)-2-pyrazolines. International Conference Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles (CNCH-2006), Kharkiv, Ukraine, October 2-7, 2006/ Book of Abstracts - P. 214.
2. Shkumat A.P. Poisk novy'h lyuminoforov s zadanny'mi fiziko-himicheskimi svoystvami. VIII. Vodorastvorimy'e sopolimery' akrilamida i N-zamesch'enny'h amidov maleinovy kisloty' //Vi'stnik Harki'vs'kogo naci'onaln'nogo uni'versitetu. 2011. № 976. Hi'mi'ya. Vip. 20(43). - s. 74-83.

3. Shkumat A.P. Poisk novy'h lyuminoforov s zadanny'mi fiziko-himicheskimi svoystvami. IX. Novy'e vodorastvorimy'e sopolimery' akrilamida // Vi'stnik Harki'vs'kogo naci'onol'nogo uni'versitetu. 2012. № 1026. Hi'mi'ya. Vip. 21(44). - s. 126-133.
4. Shkumat A. P., Pustovarova YU.YU. Poisk novy'h lyuminoforov s zadanny'mi fiziko-himicheskimi svoystvami. XI. Novy'e sintezy' sopolimerov na osnove poliakrilamida // Vi'stnik Harki'vs'kogo naci'onol'nogo uni'versitetu. 2014. № 1136. Seri'ya "Hi'mi'ya". Vip. 24 (47) - s. 89-100.
5. Abramova L.I. Poliakrilamid // L.I. Abramova, E.P. Bayburdov - M.: Himiya, 1992. - 192s.
6. Kurenkov V.F. Vodorastvorimy'e polimery' akrilamida // V.F. Kurenkov // Sorosovskiy obrazovatel'ny'y jurnal. - 1997. - №5, S 48-53.
7. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management / R.E. Sojka, D.L. Bjerneberg, J.A. Entry [et al.] // Advances in Agronomy. - 2007. Vol 92, P. 75-162.
8. Patent 2426545 RF. Sposoby' polucheniya fluorescentny'h proizvodny'h dekstranov. // Shkurupiy V.A., Luzgina N.G., Troickiy A.V., Gulyaeva E.P. // zayav. 2010116514/15, 26.04.2010.
9. Human identification analysis to forensic purposes with two mitochondrial markers in polyacrylamide mini gel / Luciana Caenazzo, Francesca Ceola, Elena Ponzano, Enrico Novelli // Forensic Science International: Genetics Supplement Series. - 2008. Vol. 1, N 1. - P. 266-268.
10. Acrylamide. TA:IARS Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, -2010.- Vol. 60.- R 389-433.
11. The multiplicative model for cancer risk assessment: applicability to acrylamide / Paulsson B, Granath F, Grawe J, Ehrenberg L, Tornqvist M. // Cancirogenesis.- 2009. -Vol. 22, № 5.- P 917
12. Relationship between acrylamide reproductive and neurotoxicity in male / Tyl R.W., MarrM.C., Myers C.B., Floss W.P. //Report Toxicol. -2010. - Vol. 14, № 2- P 147-57
13. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management / R.E. Sojka, D.L. Bjerneberg, J.A. Entry [et al.] // Advances in Agronomy. - 2007. Vol 92, P. 75-162.
14. Owen A.T. The preparation and ageing of acrylamide acrylate copolymer flocculant solutions // A.T. Owen, P.D. Fawell, J.D. Swift // Inter-national Journal of Mineral Processing. - 2007. - Vol. 84, N 1 - 4. - P. 3 - 14. 608 s.
15. Smith E. A. Acrylamide and polyacrylamide: a review of production, use, environmental fate and neurotoxicity / E. A. Smith, E. W. Oehme // IARS Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. - 2012.- Vol. 100A.- R. 389-433.

Поступила до редакції 5 жовтня 2016 р.

А.П. Шкумат, В.В. Семенченко. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. XII. N-Заміщені поліакриламід і кополімери N-гетарилзаміщених акриламідів, гетарилакрилатів, акриламідів та акрилової кислоти.

Розроблені нові підходи для створення похідних поліакрилової кислоти і поліакриламідів. Синтезовані і досліджені кополімери акриламідів, акрилової кислоти, N-гетарилзаміщених акриламідів і гетарилакрилатів, що мають люмінесцентні властивості. Вивчені ІЧ-спектри, електронні спектри поглинання і люмінесценції.

Ключові слова: синтез, акриламід, поліакриламід (ПАА), акрилова кислота, поліакрилова кислота (ПАК), O-арилакрилати, N-гетарилакриламідів, кополімери, люмінофори, ІЧ-спектри, електронні спектри поглинання і флуоресценції.

A.P. Shkumat, V.V. Semenchenko. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XII. N-Substituted polyacrylamide and copolymers N-getarylsubstituted acrylamide, getarylacrylate, acrylamide and acrylic acid.

New approaches to create derivatives of polyacrylic acid and polyacrylamide were elaborated. Copolymers of acrylamide, acrylic acid, N-getarylsubstituted acrylamide and getarylacrylate having fluorescent properties were synthesized and investigated. The IR, UV-Vis absorption and luminescence spectra were studied.

Keywords: synthesis, acrylamide, polyacrylamide (PAA), acrylic acid, polyacrylic acid, O-arylacrylates, N-hetarylacrylamides, copolymers, luminophores, IR spectra, absorption and fluorescence spectra.

УДК 628.54

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В ПРЯМОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОЛОВА В РАССОЛАХ, ХЛОРИДЕ НАТРИЯ И ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

О.И. Юрченко, А.Н. Бакланов, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук

Разработана методика прямого электротермического атомно-абсорбционного определения олова с пределом обнаружения в рассолах 0,4 мкг/л; в поваренной соли и хлориде натрия - 0,008 мг/кг. Для устранения депрессирующего влияния хлоридов использовали химический модификатор матрицы (ХМ). Изучено действие следующих ХМ: нитратов аммония и палладия, аскорбиновой, лимонной, винной и щавелевой кислот, фруктозы, 8-оксихинолина и диэтилдитиокарбамина натрия. Установлено, что по метрологическим характеристикам лучшим ХМ при определении олова в данных объектах является смесь аскорбиновой кислоты с нитратами аммония и палладия.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, олово, предел обнаружения, рассолы, хлорид натрия, поваренная соль, химические модификаторы.

Введение

Содержание олова как высокотоксичного элемента, обладающего канцерогенным действием, регламентируется только в питьевой воде и пищевых продуктах [1]. Имеющиеся в настоящее время данные по содержанию олова в поваренной соли и рассолах противоречивы, его фоновое содержание в этих объектах месторождений Украины неизвестно [2].

Прямое определение олова методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТ ААС) затруднено из-за депрессирующего влияния хлоридов [3]. Применение специальной графитовой печи, графитовых фильтров, выделения олова экстракцией, сорбцией и соосаждением усложняет и удлинняет анализ [2,4]. Для уменьшения матричных помех применяют ХМ [3]. При этом используют ХМ, способствующие удалению хлора в виде легко летучих NH_4Cl или HCl . Также применяют ХМ, приводящие к образованию прочных термоустойчивых комплексных соединений олова. Кроме того, прибегают к созданию восстановительной атмосферы печи с образованием твердых растворов олова, что способствует термостабилизации соединений олова [5-7].

Цель работы – изучить действие различных ХМ при анализе растворов хлорида натрия, поваренной соли и рассолов. Определить наиболее эффективный ХМ.

Экспериментальная часть

Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-3 с электротермическим атомизатором ЕА-3 и дейтериевым корректором фона (фирма "Karl Zeis Йена"). Источником излучения служили лампы с полым катодом "Narva" производства Германия. Применяли графитовые кюветы с пирролитическим покрытием и микропипетки производства Германии, графитовые кюветы из поликристаллического графита и платформы к ним производства Украина. Применяли также графитовые кюветы, покрытые карбидами тантала и вольфрама. Покрытие наносили по известным методикам [8, 9]. В качестве защитного газа применяли аргон и гелий сорт "высший". Использовали два исходных стандартных раствора олова. Стандартный раствор олова (IV) ГСО 5231-90 (МСО) производства Физико-химического института им. Богатского (г. Одесса) и раствор олова (II), полученный растворением при комнатной температуре металлического олова ч.д.а. в разбавленной (1:3) азотной кислоте. Из полученного раствора путем разбавления готовили растворы сравнения разбавлением основного стандартного раствора 0.5 М азотной кислотой. Определение олова проводили по аналитической линии 224.6 нм при спектральной ширине щели монохроматора 0.2 нм. Объем пробы 20 мкл, температура сушки 110 °С, время сушки 30 с., температуру атомизации изменяли от 2600 до 2800 °С, скорость подъема температуры от 1200 до 2500 °С/с, длительность стадии атомизации 4-8 с. При пиролизе пробы использовали одно и двухстадийный режим с варьированием скорости потока инертного газа через внутреннюю полость печи от 50 (режим "газ-минимум") до 140 мл/мин при раз-

личных температурах, скоростях подъема температуры и выдержки при заданной температуре. Изучено действие следующих ХМ: нитратов аммония и палладия, аскорбиновой, лимонной, винной и щавелевой кислот, фруктозы, 8-оксихинолина и диэтилдитиокарбамината натрия [5-7]. Исследования проводили на растворах хлорида натрия х.ч. для спектрального анализа, поваренной соли и рассолах. Применяли реактивы квалификации не ниже х.ч., приготовленные на бидистиллированной воде. Реактивы, применяемые в качестве ХМ дополнительно очищали перекристаллизацией. Изучение процесса удаления хлора на стадии пиролиза проводили с использованием титриметрии и газовой хроматографии по методике описанной в работе [10]. Для изучения влияния ХМ на величину аналитического сигнала (АС) олова использовали величину атомного поглощения (A) [7].

$$A = (A - A_{\text{хол}}) / A_0,$$

где A_0 - величина АС олова в 5 % растворе хлорида натрия без введения ХМ; A - величина АС олова в 5 % растворе хлорида натрия с введенным ХМ.

При изучении действия комплексных ХМ соотношение и количество их компонентов брали в количестве необходимом для полного связывания и удаления хлорид-иона, остальные ХМ - в количестве необходимом для получения максимально-возможного АС.

Результаты и их обсуждение

При анализе хлоридсодержащих растворов замена хлоридной матрицы на нитратную является одним из важнейших этапов термостабилизации аналита [7-9]. Так, при определении олова без ХМ в среде 0.5 моль/л азотной кислоты потери наблюдаются при температуре пиролиза свыше 1200 °С, в среде 0.5 моль/л хлороводородной кислоты - свыше 800 °С, и в 5 % растворе хлорида натрия - свыше 400 °С. При подкислении же раствора хлорида натрия до 0.5 моль/л по HCl максимально возможная температура пиролиза снижается до 300 °С (рис.1).

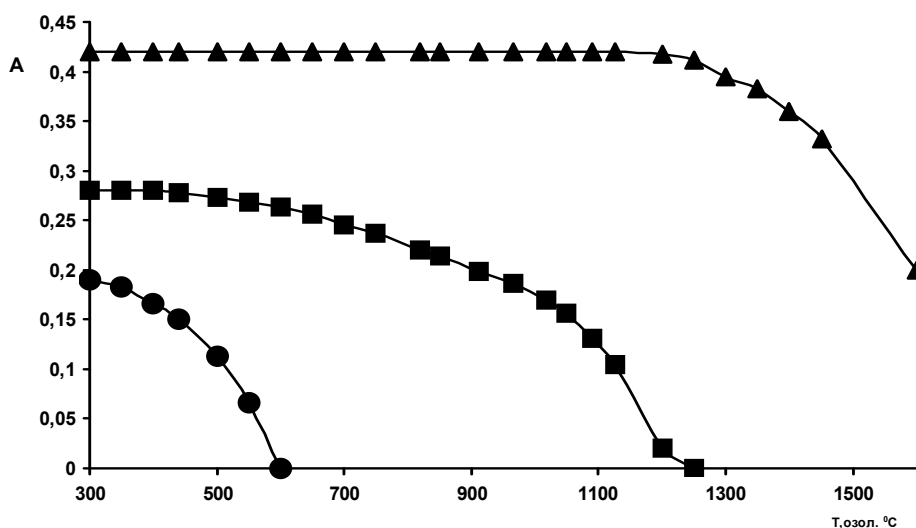


Рисунок 1. Влияние температуры пиролиза на величину аналитического сигнала олова. $C_{\text{Sn}} = 0.08$ мкг/мл:

- 1 - матрица 5 % раствор хлорида натрия подкисленный соляной кислотой до 0.5 моль/л;
- 2 - раствор хлороводородной кислоты 0.5 моль/л;
- 3 - раствор азотной кислоты 0.5 моль/л

При использовании однокомпонентных ХМ матрицы максимально возможная температура пиролиза наблюдалась при использовании нитрата палладия, а максимальная величина АС - при использовании 5 % раствора аскорбиновой кислоты (табл.1), что хорошо согласуется с данными работ по изучению влияния различных ХМ при анализе вод на содержание олова [3,7].

Таблица 1. Влияние различных модификаторов матрицы на приращение аналитического сигнала и величину максимально-допустимой температуры пиролиза при определении олова

Модификатор матрицы	$T_{\text{озол.}}^{\circ}\text{C}$	-А	Модификатор матрицы	$T_{\text{озол.}}^{\circ}\text{C}$	-А
*	400	—	Нитрат аммония, фруктоза	1080	1.6
**	850	1.3			
***	780	1.1	Нитрат аммония, глюкоза	1000	1.6
‡	420	—			
Нитрат палладия	1200	2.0	Нитрат аммония, 8-оксихинолин	1000	1.1
Нитрат аммония	1000	0.8			
Нитрат палладия ‡	1200	2.0	Нитрат аммония, диэтилдитиокарбаминат натрия	750	0.5
Винная к-та	550	0.6			
Оксалат аммония	1100	1.0			
Аскорбин.к-та	860	1.6	Нитрат палладия, аскорбин. к-та	1200	2.2
Аскорбин.к-та ‡	860	1.6			
Аскорбин.к-та †	790	1.4	Нитрат аммония, нитрат палладия аскорбин. к-та	1400	2.6
Лимонная к-та	580	1.1			
Фруктоза	750	1.4			
Глюкоза	680	1.1	Нитрат аммония, нитрат палладия, фруктоза	1200	2.1
8-оксихинолин	800	1.0			
Диэтилдитиокарбаминат натрия	720	0.4	Нитрат аммония, нитрат палладия, диэтилдитиокарбаминат натрия	750	1.3
Нитрат аммония, аскорбин.к-та	1350	2.4			
Нитрат аммония, лимонная к-та	1100	1.3	Нитрат палладия, азотная к-та	520	0.8
Нитрат аммония, винная к-та	1100	0.7			
			Азотная к-та	500	0.7

В таблице представлены усредненные результаты шести опытов. Анализировали раствор олова 0,08 мкг/мл в 5 % растворе хлорида натрия. * - Определение проводили без модификатора матрицы. ** - Определение проводили в кювете, модифицированной карбидом вольфрама и - *** - тантала. ‡ - Определение проводили в кювете с платформой Львова. † - Определение проводили в условиях, исключающих непосредственный контакт олова и аскорбиновой кислоты.

Влияние нитрата аммония на максимально возможную величину температуры пиролиза объясняется практически полным удалением хлорид-иона при температуре 500 °C [10]. Модифицирующее действие нитрата палладия можно объяснить образованием твердых растворов олова в металлическом палладии. Так, при проведении процесса в условиях невозможности перехода палладия в металлическое состояние, т.е. в присутствии больших количеств кислот-окислителей (2 моль/л и более) [6], величина увеличения аналитического сигнала и максимально - возможная температура пиролиза при использовании нитрата палладия и азотной кислоты (2 моль/л), такие же как и в присутствии одной азотной кислоты (табл. 1). Кроме того, палладий обладает высокой каталитической активностью и способствует восстановлению оксида олова графитом атомизатора [7]. Частички металлического палладия определяют методом сканирующей электронной микроскопии [11].

Известно [6, 10], что при использовании одних органических ХМ полного удаления хлорид-иона достичь не удастся вследствие нехватки водорода, содержащегося в углеродном остатке для полного связывания хлорид-иона в летучий HCl. Однако, при сгорании органических ХМ образуется большое количество углерода и водорода, что способствует увеличению восстановительной атмосферы печи и более полной атомизации соединений олова [7]. При использовании органических ХМ максимальное увеличение АС наблюдается для аскорбиновой кислоты. При проведении процесса в условиях исключающих возможность контакта аскорбиновой ки-

слоты с раствором олова в 5 % растворе хлорида натрия наблюдается увеличение АС и максимально возможной температуры пиролиза (табл.1). Уменьшению концентрации кислорода в печи способствует и модификация поверхности карбидами тугоплавких металлов, в частности тантала и вольфрама [8, 9]. Величина увеличения АС и максимально-возможная температура пиролиза возрастали при проведении процесса в печах модифицированных карбидами. Причем максимальные величины получены для печи модифицированной карбидом вольфрама (табл. 1).

Использование платформы Львова в присутствии ХМ влияния на величину АС не оказало (табл.1). Замена аргона на гелий приводит к незначительному увеличению величины АС, что, влияние, очевидно, можно объяснить присутствием следовых количеств кислорода в аргоне даже сорта "высший" [7]. Введение дополнительной стадии пиролиза с выдержкой при максимальной температуре при минимальной скорости потока инертного газа ("газ-минимум") способствовала увеличению величины АС. Вероятно, это способствовало увеличению восстановительной атмосферы печи и восстановлению кислорода до СО. Введение же органических ХМ этот эффект исключался, в связи с тем, что ХМ матрицы способствуют удалению кислорода из печи [7].

Использование комплексообразующих органических ХМ 8-оксихинолина и диэтилдитиокарбамината натрия при определении олова в среде 5 % хлорида натрия не дает увеличения АС большего, чем при использовании аскорбиновой кислоты, а при определении олова в реальных объектах, в частности, в поваренной соли, наблюдалось снижение величины АС, что, очевидно, можно объяснить присутствием олова в формах не образующих комплексы с 8-оксихинолином (табл. 2). При предварительном переводе соединений олова в реальных объектах в олово (IV) кипячением с азотной кислотой в присутствии пероксида водорода величина АС возросла (табл. 2).

Таблица 2. Определение олова в растворах поваренной соли, хлориде натрия и рассолах ($n = 6, P = 0.95$)

Проба	«Введено» олова (IV), мкг/л	«Найдено» олова, мкг/л	S_r
Поваренная соль	0	2.47	0.06
Генического солезавода	2.00	4.49	0.05
Поваренная соль	0	0.46	0.14
Генического солезавода *	2.00	2.29	0.06
Поваренная соль	0	2.40	0.07
Генического солезавода**	2.00	4.43	0.06
Хлорид натрия, х.ч. для спектрального анализа	0	–	–
	2.00	1.94	0.05
Хлорид натрия, х.ч. для спектрального анализа*	0	–	–
	2.00	1.02	0.11
Хлорид натрия, х.ч. для спектрального анализа**	0	–	–
	2.00	2.06	0.05
Рассол Геройского солезавода	0	4.56	0.05

Представлены усредненные результаты шести опытов. Анализировали 5% растворы с применением в качестве модификатора матрицы смеси нитрата аммония, нитрата палладия и аскорбиновой кислоты. *Использовали в качестве модификатора матрицы 8-оксихинолина (0.001 моль/л водно-этанольный) (3:2), приготовленный согласно [11]. **Использовали в качестве модификатора матрицы 8-оксихинолин (0.001 моль/л водно-этанольный раствор) (3:2), приготовленный согласно [7]. Анализируемый раствор предварительно кипятили с азотной кислотой в присутствии пероксида водорода.

При введении олова(II) в раствор хлорида натрия количественное его определение при использовании в качестве ХМ 8-оксихинолина возможно только после окисления олова(II) до олова(IV) (табл. 2). Уменьшение величины АС олова в присутствии диэтилдитиокарбамината натрия (табл.1) объясняется возгонкой моносульфида олова при 800 °С, образующегося при термическом разложении диэтилдитиокарбамината олова [3]. Вышеизложенное подтверждает

мнение авторов работы [7] о необходимости учета фактора комплексообразования между ХМ и оловом. Более эффективным является использование смесей органических и неорганических ХМ [5, 6]. Как следует из результатов опытов, приведенных в табл.2, наиболее эффективной при анализе хлорида натрия, поваренной соли и рассолов является смесь нитратов аммония и палладия и аскорбиновой кислоты. Из применяемых органических ХМ аскорбиновая кислота дает максимальное количество активного углерода [10]. Химизм действия вышеизложенного ХМ можно представить следующим образом. Нитрат аммония способствует удалению СГ в виде NH_4Cl , аскорбиновая кислота дает при разложении большое количество активных углерода и водорода, которые удаляют остатки СГ в виде HCl и CCl_4 , восстанавливают соединения олова до оксида, а затем благодаря каталитической активности палладия до металла, который образует твердые растворы с образовавшимся металлическим палладием [10,11].

При возрастании температуры атомизации до 2700°C величина АС олова возрастает при использовании предложенного ХМ (рис. 2).

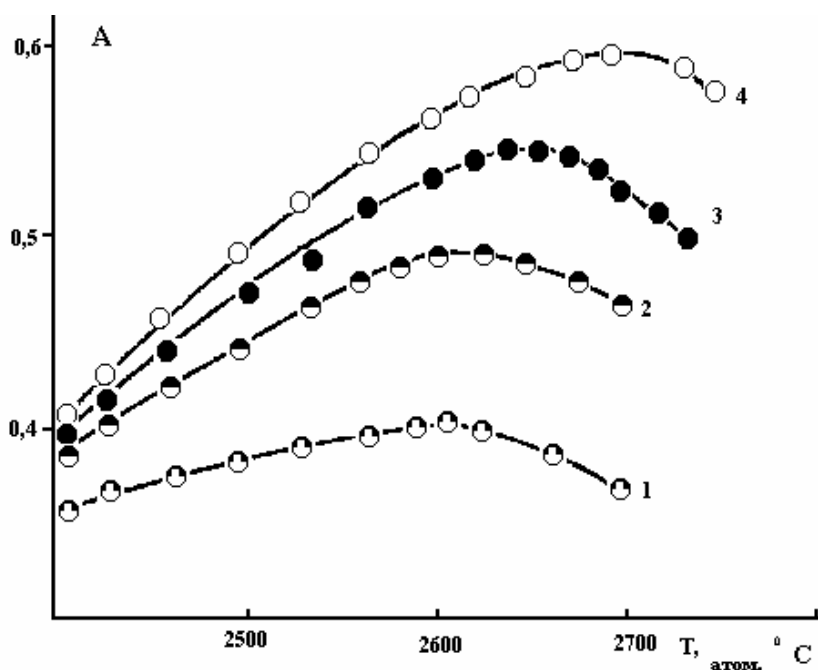


Рисунок 2. Влияние температуры атомизации на величину аналитического сигнала олова. $C_{\text{Sn}} = 0.08$ мкг/мл; матрица - 5 % раствор хлорида натрия:
 1– без модификатора матрицы; 2– модификатор матрицы - аскорбиновая кислота (2 г/100мл);
 3– модификатор матрицы – смесь аскорбиновой кислоты (2 г/100мл) и нитрата аммония (5 г/100мл); 4 –модификатор матрицы – смесь аскорбиновой кислоты (2 г/100мл), нитрата аммония (5 г/100мл) и нитрата палладия (20 мкл 0.2% раствора)

Пример.

Методика определения олова в растворах хлорида натрия, поваренной соли и рассолах методом ЭТ ААС. Навеску массой 5 г (взвешенной с погрешностью 0.0002 г) хлорида натрия, поваренной соли или эквивалентное количество рассола растворяли в бидистиллированной воде, там же растворяли 5 г нитрата аммония и 2 г аскорбиновой кислоты, разбавляли полученный раствор до 100 мл. 20 мкл полученного раствора дозировали в электротермический атомизатор, туда же дозировали 2 мкл 0.2% раствора нитрата палладия. Определение проводили по программе: высушивание при температуре 110°C , скорости подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{с}$ и выдержке при данной температуре 40 с; пиролиз I - 300°C , $30^\circ\text{C}/\text{с}$, 15 с; пиролиз II - 1400°C , $200^\circ\text{C}/\text{с}$, 20 с, атомизация - 2700°C , $2500^\circ\text{C}/\text{с}$, 7 с.

Первая стадия пиролиза направлена исключительно на удаление хлорид-иона, вторая – на удаление остальных компонентов матрицы, мешающих анализу.

Выводы

Разработана методика определения олова в растворах поваренной соли, хлорида натрия и рассолах. Правильность методики проведено методом "введено-найдено" на поваренной соли, хлориде натрия и рассолах. Оценен предел обнаружения в рассолах 0.4 мкг/л, что в пересчете на поваренную соль (хлорид натрия) составляет 0.008 мг/кг.

Литература

1. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. - М.: Издательство стандартов. – 2016. – 185 с.
2. Бакланов О.М., Авдеевко А.П., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В. Аналітична хімія кухонної солі і розсолів.- Краматорськ: вид-во ДДМА. – 2011.– 268 с.
3. Вольинский А. В., Седых Э. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю.А. Влияние состава водных растворов и органических экстрактов на атомно-абсорбционное определение олова с использованием графитовой печи //Журн. аналит. химии – 1983.–Т. 38, № 3.– С.435-442.
4. Кучук Г. М., Чарыков А. К. Экстракционно-электротермическое атомно-абсорбционное определение олова с применением каприловой кислоты //Журн. аналит. химии – 1990.– Т. 45, № 5. – С. 909-914.
5. Бейзель Н. Ф., Дааман Ф. И., Фукс-Поль Г. Р. Применение модификаторов матрицы при определении микропримесей в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии //Журн. аналит. химии – 1993.– Т. 48, № 8. – С. 1254-1279.
6. Вольинский А. Б. Использование органических модификаторов матрицы в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии //Журн. аналит. химии – 1995.- Т. 50, № 1. – С.4-32.
7. Алемасова А. С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. Донецк: изд-во ДонГУ. – 1997. – 297 с.
8. Аналітична хімія / А. С. Алемасова, В. М. Зайцев, Л. Я. Єнальєва та ін. – Донецьк : «Нолідж», 2010. – 417 с.
9. Мещанинова Н. В., Алемасова А. С. Химическая модификация концентратов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10, №1. – С. 3-16.
10. Чмиленко Ф. А., Бакланова Л. В. Электротермическое атомно-абсорбционное определение свинца, меди и кадмия в хлоридсодержащих растворах // Химия и технология воды.–1997.– Т. 19, № 3. – С. 268-274.
11. Leone V. A. Determination of trace heavy metals in brine by atomic absorption spectrometry //Anal. Chim. Acta.– 2014. –V 72, № 2. - P. 247-248.

References

1. Mediko-biologicheskie trebovaniya i sanitarny'e normy' kachestva prodovol'stvennogo sy'r'ya i pisch'evy'h produktov - M: Izdatel'stvo standartov. – 2016. – 185 p. (Rus.)
2. Baklanov O.M., Avde"e"nko A.P., Chmilenko F.O., Baklanova L.V. // Kramators'k: vid-vo DDMA.- 2011. – 268 p. (Ukr.)
3. Voly'n'skiy A. V., Sedy'h E'. M., Spivakov B. Ya., Zolotov Yu.A. // Journ. analit. himii. – 1983.–V. 38, № 3.– P. 435-442. (Rus.)
4. Kuchuk G. M.,Chary'kov A. K. // Journ. analit. himii. – 1990.– V. 45, № 5. – P. 909-914. (Rus.)
5. Beyzel' N. F., Daaman F. I., Fuks-Pol' G. R. // Journ. analit. himii – 1993.– V. 48, № 8. – P. 1254-1279. (Rus.)
6. Voly'n'skiy A. B. // Journ. analit. himii 1995.- V. 50, № 1. – P. 4-32. (Rus.)
7. Alemasova A. S. // Vy'sokotemperaturny'e processy' prevrasch'eniya kompleksoobrazovateley i kompleksov metallov v atomno-absorbcionnom analize. Doneck: izd-vo DonGU. – 1997. – 297 p. (Rus.)
8. Anali'tichna hi'mi'ya / A. S. Alemasova, V. M. Zaycev, L. YA. E"nal'e"va ta i'n. - Donec'k : «Nouli'dj», 2010. – 417 p. (Rus.)

9. Mesch'aninova N. V., Alemasova A. S. // *Analitika i kontrol'*. – 2006. – V. 10, №1. – P. 3-16. (Rus.)
10. Chmilenko F. A., Baklanova L. V. // *Himiya i tehnologiya vody'*. – 1997. – V. 19, № 3. – P. 268-274. (Rus.)
11. Leone B. A. *Anal. Chim. Acta.* – 2014. – V 72, № 2. – P. 247-248.

Поступила до редакції 19 липня 2016 р.

О.І. Юрченко, О.М. Бакланов, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук. Електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія в прямому визначенні Стануму в розсолах, хлориді натрію та кухонній солі.

Розроблена методика прямого електротермічного атомно-абсорбційного визначення Стануму в розсолах з межею виявлення в розсолах 0,4 мкг/л; в кухонній солі та натрій хлориді – 0.008 мг/кг. Для усунення депресуючого впливу хлоридів використовували хімічний модифікатор основи (ХМ). Вивчено дію таких ХМ: амоній та паладій нітрату, аскорбінової, цитратної, винної та щавлевої кислот, фруктози, 8-оксихіноліну та натрій діетилдитіокарбамінату. Встановлено, що за метрологічними характеристиками кращим ХМ при визначенні Стануму в даних об'єктах є суміш аскорбінової кислоти з амоній та паладій нітратами.

Ключові слова: електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія, Станум, межа визначення, розсоли, натрій хлорид, кухонна сіль, хімічні модифікатори.

O.I. Yurchenko, A.N. Baklanov, L.V. Baklanova, T.V. Chernozhuk. Electrothermal atomic absorption spectrometry in direct determination of tin in brines, sodium chloride and table salt samples.

The procedure of direct electrothermal atomic absorption determination of tin with detection limit of 0.4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in brines and 0.008 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in table salt and sodium chloride samples was developed. The matrix chemical modifier (CM) was applied for elimination of depressive effects of chlorides. The following CMs were tested: ammonium and palladium nitrates, ascorbic, lemon, wine and oxalic acids, fructose, 8-hydroxyquinoline and sodium diethyldithiocarbamate. The mixture of ascorbic acid with ammonium and palladium nitrates was found the best CM with the highest metrological characteristics.

Keywords: electrothermal atomic absorption spectrometry, tin, limit of detection, brines, sodium chloride, table salt, chemical modifiers.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 27 (50), 2016

УДК 543.442.5

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В НЕФТЕПРОДУКТАХ**О.И. Юрченко, Н.П. Титова, Сабир Корвани Салих Сабир, Т.В. Черножук**

Проведена ультразвуковая пробоподготовка продуктов. Методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопией определено содержание меди в пробах нефтепродуктов (ТНК "Мотор 20w-50", Лукойл "Мото 2Т", Окко "Exol 20w-50 economic", Окко "Exol diesel city 15w-40"), используя ацетилацетонат меди в качестве стандартного образца состава. Данные систематизированы и сведены в таблицы. Оценено правильность результатов определений методом "введено-найдено". Сопоставлены результаты определения меди двумя независимыми методами. Оценен предел обнаружения меди, который ниже, чем приведен в литературе.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, обработка ультразвуком, медь, тритон X-100, пробоподготовка, нефтепродукты.

Введение

Определение металлов в топливах и смазочных материалах позволяет контролировать качество современных нефтепродуктов, техническое состояние механизмов – топливной аппаратуры, цилиндро-поршневой группы в поршневых двигателях, лопаток в газовых турбинах и т.п., предотвращая аварийный износ механизма и выброс токсичных элементов в окружающую среду. Наибольшее распространение при анализе нефти и нефтепродуктов получили атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой [1].

Актуальность определения содержания меди в топливах и смазочных материалах обусловлена ее значительным влиянием на эксплуатационные свойства этих продуктов. По содержанию меди, которая входит в состав конструкционных материалов, можно судить о противозносных свойствах топлив и масел.

Микроэлементы, содержащиеся в нефти, могут оказывать значительное влияние на технологические процессы переработки нефти, вызывая отравление катализаторов, коррозию оборудования. Применение таких нефтепродуктов в качестве топлива приводит к выбросу в атмосферу соединений металлов, обладающих токсическим действием. Использование их в качестве смазочных масел вызывает коррозию системных элементов двигателей. Поэтому, необходим контроль содержания меди в нефтепродуктах. И, соответственно, для контроля содержания меди в этих продуктах, должна использоваться наиболее эффективная и рациональная пробоподготовка [2].

В настоящее время для ускорения процедур переведения нефтепродуктов в анализируемые пробы (для атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии) широко и эффективно используют ультразвуковую (УЗ) и микроволновую (МВ) обработку проб [3].

Для обеспечения прецизионности и точности результатов анализа необходимы стандартные образцы состава, которые удовлетворяют современным требованиям [4] (прослеживаемость и репрезентативность).

Методы отбора проб, пробоподготовки, использования поверхностно-активных веществ в качестве новых сред, и методы анализа нефтепродуктов приведены в работах [5-15].

Цель работы – сопоставление результатов атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения меди в нефтепродуктах с использованием ацетилацетоната меди в качестве стандартного образца состава.

Экспериментальная часть

При пробоподготовке и приготовлении градуировочных растворов использовали водные растворы Тритон X-100 (с массовой долей 4%). Показано, что при пробоподготовке, применяя Тритон X-100, образуются однородные, стабильные эмульсии, стабилизированные УЗ.

© Юрченко О.И., Титова Н. П., Сабир Корвани Салих Сабир, Черножук Т.В., 2016

yurchenko@karazin.ua

Анализируемые объекты: автомобильные масла различных производителей – ТНК “Мотор 20w-50” (Россия), Лукойл “Мото 2Т” (Россия), Окко “Exol 20w-50 economic” (Россия), Окко “Exol diesel city 15w-40” (Германия), ВАМП diesel (Россия), ВАМП mineral (Россия), бензин А-76, А-80, А-95 (Россия) (пробы отобраны на Харьковских автозаправках).

Определение меди в нефтепродуктах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1 (Украина) ($\lambda = 213.9$ нм, $I = 5$ мА, ФЭУ 1.3 кВ, ширина щели 0.1 нм, стехиометрическое пламя ацетилен-воздух) и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой TRACE SKAN Advantage – аксиальное наблюдение плазмы (США) ($\lambda = 324.75$ нм).

Ультразвуковая обработка. Для создания стабильных эмульсий нефтепродуктов использовали ультразвуковой диспергатор УЗДН-А. К образцу массой 0.2 г масла или 1 г масла, взвешенного с погрешностью не более 0.0002 г, добавляли 0.5 мл конц. HNO_3 и перемешивали на магнитной мешалке до однородного состояния, вносили 0.5 мл водного раствора Тритон Х-100 (с массовой долей 4 %), и продолжали перемешивание. После этого добавляли 7 мл воды и перемешивали 5 мин. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 10 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. В качестве холостого раствора использовали водный раствор Тритон Х-100 с добавлением 0.5 мл конц. HNO_3 . Приготовленные эмульсии проб нефтепродуктов и градуировочные растворы обрабатывали УЗ. Эмульсии, полученные с Тритон Х-100, стабильны на протяжении 5 суток.

Градуировочные растворы готовили путем разбавления исходного водного раствора ацетилацетоната меди с концентрацией меди 1 г/л. В мерные колбы вместимостью 10 мл пипеткой переносили 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мл ацетилацетоната меди с концентрацией 0.01 г/л, 0.2 мл раствора Тритон Х-100, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Полученные растворы содержат 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мг/л меди [16].

Стандартные образцы составов растворов ионов металлов, изготовленные в г. Одесса применять для градуировки растворов нельзя, потому что медь в нефтепродуктах находится в виде металлорганических комплексов. Известно, что органический радикал существенно влияет на аналитический сигнал в пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии [4].

Ацетилацетонат меди синтезировался на кафедре химической метрологии. Очистку образца проводили путем его двукратной перекристаллизации. Методами ИК и УФ спектроскопии подтверждено хелатное строение ацетилацетоната меди. Термогравиметрическим методом установлены интервалы термической стабильности комплекса. Состав полученного соединения проверен элементным анализом на углерод и водород для десяти независимо подготовленных образцов. Содержание меди в образце определяли титриметрическим методом. Криометрическим методом установлено, что содержание основного компонента в образце не менее 99.99%. На основе ацетилацетоната меди созданы стандартные образцы состава 10-и предприятий Украины.

Результаты и их обсуждение

Анализ проб нефтепродуктов проводили методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) (табл. 1). Показано, что максимальное извлечение меди из образцов нефтепродуктов достигается при использовании водного раствора Тритон Х-100 ($w = 4\%$) с последующей УЗ обработкой [2]. Применение органических растворителей для извлечения тяжелых металлов из нефтепродуктов токсично и экономически невыгодно.

При отсутствии стандартных образцов состава (в Украине) нефтепродуктов, используя ацетилацетонат меди (II) в качестве стандартного образца состава, приближает по химическому составу анализируемые образцы к градуировочным растворам, что значительно снижает систематическую погрешность атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения меди в нефтепродуктах (по сравнению с неорганическими стандартными образцами).

Проверку правильности результатов анализа проведено методом “введено-найдено”. Результаты представлены в табл. 2.

Проведено сопоставление результатов определения меди, полученных двумя независимыми методами (табл. 4).

Таблица 1. Атомно-абсорбционное и атомно-эмиссионное с индуктивно-связанной плазмой определение меди в нефтепродуктах, мг/кг, ($n = 5; P = 0.95$).

Название пробы	ААС		АЭС-ИСП	
	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
Лукойл "Motto 2Т"	6.06 ± 0.08	0.01	6.07 ± 0.08	0.01
ТНК "Motor 20w-50" GW-50	4.48 ± 0.06	0.01	4.46 ± 0.06	0.01
Окко "Exol diesel city 15w-40"	6.86 ± 0.09	0.01	6.85 ± 0.09	0.01
Окко "Exol 20w-40 Economic"	7.38 ± 0.09	0.01	7.41 ± 0.08	0.01
ВАМП "Diesel Turbo"	7.80 ± 0.10	0.01	7.82 ± 0.10	0.01
ВАМП "Standart M-8B"	7.75 ± 0.10	0.01	7.76 ± 0.10	0.01

Таблица 2. Проверка правильности ААС определения меди в нефтепродуктах ($n = 5, P = 0.95$)

Название пробы	Содержание, мг/кг	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
Лукойл "Motto 2Т"	6.06	6.00	12.00 ± 0.15	0.01
ТНК "Motor 20w-50" GW-50	4.48	5.00	9.50 ± 0.11	0.01
Окко "Exol diesel city 15w-40"	6.86	6.00	12.80 ± 0.15	0.01
Окко "Exol 20w-40 Economic"	7.38	7.00	14.30 ± 0.17	0.01
ВАМП "Diesel Turbo"	7.80	7.00	14.75 ± 0.18	0.01
ВАМП "Standart M-8B"	7.75	7.00	14.70 ± 0.18	0.01

Таблица 3. Проверка правильности АЭС-ИСП определения меди в нефтепродуктах ($n = 5, P = 0.95$).

Название пробы	Содержание, мг/кг	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
Лукойл "Motto 2Т"	6.07	6.00	12.05 ± 0.14	0.01
ТНК "Motor 20w-50" GW-50	4.46	5.00	9.40 ± 0.11	0.01
Окко "Exol diesel city 15w-40"	6.85	6.00	12.80 ± 0.15	0.01
Окко "Exol 20w-40 Economic"	7.44	7.00	14.45 ± 0.17	0.01
ВАМП "Diesel Turbo"	7.82	7.00	14.80 ± 0.18	0.01
ВАМП "Standart M-8B"	7.76	7.00	14.75 ± 0.18	0.01

Таблица 4. Сопоставление результатов ААС и АЭС-ИСП определения содержания меди в эмульсиях, стабилизированных УЗ.

Название пробы	F	$t_{1,2}$
Лукойл "Motto 2Т"	3.14	0.78
ТНК "Motor 20w-50" GW-50	1.33	0.19
Окко "Exol diesel city 15w-40"	3.77	1.55
Окко "Exol 20w-40 Economic"	1.71	0.39
ВАМП "Diesel Turbo"	1.91	0.21
ВАМП "Standart M-8B"	4.57	0.12

$$F_{0.95;4,4}^{tabl} = 6.39$$

$$t_{0.95;8}^{tabl} = 2.36$$

Поскольку $F < F^{tabl}$ и $t < t^{tabl}$, можно сделать вывод, что расхождение средних, полученных двумя независимыми методами, незначимо и оправдано случайным разбросом.

Оценено предел обнаружения по разработанной методике. Для 20-и холостых проб определяли аналитический сигнал (A). После этого рассчитывали стандартные отклонения флукутации фона (S_0). Затем рассчитывали предел обнаружения, как $C_{min} = 3S_0/S$, где S – коэффициент чувствительности (из градуировочного графика $S = dA/dC$).

$C_{\min} = 0.003$ мг/л, а согласно [17] $C_{\text{лит}} = 0.004$ мг/л (по данным ISO $C_{\min} = 0.005$ мг/л). Мы получили статистически значимые результаты.

Выводы

Показано, что прецизионность и точность атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения меди в нефтепродуктах повышаются при использовании водных растворов Тритон X-100 ($w = 4\%$) для образования эмульсий, а ацетилацетоната меди в качестве стандартного образца состава в виде растворов, которые содержат такое же количество поверхностно-активного вещества. Максимальный аналитический сигнал меди при ее определении в нефтепродуктах достигается при использовании водных растворов Тритон X-100 и УЗ обработки; аналогичной обработке подвергаются градуировочные растворы. В периодической литературе в ранее приведенных методиках применяли органические растворители или их смеси. Эти методики токсичны и экономически невыгодны.

Литература

1. Кюрегян С.К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. – М: Химия. – 1985. – 320 с.
2. Юрченко О.И., Титова Н.П., Курочкина Е.С. Выбор способов пробоподготовки нефтепродуктов для атомного спектрального анализа // Журн. прикл. спектр.– 2010. – Т. 77, № 2. – С. 316-320.
3. Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.Г. Определение микроэлементов состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы // Методы и объемы химического анализа. – 2008. – Т. 1, № 2. – С. 90-104.
4. Юрченко О.И. Стандартні зразки у хімічному аналізі // Стандартизація, сертифікація, якість. – 2002. – Т. 17, № 2. – С. 53-57.
5. Кузьмин Н.М., Пробоподготовка при анализе окружающей среды. // Журн. аналит. химии – 1996. –Т. 51, № 2. – С. 202-210.
6. Беликов К.Н., Гребенюк Н.Н., Друзенко Т.В., Кисиль Е.П., Беликова Л.И. Микроволновое разложение образцов органического происхождения при определении примесей методами атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и инверсионной вольтамперометрии // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 3. – С. 9-12.
7. Карпов Ю.А., Орлова В.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. –Т. 73, № 1. –С. 4-11.
8. Орлова В.А. Аналитические автоклавы, автоклавная пробоподготовка в химическом анализе. – М.: Наука, 2003. – 174 с.
9. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества – М.: Наука, 1991. – 251 с.
10. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития. // Журн. аналит. химии – 2000. –Т. 55, № 7. – С. 679-686.
11. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: Основные понятия и применение // Журн. аналит. химии – 2002. – Т. 57, № 10. –С. 1018-1028.
12. Корда Т.М., Петрова Н.И., Бейзель Н.Ф., Сапрыкин А.И. Атомно-абсорбционное определение компонентов (Pd, Ti, Cu) в смесях на основе фенола // Журн. аналит. химии – 2008. – Т. 63, № 2. – С. 168-173.
13. ГОСТ 2517-85. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.
14. ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные. Технические условия.
15. Denilson S.S., dos Santos, Teixeira A.P., Barbosa J. T., Ferreira S.L.C., Korn M. G. A., Teixeira L. S. G. Use of cetyltrimethylammonium bromide as surfactant for the determination of copper and chromium in gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta. – 2007. – V. 62, Part B.– P. 1072-1077.
16. Юрченко О.И. Исследование ацетилацетоната меди (II) в качестве стандартного образца состава для атомно-абсорбционной спектроскопии / О.И. Юрченко, Н.П. Титова, Н.В. Васильева // Укр. хим. журнал – 2004. – Т. 70, № 5-6. – С. 119-122.
17. Алемасова А.С., Рокун А.М., Шевчук І.О. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. – Севастополь: Вебер. 2003. – 308 с.

References

1. Kyuregyan S.K. Atomny'y spektral'ny'y analiz nefteproduktov. - M: Himiya. - 1985. - 320 p. (Rus.)
2. Yurchenko O.I., Titova N.P., Kurochkina E.S. // Journ. prikl. spektr.- 2010. - V. 77, N 2. - P. 316- 320. (Rus.)
3. Kolodyajny'y A.V., Koval'chuk T.N., Korovin YU.V., Antonovich V.G. // Mektody' i ob`ekty' himicheskogo analiza. - 2008. - V. 1, N 2. - P. 90-104. (Rus.)
4. Yurchenko O.I. // Standartizaci'ya, sertifi'kaci'ya, yaki'st'. - 2002. - V. 17, N 2. - P. 53-57. (Rus.)
5. Kuz'min N.M. // Journ. analit. himii - 1996. -V. 51, N 2. - P. 202-210. (Rus.)
6. Belikov K.N., Grebenyuk N.N., Druzenko T.V., Kisi'l' E.P., Belikova L.I. // Voprosy' himii i himicheskoy tehnologii. - 2005. - N 3. - P. 9-12. (Rus.)
7. Karpov Yu.A., Orlova V.A. // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. - 2007. - V. 73, N 1. -P. 4-11. (Rus.)
8. Orlova V.A. Analiticheskie avtoklavy', avtoklavnaya probopodgotovka v himicheskom analize. - M.: Nauka, 2003. - 174 p. (Rus.)
9. Savvin S.B., Chernova R.K., Shty'kov S.N. Poverhnostno-aktivny'e vesch'estva - M.: Nauka, 1991. - 251 p. (Rus.)
10. Shty'kov S.N. // Journ. analit. himii -- 2000. --V. 55, N 7. -- P. 679-686. (Rus.)
11. Shty'kov S.N. // Journ. analit. himii - 2002. - V. 57, N 10. -P. 1018-1028. (Rus.)
12. Korda T.M., Petrova N.I., Beyzel' N.F., Sapry'kin A.I. // Journ. analit. himii - 2008. - V. 63, N 2. - P. 168-173. (Rus.)
13. GOST 2517-85. Nefto i nefteprodukty'. Metody' otbora prob. (Rus.)
14. GOST 2084-77. Benziny' avtomobil'ny'e. Tehnicheskie usloviya. (Rus.)
15. Denilson S.S., dos Santos, Teixeira A.P., Barbosa J. T., Ferreira S.L.C., Korn M. G. A., Teixeira L. S. G. // Spectrochimica Acta. -- 2007. -- V. 62, Part B.-- P. 1072-1077.
16. Yurchenko O.I., Nitova N.P., Vasil'eva N.V. // Ukr. him. journ. -- 2004. -- V. 70, N 5-6. -- P. 119-122. (Rus.)
17. Alesmasova A.S., Rokun A.M., Shevchuk I.O. Analitichna atomno-absorbci'yna spektroskopii'ya. - Sevastopol': Veber. 2003. - 308 p.

Поступила до редакції 16 травня 2016 р.

О.И.Юрченко, Н.П.Титова, Сабір Корвані Саліх Сабір, Т.В.Черножук. Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно зв'язаною плазмою визначення Купруму в нафтопродуктах.

Проведена ультразвукова пробопідготовка продуктів. Методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою спектроскопією визначено вміст Купрума в пробах нафтопродуктів (ТНК "Мотор 20w-50", Лукойл "Мото 2Т", Окко "Exol 20w-50 economic", Окко "Exol diesel city 15w-40"), використовуючи ацетилацетонат купруму як стандартного зразка складу. Дані систематизовано та зведено до таблиць. Оцінено правильність результатів визначень методом "введено-знайдено". Співставлено результати визначення Купруму двома незалежними методами. Оцінено межу виявлення Купрума, що є нижчою, ніж літературні дані

Ключові слова: атомно-абсорбційна спектрометрія, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, обробка ультразвуком, Купрум, Тритон X-100, пробопідготовка, нафтопродукти.

O.I. Yurchenko, N.P. Titova, Sabir Karwan Salih Sabir, T.V. Chernozhuk. Atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma determination of copper in petroleum products.

Sample preparation of oil products was carried out by ultrasonic treatment. The content of copper in the petrol samples (TNK "Motor 20-w-50," Lukoil "Moto 2 T" Okko «Exol 20w-50 economic», Okko «Exol diesel city 15w-40») was determined by atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma spectroscopy using copper acetylacetonate as a standard sample. The data were systematized and tabulated. Comparison of the results obtained by the two independent methods was conducted by Fisher's and Student's criterions. It was shown that the results are of uniform precision, the difference is insignificant and could be justified by random dispersion. The detection limit of copper by atomic absorption spectrometry was lower than it was reported before.

Keywords: atomic absorption spectrometry, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma, sonication, copper, triton X-100, sample preparation, oil products.

УДК 544.351.3

РАСТВОРИМОСТЬ ПЕРХЛОРАТА ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ В МЕТАНОЛЕ, АЦЕТОНЕ И ИХ СМЕСЯХ С ВОДОЙ ПРИ 298.15 К**С.Т. Гога, Ю.В. Исаенко***

Методом изотермического насыщения с гравиметрическим контролем концентрации насыщенных растворов определена растворимость перхлората цетилтриметиламмония в метаноле, ацетоне и их смесях с водой при 298.15 К.

Ключевые слова: растворимость, четвертичные аммониевые перхлораты, метанол, ацетон.

Данное краткое сообщение является составной частью исследования термодинамики растворения и сольватации перхлоратов поверхностно-активных катионов в неводных и смешанных растворителях [1-4] и посвящено определению растворимости перхлората цетилтриметиламмония (ЦТАП) в системах метанол–вода и ацетон–вода при 298.15 К.

Растворимость в воде и неводных средах является важнейшим термодинамическим свойством электролитов [5,6]. В случае электролитов, содержащих дифильные ионы, такие, например, как широко известные катионы цетилтриметиламмония и *N*-цетилпиридиния, мицеллообразование в растворах затрудняет оценку молекулярной растворимости. Ранее было показано, что использование в качестве противоиона гидрофобного перхлората позволяет исключить образование мицелл как в воде, так и в смесях воды с полярными органическими растворителями [4]. Поскольку растворимость и сольватация перхлората цетилтриметиламмония, в отличие от перхлората *N*-цетилпиридиния, не была до сих пор исследована в системах вода–метанол и вода–ацетон, мы решили в данной работе восполнить этот пробел и пополнить соответствующий массив данных.

Препарат ЦТАП получали, как описано ранее [2]. Растворимость определяли методом изотермического насыщения с гравиметрическим контролем концентраций насыщенных растворов [1]. Данные по растворимости ЦТАП в метаноле, ацетоне и их смесях с водой при 298.15 К представлены в таблице 1. Зависимости растворимости ЦТАП и ЦПП от состава смешанных растворителей (рис. 1) носят сходный характер.

Таблица 1. Значения растворимости s для ЦТАП в системах метанол–вода и ацетон–вода при 298.15 К

мольная доля метанола	s , моль·кг ⁻¹	мольная доля ацетона	s , моль·кг ⁻¹
0	$(3.27 \pm 0.09) \cdot 10^{-5}$	0	$(3.27 \pm 0.09) \cdot 10^{-5}$
0.157	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	0.100	$(1.77 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$
0.307	$(1.399 \pm 0.019) \cdot 10^{-3}$	0.200	$(1.82 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$
0.519	$(8.11 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	0.300	$(5.56 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$
0.795	$(2.336 \pm 0.004) \cdot 10^{-2}$	0.500	$(1.790 \pm 0.007) \cdot 10^{-1}$
1	$(3.38 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	0.650	$(2.42 \pm 0.07) \cdot 10^{-1}$
		0.700	$(2.614 \pm 0.019) \cdot 10^{-1}$
		0.800	$(2.676 \pm 0.006) \cdot 10^{-1}$
		0.900	$(2.395 \pm 0.016) \cdot 10^{-1}$
		1	$(1.80 \pm 0.03) \cdot 10^{-1}$

Главным отличием растворимости ЦТАП и ЦПП в водно-метанольных и водно-ацетоновых смесях от аналогичных данных в смесях воды с пропанолом-2 [2, 4] является отсутствие максимума растворимости в области мольной доли органического компонента, равной 0.5. Лишь в

* Колледж Национального фармацевтического университета

случае систем электролит – вода – ацетон имеется слабо выраженный максимум при вблизи 0.8 (рис. 1).

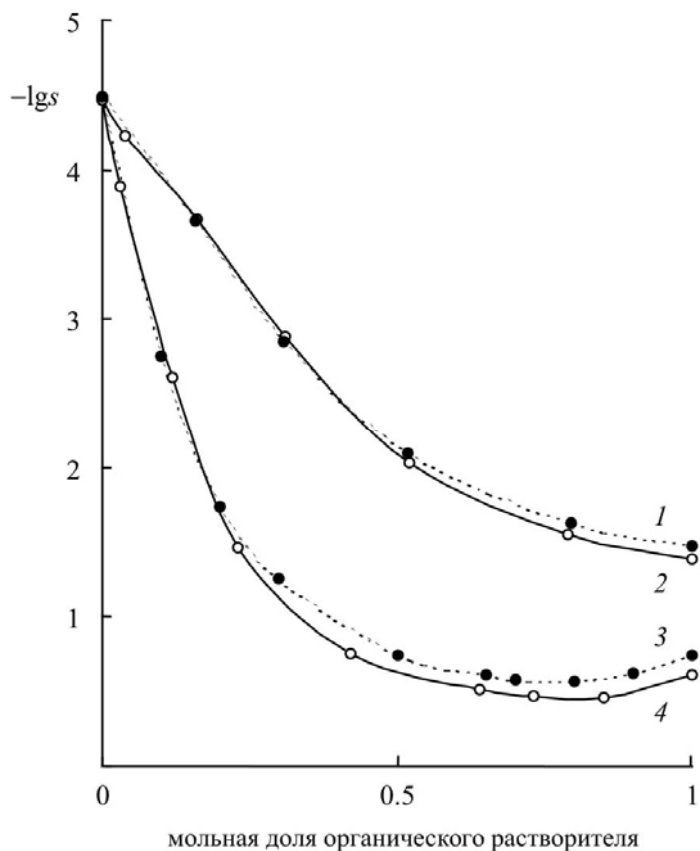


Рисунок 1. Зависимость $\lg \sigma$ от состава растворителя. 1 – ЦТАП (вода–метанол), 2 – ЦПП (вода–метанол), 3 – ЦТАП (вода–ацетон), 4 – ЦПП (вода–ацетон); 298.15 К.

Таким образом, гетеросольватация, которой был объяснен экстремум растворимости в системах ЦПП (ЦТАП) – вода – пропанол-2, менее выражена в случае метанола и ацетона. Вероятно, сольватация иона перхлората ослабляется в этих системах по мере приближения к чистому органическому растворителю не столь сильно, как в случае пропанола-2. Аналогичный характер имеет зависимость растворимости ЦПП от состава водно-уксуснокислых смесей [1]. В этом случае в растворах с низким содержанием воды необходимо считаться с усилением ионной ассоциации. Как следует из кондуктометрических данных, мицеллообразование в системах, изученных в настоящей работе, не наблюдается.

Суммируя результаты проведенных исследований и ранее опубликованных данных [1-4], можно расположить растворители в ряд по возрастанию растворимости в них изученных перхлоратов: вода < пропанол-2 < уксусная кислота < этанол < метанол < ацетон.

Авторы выражают благодарность профессору Н.О. Мчедлову-Петросяну за постановку задачи.

Литература

1. Гога С.Т., Мчедлов-Петросян Н.О., Киреев А.А. [и др.] // Вісник Харківського національного університету. Серія "Хімія". – 2003. – Вип. 10(33), №596. – С. 125-130.
2. Гога С.Т., Глазкова Е.Н., Мчедлов-Петросян Н.О. // Журн. физ. химии. 2008. – Т.82, № 9. С 1633-1637.
3. Гога С.Т. // Вісник Харківського національного університету. Серія "Хімія". – 2011. – Вип. 20(43), №976. – С. 200-207.

4. Goga S.T., Mchedlov-Petrosyan N.O., Glazkova E.N., Lebed A.V. // J. Mol. Liq. – 2013. – Vol. 177. – P. 237-242.
5. Skrzecz A. // Pure Appl. Chem. – 1997. – Vol. 69, No. 5. – P. 943–950.
6. Кумок В. Н. Произведения растворимости / В. Н. Кумок, О. М. Кулешова, Л. А. Карабин. – Новосибирск : Наука, 1983. – 267 с.

References

1. Goga S.T., Mchedlov-Petrosyan N.O., Kireev A.A. [et al.] // Visn. Hark. nac. univ., № 596, Ser. Him., issue 10(33), P. 125.
2. Goga, S.T., Glazkova, E.N., Mchedlov-Petrosyan, N.O. // Russ. J. Phys. Chem. –2008. – Vol. 82. – P. 1451.
3. Goga S.T // Visn. Hark. nac. univ., № 976, Ser. Him., issue 20(43), P. 200.
4. S.T. Goga, N.O. Mchedlov-Petrosyan, E.N. Glazkova, A.V. Lebed // J. Mol. Liq. – 2013. – Vol. 177. – P. 237.
5. Skrzecz A. // Pure Appl. Chem. – 1997. – Vol. 69, No. 5. – P. 943–950.
6. Kumok V. N. Proizvedeniya rastvorimosti / V. N. Kumok, O. M. Kuleshova, L. A. Karabin. – Novosibirsk : Nauka, 1983. – 267 s. [in Russian]

Поступила до редакції 7 жовтня 2016 р.

С.Т. Гога, Ю.В. Ісаєнко. Розчинність перхлората цетилтриметиламонію у метанолі, ацетоні та їх сумішах з водою при 298.15 К.

Методом ізотермічного насичення з гравіметричним контролем концентрації насичених розчинів визначена розчинність перхлората цетилтриметиламонію у метанолі, ацетоні та їх сумішах з водою при 298.15 К.

Ключові слова: розчинність, четвертинні амонієві перхлорати, метанол, ацетон.

S.T. Goga, Yu.V. Isaenko. Solubility of cetyltrimethylammonium perchlorate in methanol, acetone, and their mixtures with water at 298.15 K.

The solubility of cetyltrimethylammonium perchlorate in methanol, acetone, and their mixtures with water was obtained using the isothermic saturation, with gravimetric determination at 298.15.

Keywords: solubility, quaternary ammonium perchlorates, methanol, acetone.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 27 (50), 2016

К СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА БОРИСА МАРКОВИЧА КРАСОВИЦКОГО



В этом году исполнилось сто лет со дня рождения всемирно известного химика-органика, профессора, доктора химических наук, Заслуженного деятеля науки и техники Украины, выпускника химического факультета нашего университета 1938 года Бориса Марковича Красовицкого.

Профессор Красовицкий – автор и соавтор свыше 600 публикаций, в том числе свыше 200 изобретений; монография «Органические люминофоры», написанная совместно с профессором Б. М. Болотиным, была издана дважды в нашей стране (1976 и 1984 г.г.) и переизданная в ФРГ под названием «Organic Luminescent Materials» (1988 г.), книги: «Препаративная химия органических люминофоров» (1997 г.). Впоследствии были опубликованы также книги «Атлас спектров органических люминофоров» (выпуск 1, 2001 г. и выпуск 2, 2003 г.) и «Моно- и бифлуорофоры» (совместно с Л. М. Афанасиади, 2002 г.).

До 1961 года Борис Маркович трудился в нашем университете; широкие исследования в области синтеза и свойств органических красителей завершились защитой в 1960 году докторской диссертации «Исследования в ряду азокрасителей, производных бисдиазотированных аминов».

Начиная с 1961 года и до конца жизни, местом основной работы ученого стал Институт монокристаллов, где он возглавил отдел органического синтеза, создал и развил новое для нашей страны научное направление – химию органических люминофоров и люминесцентных материалов, создал научную школу органических люминофоров. Но до 1970 года он продолжал работать по совместительству профессором кафедры органической химии университета. Среди учеников профессора Красовицкого 4 доктора и 35 кандидатов наук.

Перу Бориса Марковича принадлежат также статьи и заметки об ученых, с которыми ему довелось работать, а также цикл воспоминаний о Харьковском университете («Мои учителя и сверстники») и Институте монокристаллов («Повесть о светлячках»), а также книга о Харькове 1919-1934 годов («Столичный Харьков. Город моей юности») и две книги автобиографического характера («Взрослое детство» и «В годы войны»).

* * *

Борис Маркович Красовицкий родился 4 (17) августа 1916 года в г. Сумы. После окончания в Харькове семилетней школы, а затем – школы фабрично-заводского ученичества Харьковско-го электромеханического завода он в 1933 году поступил на химический факультет Харьковского университета. Выбрав в качестве дисциплины специализации органическую химию, студент Борис Красовицкий связал с этой областью науки всю свою дальнейшую многолетнюю профессиональную деятельность.

После окончания университета Б. М. Красовицкий поступает в аспирантуру Института химии. Научным руководителем его стал заведующий кафедрой органической химии и отделом органической химии Института профессор Евгений Семенович Хотинский. Большое влияние на формирование молодого ученого оказал также директор Института химии Харьковского университета, выдающийся ученый, профессор Андрей Иванович Киприанов (впоследствии – академик, вице-президент Академии Наук Украины).

Из-за начавшейся войны Борис Маркович не успевает защитить диссертацию. Уже в июле 1941 года он – участник боевых действий.

Возвратившись в университет в конце 1945 года, Б. М. Красовицкий начинает работать ассистентом кафедры органической химии. Защитив в 1946 году диссертацию, становится доцентом кафедры и одновременно ученым секретарем университета, а в дальнейшем – заместителем декана химического факультета. Читает курс органической химии студентам-биологам и спецкурсы – химикам.

После защиты кандидатской диссертации молодой ученый развивает собственную научную тематику, синтезирует и исследует красители разных классов. Эти работы, высоко оцененные

ведущими специалистами СССР в области органической химии, вылились в докторскую диссертацию «Исследования в ряду азокрасителей, производных бисдиазотированных аминов», защищенную в 1960 году в Харьковском университете.

Научную работу Борис Маркович всегда сочетал с активной и разнообразной общественной и организаторской деятельностью. В частности, он был заместителем председателя комиссии по содействию строительству нового здания университета, строившегося на основе разрушенного во время войны Дома Проектов.

Борисом Марковичем и его многочисленными учениками и сотрудниками были широко исследованы люминофоры различных классов: азометины и этилены, оксазолы и оксадиазолы, халконы и пиразолины, производные фталевой и нафталевой кислот. Большой вклад внес Борис Маркович в исследование соединений с двумя флуорофорными группировками (бифлуорофоров). Им предложена классификация бифлуорофоров, впервые в мире синтезированы и исследованы бифлуорофоры ионного строения.

В научном творчестве Бориса Марковича фундаментальные исследования всегда гармонично сочетались с разработками прикладного характера. На одном только Рубежанском ПО "Краситель" освоено более ста наименований продукции, использующейся промышленными предприятиями различного профиля.

Научные идеи Б. М. Красовицкого нашли свое воплощение в таких отраслях, как квантовая электроника, сцинтилляционная техника, лакокрасочная и текстильная промышленность, машиностроение, полиграфия, малотоннажная химия, сельское хозяйство, медицинская диагностика и многие другие.

При Институте монокристаллов был создан возглавляемый профессором Красовицким Совет по органическим люминофорам Министерства химической промышленности СССР, а затем – секция органических материалов Научного Совета по люминесценции АН СССР, также работающая под его руководством. В этот период Борис Маркович становится организатором регулярных Всесоюзных конференций по органическим люминофорам, проводимых в Харькове на протяжении многих лет.

За свои научные и педагогические достижения, огромный вклад в химическую науку и промышленность органических люминофоров и красителей Борис Маркович неоднократно удостоивался государственных наград и премий. В 1982 году за работу в области химической технологии Борису Марковичу присуждена премия Совета Министров СССР, в 1985 году ему присвоено звание "Почетный химик", а в 1989 году – "Заслуженный деятель науки и техники Украины". В 1990 году Академия наук Украины присудила Борису Марковичу премию имени А.И. Киприанова за исследования бифлуорофоров, а в 1992 году он удостоен Государственной премии Украины. Научные разработки Бориса Марковича отмечены пятью медалями ВДНХ СССР, в том числе двумя золотыми.

Умер Борис Маркович 14 марта 2008 года в Харькове.

Все, кто лично знал Бориса Марковича, будут вспоминать о нем не только как о профессионале высочайшей пробы, но и как о замечательном человеке, который на любом посту, в любой сложной обстановке, всегда оставался честным, глубоко порядочным, всегда готовым помочь добрым делом и мудрым советом.

Таким он навсегда останется в памяти его близких, друзей и многочисленных учеников.

«Я не ветеран, я современник!»
(о Борисе Марковиче Красовицком)*

Научные заслуги профессора Б. М. Красовицкого в области органической химии и, особенно, в синтезе и разнообразном применении люминофоров бесспорны и общеизвестны; недавно изданная внушительная библиография его трудов, содержащая более шестисот публикаций (в том числе сорок пять обзоров и монографий и свыше двухсот изобретений), говорит сама за себя. Я же хочу, прежде всего, сказать несколько слов о другой стороне личности этого поистине необычного человека.

* * *

С Борисом Марковичем ушла в прошлое целая эпоха харьковской химии. Ему суждено было оказаться не только активно работающим ученым, но и своего рода связующим звеном между химиками довоенной поры и нынешней молодежью. И тем более важным было то, что Борис Маркович ещё много лет назад взялся за составление воспоминаний о Харькове двадцатых-тридцатых годов, о своем детстве, о годах учебы и работы в Харьковском университете (прерванных Великой Отечественной войной, участником которой он был), об Институте Монокристаллов. В этих пяти книгах (собранных теперь в одном переплете), принадлежащих перу профессора Красовицкого, перед читателем открываются яркие картины жизни нашей страны – от быстротечного и противоречивого НЭПа до горбачевской перестройки и всего того, что за ней последовало.

Для меня Борис Маркович оказался «бесценной находкой». Ведь он прекрасно помнил многих наших университетских химиков, с которыми я был знаком лишь по слегка пожелтевшим страницам их книг и журнальных статей. А меня всегда интересовали не только научные результаты ученых, но и их личности. Поэтому долгие беседы об истории нашего университета и химического факультета – как очные, так и телефонные – стали для меня нормой и традицией общения с Борисом Марковичем.

А ему было о чём рассказать – ведь всегда что-то остается «за кадром» мемуаров, даже если они изложены на сотнях страниц. Очень интересными и поучительными были рассказы о знаменитом ректоре университета И. Н. Буланкине, о старых химиках-органиках К. А. Красуском, Ю.-Г. В. Коршуне, Н. А. Валяшко и Е. С. Хотинском, об их более молодых коллегах Ю. О. Габеле и А. И. Киприанове, о физико-химиках Г. Е. Мухине, А. Ф. Васильевой-Синцовой, С. С. Уразовском, И. Н. Францевиче, Н. А. Измайлове и о многих, многих других. А еще я с удовольствием узнал, что старинным другом Бориса Марковича был выступавший официальным оппонентом на защите моей докторской диссертации профессор МХТИ Борис Иванович Степанов (увы, ныне покойный).

Память у Бориса Марковича была феноменальной, он часто вспоминал очень важные детали, позволяющие собеседнику увидеть происходящее как бы своими глазами. В нескольких словах он мог в концентрированной форме передать суть того или иного человека.

Даже в последние годы, несмотря на свой солидный возраст («под девяносто», а затем и «за девяносто»), профессор Красовицкий никогда не отказывался выступить перед университетской молодежью, в том числе перед участниками студенческого научного общества (СНО). Полезность таким встреч невозможно было переоценить: ведь студент Борис Красовицкий стоял у истоков первого в Советском Союзе СНО, а еще до этого инициировал появление «Научного бюллетеня», послужившего предтечей «Трудов Института химии и химического факультета», начавших публиковаться в 1935 году.

При этом чувство юмора никогда не покидало Бориса Марковича. Мне запомнилась мгновенная реакция на навеянное воспоминаниями о встречах с выдающимися химиками причисление его к когорте ветеранов: «Я не ветеран, я современник!». А на традиционный при встречах и телефонных контактах вопрос «Как Вы поживаете, Борис Маркович?» неизменно следовал ответ «по-старому»...

Как-то раз Борис Маркович предложил мне как-нибудь вдвоем с ним посетить бывшее здание химического корпуса на Университетской улице и на месте показать бывшее расположение

* Перепечатано с небольшими изменениями из книги «Б. М. Красовицкий. Воспоминания» Харьков: Фолио, 2008, вышедшей из печати уже после смерти учёного и включающей серию воспоминаний о нем. Воспроизводится с разрешения издательства Фолио.

кафедр, лабораторий и кабинетов. Мы планировали совершить эту экскурсию в подходящий момент, в частности, в теплое время года. Я не особенно торопился – во-первых, много текущих дел, а во-вторых – что может помешать такому походу в недалеком будущем? Ведь старый корпус химфака вроде бы не собираются сносить.

Вечером четырнадцатого марта 2008 года я узнал, что этому нашему проекту уже никогда не суждено сбыться ...

* * *

Теперь возьму на себя смелость попытаться хотя бы частично разгадать феномен Красовицкого. Он сумел достичь очень и очень многого во всех сферах своей деятельности. Конечно, можно говорить о неиссякаемой энергии, сильной воле, разносторонности интересов и высокой общей культуре. Но я бы выделил главную, на мой взгляд, черту Бориса Марковича: его *вкус к непрерывному труду*. В молодости и в старости, при любых политических режимах, в хорошую и плохую погоду, невзирая на недомогания и болезни, домашние хлопоты, болезни близких и связанные с этим переживания, неприятности на работе и прочие отвлекающие факторы, труд был его естественным состоянием. Борис Маркович упорно трудился, неуклонно расширяя свой научный кругозор и осваивая все новые области; так, своей «коронной» темой – люминофорами – он впервые занялся уже после защиты в 1960 году докторской диссертации.

Методичность и собранность – вот что было также очень характерным для Бориса Марковича. Чтобы понять это, достаточно было, войдя в его кабинет, бросить один взгляд на рабочее место. Ничего лишнего, папки и соединенные скрепками листы бумаг лежат на столе в аккуратных стопках. В небольшом шкафу – книги, диссертации учеников. Способность достигать крупных результатов, интенсивно трудясь и занимая при этом ограниченное пространство, создавала впечатление прямо-таки японского стиля работы.

Конечно же, все это отражало ясность, упорядоченность мысли хозяина кабинета, умение доводить начатое до конца. Даже в преклонном возрасте, несмотря на большие проблемы со зрением, Борис Маркович писал достаточно разборчиво, а в самые последние годы начал осваивать компьютер (!).

Да, именно так живя и работая, можно успеть сделать много; видимо, в этом и заключается мудрость. И поэтому пришло уважение и признание, пришли многочисленные награды и почетные звания. Правильно сказано: все приходит в свое время к тому, кто умеет ждать. Но, конечно, не «ждать у моря погоды», а ждать трудясь. Даже в период с 1997 по 2002 годы вышли из печати четыре новые книги Б. М. Красовицкого с сотрудниками, посвященные синтезу и применению органических люминофоров (общим объемом 950 страниц).

Последняя монография («Моно- и бифлуорофоры»), написанная совместно с Л. М. Афанасиади, явилась фактически подведением итогов работы школы Красовицкого за десятки лет. О масштабе работ, результаты которых обобщены в этом труде, говорит хотя бы тот факт, что в одних только совместных исследованиях, проведенных с другими организациями, участвовали 24 академических института, 28 отраслевых НИИ и НПО, 21 высшее учебное заведение и 14 промышленных предприятий.

Но не была забыта и мечта юности – стать журналистом и литератором. И вот параллельно с химическими трудами были изданы и переизданы книги воспоминаний о своей жизни, о своих коллегах и о родном Харькове. Как тут не вспомнить великий пример физико-химика Вильгельма Оствальда, который на склоне лет, после бесчисленных научных публикаций, успел еще написать свою автобиографию и книгу о Гёте ... Да, успеть реализовать свои замыслы и планы – это большое счастье.

* * *

Те, кто знал Бориса Марковича, будут вспоминать о нем – и каждый как-то по-своему. А для меня он всегда будет мудрым тружеником, который всё успел.

Н. О. Мчедлов-Петросян

**К 85-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА
ЮРИЯ ЯКОВЛЕВИЧА ФИАЛКОВА**



В этом году исполнилось 85 лет со дня рождения Лауреата Государственной премии СССР (1987), заслуженного деятеля науки и техники Украины (1998), доктора химических наук, профессора Ю. Я. Фиалкова – крупного ученого в области физической химии растворов.

Юрий Яковлевич Фиалков родился 1 июля в 1931 году. Его отцом был известный химик, член-корреспондент АН УССР профессор Я. А. Фиалков (1895–1958). В 1954 году Ю. Я. окончил Киевский государственный университет, в 1957 году стал кандидатом, а в 1965 году – доктором химических наук. Начиная с 1954 года, Ю. Я. работает в Киевском политехническом институте. В период с 1975 по 1998 годы заведует кафедрой физической химии, а затем до своей кончины 20 августа 2002 года трудится профессором той же кафедры.

Основной областью научных интересов профессора Фиалкова была физическая химия неводных растворов и физико-химический анализ жидких систем. Им с многочисленными учениками были проведены обширные экспериментальные исследования, было опубликовано более трех сотен научных работ. Из школы Фиалкова вышло 54 кандидата и 4 доктора наук.

Профессор Фиалков – автор и соавтор одиннадцати монографий, в том числе «Двойные жидкие системы», «Физическая химия неводных растворов», «Основы физико-химического анализа», «Электровыделение металлов из неводных растворов», «Растворитель как средство управления химическим процессом», «Физико-химический анализ жидких систем и растворов».

Юрий Яковлевич был не только изобретательным и оригинальным исследователем растворов, но и автором научно-художественных книг (из-во "Детская литература", М-ва: "Девятый знак", "Ядро-выстрел!", "В клетке N...", "Свет невидимого" и др., всего свыше десятка названий).

Монографии и книги профессора Фиалкова были переведены на языки: английский, немецкий, французский, испанский, японский, китайский, вьетнамский, дари, польский, венгерский, болгарский, а также литовский, латышский, эстонский и другие языки бывшего СССР.

Все, кто знал Юрия Яковлевича, хорошо помнят его содержательные научные доклады и остроумные выступления в дискуссиях.

С химиками нашего университета Юрия Яковлевича связывала прочная дружба, восходящая ещё к временам Николая Аркадьевича Измайлова и продолжившаяся в последующие десятилетия. В 2007-2010 годах, в преддверии 80-летия Ю. Я., два профессора нашего факультета, Е. Ф. Иванова и Н. О. Мчедлов-Петросян, а также коллеги из других учебных и научных заведений подготовили свои воспоминания. По ряду причин они не были опубликованы, и некоторые из них приводятся ниже.

ЮРИЙ ЯКОВЛЕВИЧ ФИАЛКОВ

«Дорогие коллеги, нынче, когда я пишу это, надежд на мой приезд в Харьков меньше, чем когда бы то ни было». Такие слова пришли по электронной почте 20 июля 2002 года от профессора Ю.Я. Фиалкова в адрес оргкомитета по проведению Измайловских чтений. Это было последнее письмо, полученное мною от Юрия Яковлевича.

Кажется, Сенеке приписываются слова о том, что все люди разделяются на две группы: на тех, которые умирают при жизни, и тех, которые живут после смерти. Юрий Яковлевич Фиалков принадлежит, бесспорно, ко второй группе. И здесь дело не только в его многочисленных книгах и статьях, чтение которых делает понятными многие секреты физико-химии растворов. Всякий, кому посчастливилось общаться с этим замечательным человеком, уже не сможет забыть его никогда.

Последние десять лет мы довольно часто обменивались письмами, как электронными, так и обычными, бумажными. Послания Юрия Яковлевича были подчас искрометными, и практически всегда – какими-то освежающими, ободряющими, веселыми. Причем образности мышления ему было не занимать. Например: «... так как пикраты и их мама обладают удивительно подлыми характерами» (предостережение в связи с моими планами начать исследовать ионные равновесия пикратов в растворах), или: «... подхожу к дате, которую даже и круглой назвать трудно – скорее, плоской» (это – о 70-летию).

Ну а впервые со стилем Юрия Яковлевича я вплотную познакомился осенью 1992 года, когда получил от него, как от официального оппонента, отзыв на свою диссертацию, содержащий в числе прочего, и такие слова: «Замечу также, что объем работы примерно в 2,5 раза превышает принятый верхний предел, к тому же работа напечатана через 1,5 интервала. Впрочем, это не упрек, а брюзжание оппонента, мускулатура которого оказалась недостаточно развитой для того, чтобы поднимать любовно оформленный соискателем том». А незадолго до этого, соглашаясь оппонировать, Юрий Яковлевич сразу предупредил меня, что отзыв придет, но приехать в Иваново на защиту моей диссертации не сможет по состоянию здоровья. Увы, я не догадывался тогда, что ему предстояла операция по поводу тяжелого недуга, который через десять с небольшим лет все-таки свел его в могилу.

Кажется, ведь совсем недавно, жарким воскресным днем 1 июля 2001 года, мы все поздравляли Юрия Яковлевича с 70-летием в старом корпусе КПИ, в здании, которое помнило еще Тимофеева, Плотникова и других основоположников нашей школы неводных растворов. А несколькими месяцами позднее – последний приезд профессора Фиалкова в Харьков и затем, снова в Киеве – 100-летие кафедры физической химии КПИ. Оказалось, это были последние встречи...

Банальная, вероятно, мысль – но неизбежно приходящая в голову: смерть любого человека, помимо потрясения и горя для родных и близких, помимо переживаний и печали для коллег, помимо огорчения и досады для тех, кто знал покойного понаслышке или «издалека», это еще и важный повод очередной раз задуматься о смысле нашей жизни и о цене времени.

И вот тут-то и начинаешь четко осознавать, что вся жизнь Юрия Яковлевича – это непрерывный напряженный труд. Именно сочетание большого природного дарования, исключительной остроты ума, с одной стороны и завидной целеустремленности, неутомимого труда – с другой позволило достичь очень многого. «Мало быть сильным шахматистом» – сказал Зигберт Тарраш – «Нужно еще хорошо играть». Мало быть эрудированным, все понимающим и правильно оценивающим специалистом – нужно еще и получать новые данные, выдвигать новые гипотезы, строить новые теории, считать, перепроверять, публиковать, переосмысливать. И в этих больших шахматах Фиалков был поистине гроссмейстером. Потому во всех исследованиях, проводившихся под его руководством, четко прослеживается (и особенно сейчас, в ретроспективе) неуклонное стремление раздвинуть границы известного в физической химии растворов, тем или иным путем приблизиться к решению еще не решенных проблем – и попутно объяснять другим, особенно молодежи, как все это важно. На это стоит потратить значительную часть жизни!

Не случайно у Юрия Яковлевича было много хороших друзей; мне особенно приятно, что с одним из них – Георгием Глебовичем Дядюшей, давно, увы, покойным – мне тоже довелось



общаться. И конечно, друзья, знакомые, коллеги, ученики подтвердят, что Юрий Яковлевич был не только эрудитом и интеллектуалом, но и обладал исключительными душевными качествами.

Но умел быть и непреклонным, когда дело шло о несерьезном отношении к науке, даже в наше время, время сниженных требований и ложной доброты. «Из этих овощей даже хороший повар не сможет сварить суп» – так сказал он об одной неудавшейся диссертации, поясняя свой отказ дать положительный отзыв.

При этом принципиальность Фиалкова не ограничивалась требовательным отношением к одним лишь соискателям ученых степеней. Помню, в последнюю нашу встречу в Харькове он рассказывал о своем сравнительно недавнем жестком разговоре (да даже, по сути дела, о конфликте) с профессором Иерусалимского университета И. Маркусом. В ходе этой встречи, состоявшейся в Москве, Юрий Яковлевич ребром поставил вопрос: почему в многочисленных обзорных статьях

и книгах Маркуса по ионной сольватации нет ссылок на классические работы Н.А. Измайлова, К.П. Мищенко и Г.А. Крестова? Когда же Маркус сослался на незнание русского языка, то Юрий Яковлевич возразил: «Это не причина!». И затем, пять или шесть раз побывав в Израиле, с Маркусом встречаться так и не стал... Хороший урок для тех наших даже крупных ученых, которые сегодня испытывают перед «грантоносными» иностранцами такой же трепет, как раньше – перед комиссией ЦК КПСС.

Книги Ю.Я. Фиалкова будут оставаться настольными для многих и многих поколений химиков-растворщиков. И не только в Харькове и Киеве, в Москве, Санкт-Петербурге или Иванове. «It is sad news to hear of the death of Professor Yuri Fialkov» – написал мне известный немецкий химик Христиан Райхардт, и тут же вспомнил при этом о книге "Rastvoritel' kak sredstvo upravlenija chimiceskim processom", которую Юрий Яковлевич подарил ему при личной встрече в Марбурге.

Есть люди, которые живут после смерти... Дискуссия в лаборатории доходит до момента, когда рука непроизвольно тянется к книжной полке, и раздается сакраментальное «А что об этом сказано у Фиалкова?»

Н.О. Мчедлов-Петросян

Я даже не помню, как произошло мое первое знакомство с Юрием Яковлевичем Фиалковым. Мне казалось, что я знала его всегда, и всегда была уверенность, что в Киеве есть наш надежный друг – Ю.Я. Фиалков.

После неожиданной смерти зав. кафедрой физической химии ХГУ, члена-корреспондента АН УССР, профессора Н.А. Измайлова коллектив кафедры сплотился вокруг доцента Александра. Нас даже стали называть Измайловским полком (с легкой руки Мищенко). Командиром его считался В.В. Александров, а я – комиссаром. Ю.Я. Фиалков охотно соглашался быть официальным оппонентом или ведущей организацией диссертационных работ, подготовленных к защите Измайловским полком. Он всегда интересовался научными исследованиями, проводимыми на кафедре физической химии ХГУ. Интерес этот выражался в неравнодушном отношении к проблеме химии неводных растворов. Критические замечания Ю.Я. Фиалкова были глубокими, но доброжелательными. Часто можно было видеть Ю.Я. Фиалкова, беседующим с докладчиком с ручкой и бумагой. А докладчик обнаруживал новые перспективы в своих исследованиях.

Юрий Яковлевич всегда сообщал о предстоящих конференциях, так как эта информация часто отсутствовала.

Уважительно Юрий Яковлевич относился и к проф. А.М. Шкодину, который заведовал кафедрой неорганической химии в ХГУ. Фиалкова и Шкодина связывал общий интерес к методике измерения электропроводности растворов как метода исследования состояния электролита в растворе.

С охотой и неослабевающим интересом Ю.Я. Фиалков принимал участие во всех научных мероприятиях, проводимых химическим факультетом ХГУ – будь-то Измайловские или Бекетовские чтения, или конференция по электропроводности. Его доклады слушались с непередаваемым интересом. Тонкий фиалковский юмор всегда был востребован аудиторией, которая чутко реагировала на все шутки и тонкие намеки.

Вот еще пример понимания Фиалковым обстоятельств. На химфаке ХГУ кроме кафедр благополучно существует научно-исследовательский институт. Таких институтов химии нет в составе химфаков других университетов. Научная тематика нашего института химии, в зависимости от требований, либо была той же, что и научная тематика кафедр факультета, либо была самостоятельной. Наличие института химии для факультета очень удобно. Несмотря на значительно меньшую оплату в институте химии, в состав научных сотрудников института направляли перспективных выпускников факультета. Институт химии был всегда кузницей кадров для факультета и других вузов г. Харькова и других городов Украины. Я не могу объяснить почему, но республиканское министерство всегда было склонно закрыть наш институт химии и посылало различного рода комиссии. Часто такую очередную комиссию возглавлял проф. Ю.Я. Фиалков. Понимая несомненную пользу для факультета от института химии, он давал различные советы институтскому начальству (в лице директора проф. Д.Н. Грицана), как избежать казалось бы неизбежного закрытия института.

Я не могу не вспомнить и присущее Ю.Я. Фиалкову чувство уважения к человеческой личности. Помню осень 1971г.– в этом году Ю.Я. Фиалков проводил конференцию «Физико-химический анализ двойных жидких систем» в г. Ворошиловграде (ныне г. Луганск). Я приехала на эту конференцию ночным поездом. Представьте мое приятное изумление, когда нас встретил сам Ю.Я. Фиалков. И мы пошли через весь город с вокзала до гостиницы пешком (какие-то трудности с транспортом возникли). Ю.Я. Фиалков проследил за тем, как поселен каждый харьковчанин, хотя там была и принимающая сторона (сотрудники Ворошиловградского мединститута).

Внимательно Ю.Я. Фиалков относился к каждому человеку – безотносительно того, какую должность этот человек занимал или какое звание он носил.

д.х.н., профессор, Е.Ф. Иванова

К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ВЛАДИМИРА МОИСЕЕВИЧА КОШКИНА



*Я выбрал сам свою игру,
Я выбрал сам себе партнеров,
Сам выбирал, кто враг, кто друг,
И уж не место разговорам,
Что, может, кто-то виноват,
Что жизнь сложилась бы иначе ...
Мне черт не брат и бог не брат –
Свой путь я сам себе назначил*

В. М. Кошкин

В этом году исполнилось 80 лет со дня рождения Владимира Моисеевича Кошкина (20.11.1936, Харьков – 17.01.2011 Харьков), выпускника физического факультета нашего университета (1959), доктора физико-математических наук (1972), профессора (1981), Лауреата Государственной премии Украины (2001), заслуженного деятеля науки и техники Украины (2009). С января 1982 года до конца жизни Владимир Моисеевич заведовал кафедрой физической химии НТУ «ХПИ». До этого работал во Всесоюзном Институте монокристаллов (1966–1981), во Всесоюзном институте основной химии (1960–1966), на заводе «Теплоавтомат» (1959–1960). Является автором и соавтором открытия «Свойство химической инертности примесей в полупроводниках со стехиометрическими вакансиями» (№ 245 по Государственному реестру СССР), книг и статей (как в области физики, так и в гуманитарной сфере), сборников стихов, воспоминаний об учителях, друзьях и коллегах. Под его руководством защищено 14 кандидатских диссертаций. 21 ноября 2011 года в память о В. М. открыта мемориальная доска на здании химического корпуса НТУ «ХПИ».

До конца жизни В. М. сохранял тесную связь с *Alma Mater*. Читал лекции, щедро отзывался на просьбы о рецензировании и оппонировании, участвовал в работе советов и семинаров. Авторский экземпляр своей книги, изданной в Швейцарии, он поручил передать после своей смерти в ЦНБ.

Владимира Моисеевича отличала необычайная широта интересов. На своем сайте <http://koshkin.org.ua/> он разделил их на «Исследования в физике» и «Исследования вне физики». К первой группе отнесены исследования в области физики твердого тела и полупроводников: многокомпонентные полупроводники, полупроводники со стехиометрическими вакансиями, радиационно-стойкие кристаллические вещества, равновесные «мерцающие пары», интеркаляция. Вторая группа включает в себя этологический механизм естественного отбора, работы о происхождении религий и природе терроризма, статистические исследования психологии, литературы и творчества. Логику и основные результаты своих исследований В. М. кратко и емко изложил в своей научной автобиографии, размещенной на сайте.

В области образования такая широта интересов реализовалась в интегральном подходе к преподаванию естествознания. Он воплощен в книге «Введение в естествознание» (совместно с И. В. Синельник и А. Г. Шкорбатововым). С болью сознавая все негативные тенденции в образовании, он тем не менее почти до последнего читал на английском языке два спецкурса – по физико-химическому материаловедению и по количественным методам в гуманитарных науках – для тех немногих студентов, кто проявлял к этому интерес. Читал, даже если приходило всего 3-4 слушателя.

В. М. жил постоянным напряженным интеллектуальным трудом. Сам он говорил, что унаследовал этот стиль жизни от родителей. Человек необычайно целеустремленный, он успел, уж болея, довести до конца важную для него книгу «Чувства и символы», написанную в самобытном нестандартном жанре. Почти закончил книгу об основателе кафедры профессоре А. Н. Щукареве (которую завершила его соавтор А. Я. Дульфан). И даже с присущими ему мужеством и юмором написал «Эпилог (но еще не эпитафия и даже не эпикриз)».

И еще В. М. жил постоянным ярким насыщенным общением с друзьями и коллегами. Он, безусловно, был мастером общения, щедрым на помощь и поддержку, на понимание, на творческие идеи. В числе его друзей были Б. М. Красовицкий и Ю. Я. Фиалков, материалы о которых размещены в этом же номере. В. М. написал о них интересные воспоминания*, которые можно найти на упомянутом сайте.

* * *

Я познакомился с Профессором Кошкиным весной 1988 года, когда мой учитель Виталий Валентинович Слёзов направил меня к нему за отзывом на мою кандидатскую диссертацию. Не знаю, то ли диссертация ему очень понравилась, то ли мы «совпали» по темпераменту и мировосприятию, но почти сразу мы стали друзьями – несмотря на различие возраста и «статуса», и перешли на «Володя» и «Петя» (хотя и сохранили «Вы»).

В Володе поражали интеллектуальный блеск и широта, как интересов, так и эрудиции. Но особенно впечатляла теплота и доброжелательность общения. Позднее я был просто потрясён его стоическим сопротивлением болезни – вплоть до самого конца. И я думаю, он прожил пусть несправедливо короткую, но счастливую жизнь. Из многих написанных им прекрасных стихов я особенно люблю вот это:

Пахнет свежими булками.

Солнце едва только встало.

Шаги молоточками гулкими

Выстукивают кварталы.

...

И знаю счастливо и точно,

Глядясь в зеркальные лужи:

Только что, этой ночью

Кому-то был еще нужен.

Володя был счастлив, потому что был нужен.

П.О. Мчедлов-Петросян

Мой друг Володя был широко образованным Человеком: физика, история науки, психология ... С ним было интересно общаться, читать его интеллектуальные стихи и прозу ...

Ю.В. Гандель

«Я сделал все, что мог. И я никого не сделал несчастным». Нужно видеть и слышать, как В. М. преподносит эту фразу в одном из интервью (есть на youtube). Это и о нем. Многих одаривая, он следил и за тем, чтобы никого не сделать несчастным. Он не просто помогал, поддерживал, советовал, рецензировал, оппонировал, ... Он делал это щедро и с выраженным удовольствием. Заразительное жизнелюбие и особый дар общения – его неотъемлемые черты. В. М. необычайно тонко чувствовал людей и дотошно разбирался во всем, чем занимался. Его наследие не исчерпывается печатным Словом. Он заронил или приумножил крупницы доброты и жизнелюбия во многих из тех, кому посчастливилось с ним общаться.

А.И. Коробов

Владимир Моисеевич был физиком, удачно вписавшимся и в нашу физико-химическую семью, что, конечно, говорит о широте его научного кругозора. Почти 30 лет заведовал кафедрой физической химии ХПИ, охотно давал отзывы и рецензии на работы наших ученых, например,

* Кошкин В.М. Борис Маркович Красовицкий . В книге «Воспоминания о профессоре Б.М.Красовицком», Харьков, Фолио, 2007.

Кошкин В.М. Памяти друга (профессор Ю.Я.Фиалков), Вестник Харьковского национального университета, Химия, 2002, вып.9 (32), с.376-378.

был официальным оппонентом по докторской диссертации И. Н. Вьюнника, активно участвовал в международной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Н.А. Измайлова, проходившей у нас в университете под эгидой ИЮПАК. А одновременно много лет дружил с Юрием Яковлевичем Фиалковым, заведующим кафедрой физической химии в другом Политехническом институте – Киевском. Такой физико-химический «треугольник» – две кафедры в политехнических институтах и одна – в нашем университете – гармонично существовал много лет. Мне общение с В. М. досталось «по наследству»: с моими предшественниками, профессорами В. В. Александровым и В. И. Лебедем его связывала многолетняя дружба.

Физику Кошкину было, вероятно, судьбой предназначено стать и химиком тоже: еще в юности он слушал популярные лекции профессора С. С. Уразовского, заведовавшего в то время кафедрой физической химии ХПИ. И спустя десятки лет В. М. – соавтор воспоминаний об этом самобытном ученом-химике. Вообще, профессор Кошкин бережно относился к истории кафедры. Помню организованный им семинар, посвященный памяти профессора А. Е. Луцкого, многолетнего заведующего этой кафедрой после С. С. Уразовского. Но особенно важным В. М. считал свое научно-историческое исследование деятельности самобытного первого заведующего кафедрой, профессора А. Н. Щукарева, одного из предтеч кибернетики.

Владимир Моисеевич Кошкин – глубокий исследователь, поэт, остроумный, искрометный человек – прожил хорошую жизнь.

Н.О. Мчедлов-Петросян

С Владимиром Моисеевичем Кошкиным я познакомился в 1996 году во время подготовки им отзыва на мою докторскую диссертацию, оппонентом которой он был. Владимир Моисеевич неожиданно получил «горящую» путевку в санаторий, срочно нужно было уезжать. Он пригласил меня к себе домой в Пятихатки, я приехал к нему с диссертацией и авторефератом. В течение 20 минут Владимир Моисеевич просмотрел диссертацию, задал мне два или три вопроса по работе, снабдил меня собственными стихами и примерно через 25 минут отзыв был готов. Меня удивила не только скорость, с которой он был написан, но и качество интерпретации основных научных результатов работы и высказанных критических замечаний. Владимир Моисеевич был гениальным ученым. С ним было легко и просто общаться.

И.Н. Вьюнник

Запомнился один из последних его приходо-в на кафедру. В кабинете собрались кафедралы. Он всех оглядел и произнес: «Надеюсь, я никому не навредил...». Он всегда трепетно относился к каждому сотруднику кафедры, от профессора до лаборанта, всячески подчеркивал достоинства и вклад каждого. И та теплая, почти семейная обстановка, которая была на кафедре на протяжении его 25-летнего руководства вспоминается сейчас с теплотой и благодарностью. Его нет, но он в наших сердцах.

Ю.И. Долженко

РЕЦЕНЗИЯ

на книгу Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry
(авторы: Georgios M. Kontogeorgis, Søren Kiil) John Wiley & Sons, Ltd, 2016, 367 p.

Среди множества книг и коллективных монографий, посвященных различным аспектам физико-химии дисперсных систем и поверхностных явлений, этот изданный недавно труд двух преподавателей Технического университета в Дании представляет особый интерес. Это не только учебник, но и своеобразный вызов, направленный против наметившейся в некоторых странах (например, в США) тенденции к уменьшению доли коллоидной химии в программах университетских курсов.

Нашим специалистам хорошо известны учебники С. С. Воюцкого, Д. А. Фридрихсберга, Ю. Г. Фролова, а также Е. Д. Щукина, А. В. Перцова и Е. А. Амелиной, выдержавшие два и более издания, ряд других книг, появившихся позднее. В настоящее время перед всяким, кто ставит себе целью написать учебник, курс лекций или учебное пособие по коллоидной химии, возникает нелегкая задача. Необходимо, с одной стороны, ознакомить учащихся с обязательными разделами этой науки, а с другой – отразить то новое, что появилось в данной области, включая современные экспериментальные методы исследования нанодисперсных систем и поверхностных явлений. Тем интереснее проследить, как решается эта задача авторами рассматриваемой книги.

Материал учебника представлен в виде шестнадцати глав, напечатан в две колонки и снабжен большим количеством рисунков и таблиц с численными данными. По ходу изложения приводится множество примеров практического использования достижений коллоидной науки в современном мире. В конце глав и разделов внутри этих глав учащимся предлагают вопросы по соответствующей теме – правда, зачастую в форме выбора правильного ответа из нескольких заранее предложенных. Но это компенсируется наличием заданий в форме поиска решения специально сформулированных проблем.

Изложение курса начинается подробным рассмотрением межмолекулярных и поверхностных сил, даются уравнения для энергии разнообразных межчастичных взаимодействий с использованием константы Гамакера; здесь можно усмотреть влияние известной монографии Израэлашвили. С другой стороны, гидрофобные эффекты и гидрофобные взаимодействия, особенно применительно к гидрофобным дисперсным системам, освещены в книге довольно концептивно.

Своеобразие учебника проявляется и в следующей главе, целиком посвященной поверхностному натяжению. Используется параметр Гильдебранда и теория Хансена, подробно разбирается теория ван Осса, но довольно сжато рассматриваются здесь и далее вопросы, посвященные монослоям на границах раздела вода–воздух и вода–масло. В самом конце учебника авторы вновь возвращаются к теориям поверхностного натяжения, посвящая разбору этой проблемы специальную тридцатистраничную главу.

Фундаментальные уравнения, описывающие дисперсные системы и поверхностные явления, сведены в отдельную главу и вначале даются в готовом виде, а выводы вынесены в приложение к главе. Отметим, что в последующих главах некоторые уравнения даются без их вывода – например, при изложении теорий двойного электрического слоя и ДЛФО.

Сразу после знакомства с основными уравнениями учащимся предлагается глава, посвященная поверхностно-активным веществам, мицеллообразованию и моющему действию ПАВ. Поскольку двойной электрический слой рассматривается в учебнике гораздо позже, то и вопросы строения мицелл ионных ПАВ излагаются без учета электростатических взаимодействий. Микроэмульсии рассматриваются лишь вскользь, причем не здесь, а в одной из последних глав. Между тем, учитывая прикладную направленность учебника, уместно было бы отразить чрезвычайно широкое нынешнее применение этих объектов как реакторов для получения наночастиц.

В следующих главах рассмотрены смачивание и адгезия, а также адсорбция. Упор делается на физические основы этих явлений на молекулярном уровне, а также на практическое применение соответствующих знаний. Удачно изложена адсорбция ПАВ и полимеров из растворов. В конце книги можно найти дополнение в виде отдельного раздела, посвященного многокомпонентной адсорбции, но ни в этой главе, ни в ходе первоначального рассмотрения адсорбции

авторы не стремятся представить многочисленные изотермы адсорбции, имеющиеся в литературе, отдавая предпочтение наиболее употребительным из них и концентрируясь на термодинамической основе явления.

Две следующие главы посвящены методам характеристики дисперсных систем на основании их кинетических и реологических свойств, а также при помощи применения оптических методов. В частности, внимание учащихся обращается на методы ультрацентрифугирования, электронной и атомно-силовой микроскопии, динамического рассеяния света и другие.

Далее разбираются вопросы устойчивости и коагуляции. Авторы придерживаются следующей методологии: введя молекулярное притяжение и электростатическое отталкивание как две составляющие межчастичных взаимодействий, рассматривают их в отдельности более подробно, предварительно дав определение порога (критической концентрации) коагуляции и продемонстрировав традиционные виды потенциальных кривых на диаграмме Гамакера. Именно тут излагается теория двойного электрического слоя. Помимо расчета электрокинетического потенциала по Смолуховскому и Хьюккелю, дается и подход Генри, что, безусловно, полезно. Ионный обмен, за исключением упоминания лиотропных рядов, практически не рассматривается, зато примеры применения теории ДЛФО даны очень широко (возможно, даже с избытком), в том числе и в виде проблем, предлагаемых учащимся для решения. Доходчиво изложена кинетика коагуляции, а также даны полезные представления о структуре возникающих при коагуляции агрегатов, в том числе фрактального характера.

Очень полезными представляются также главы, посвященные эмульсиям и пенам, их структуре, устойчивости (рассматриваемой с использованием теории ДЛФО) и стабилизации полимерами и ПАВ.

Прикладная направленность учебника удачно сочетается с широким цитированием современных фундаментальных публикаций. Это, а также наличие подробного предметного указателя и множества табличных данных позволяет полагать, что книга будет ценным источником не только для студентов, но и для сформировавшихся специалистов в других областях химии и технологии, у которых возникла необходимость в освежении и восполнении своих «коллоидных» знаний.

Н.О. Мчедлов-Петросян

Поступила до редакції 27 вересня 2016 р.

Information about authors

Composition of the sodium dodecylsulfate – 1-pentanol mixed micelles as determined using acid-base indicators

[A.Yu. Kharchenko](#)*

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

Definite chirality measures from electron torsion: application to helical molecules

[A.V. Luzanov](#)*, M.M. Kukuiev*

* SSI "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Ave., 61001 Kharkiv, Ukraine

Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles

[V.S. Farafonov](#)*, [A.V. Lebed](#)*

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

Possibility and reliability of conductometric determination of limiting ionic conductivities and complexation constants in solutions of 1-1 electrolytes in non-aqueous solvents with neutral ligands

[K.V. Goloviznina](#)*, [O.N. Kalugin](#)*

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

Phase equilibria in the ZrO_2 – Dy_2O_3 system at 1100 to 1500 °C

[O.A. Korniienko](#)*, E.R. Andrievskaya*†, J.D. Bogatyryova‡, S.F. Korychev*

* Institute for Problems in Materials Science of NAS of Ukraine, 3 Krzhizhanovsky str., Kyiv 03680, Ukraine

† National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnical Institute", chemical technology faculty, chair of general and inorganic chemistry, 37 Peremohy ave., 03056 Kyiv, Ukraine

‡ Physico-technological institute of metals and alloys of NAS of Ukraine, 34/1 Vernadskogo av., 03142 Kiev, Ukraine

Electronic absorption spectroscopy of the benzimidazolic analogs of chalcone

[V.N. Kotlyar](#)*, [V.D. Orlov](#)†, [A.O. Doroshenko](#)†

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

† V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Organic Chemistry, 4 Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

Synthesis of acylmethanesulfonamides by Claisen reaction

[M.A. Kolosov](#)*, [E.H. Shvets](#)*, A.V. Podvorotnyaya*, [V.D. Orlov](#)*

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

The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XII. N-Substituted polyacrylamide and copolymers N-getarylsubstituted acrylamide, getarylacrylate, acrylamide and acrylic acid

[A.P. Shkumat](#)*, V.V. Semenchenko*

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

Electrothermal atomic absorption spectrometry in direct determination of tin in brines, sodium chloride and table salt samples

[O.I. Yurchenko*](#), [A.N. Baklanov*](#), [L.V. Baklanova*](#), [T.V. Chernozhuk†](#)

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

† V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

Atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma determination of copper in petroleum products

[O.I. Yurchenko*](#), N.P. Titova*, Sabir Karwan Salih Sabir*, [T.V. Chernozhuk†](#)

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

† V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

Solubility of cetyltrimethylammonium perchlorate in methanol, acetone, and their mixtures with water at 298.15 K

[S.T. Goga*](#), Yu.V. Isaenko†

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

† College of National pharmaceutical university, 18 Nevsky str., 61140 Kharkiv, Ukraine

Інформація про авторів

Визначення складу змішаних міцел *n*-додецилсульфат натрію – 1-пентанол за допомогою кислотно-основних індикаторів

[А.Ю. Харченко*](#)

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

Дефінітна міра хіральності з електронного скруту: застосування до спіральних молекул

[А.В. Лузанов*](#), М.А. Кукуєв*

* «НТК «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки, 60, Харків 61001, Україна

Вивчення міцел цетилпіридиній хлориду та цетилтриметиламоній броміду методом молекулярно-динамічного моделювання

[В.С. Фарафонов*](#), [О.В. Лебідь*](#)

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

Про можливість та надійність кондуктометричного визначення граничних іонних провідностей та констант комплексоутворення в розчинах 1-1 електролітів у неводних розчинниках за участю нейтральних лігандів

[К.В. Головізніна*](#), [О.М. Калугін*](#)

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

Фазові рівноваги в системі ZrO_2 — Dy_2O_3 при температурах 1100, 1500 °C

[О.А. Корнієнко*](#), О.Р. Андрієвська*†, Ж.Д. Богатирьова‡, С.Ф. Корічев*

* Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україна

† Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», хіміко-технологічний факультет, кафедра загальної та неорганічної хімії, пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

‡ Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, бул. Вернадського, 34/1, Київ, 03142, Україна

Електронна абсорбційна спектроскопія бензімідазольних аналогів халкону

[В.Н. Котляр*](#), [В.Д. Орлов†](#), [А.О. Дорошенко†](#)

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

† Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра органічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Синтез ацилметансульфамідів за реакцією Кляйзена

[М.О. Колосов*](#), [О.Г. Швець*](#), А.В. Підворотня*, [В.Д. Орлов*](#)

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

Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. XII. N-Заміщені поліакриламід і кополімери N-гетарилзаміщених акриламід, гетариллакритатів, акриламід та акрилової кислоти

[А.П. Шкумат*](#), В.В. Семенченко*

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

Електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія в прямому визначенні Стануму в розсолах, хлориді натрію та кухонній солі

[О.І. Юрченко*](#), [О.М. Бакланов*](#), [Л.В. Бакланова*](#), [Т.В. Черножук†](#)

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

† Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно зв'язаною плазмою визначення Купруму в нафтопродуктах

[О.І.Юрченко*](#), Н.П.Титова*, Сабір Корвані Саліх Сабір*, [Т.В.Черножук†](#)

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

† Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Розчинність перхлората цетилтриметиламонію у метанолі, ацетоні та їх сумішах з водою при 298.15 К

[С.Т. Гога*](#), Ю.В. Ісаєнко†

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

† Коледж Національного фармацевтичного університету, вул. Олександра Невського, 18, Харків, 61140, Україна

Информация про авторов

Определение состава смешанных мицелл n-додецилсульфат натрия – 1-пентанол с помощью кислотно-основных индикаторов

[А.Ю. Харченко*](#)

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

Дефинитная мера хиральности из электронного кручения: применение к спиральным молекулам

[А.В. Лузанов*](#), М.А. Кукуев*

* «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Науки, 60, Харьков 61001, Украина

Изучение мицелл цетилпиридиний хлорида и цетилтриметиламмоний бромида методом молекулярно-динамического моделирования

[В.С. Фарафонов*](#), [А.В. Лебедь*](#)

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

О возможности и надежности кондуктометрического определения предельных ионных проводимостей и констант комплексообразования в растворах 1-1 электролитов в неводных растворителях с участием нейтральных лигандов

[Е.В. Головизнина*](#), [О.Н. Калугин*](#)

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

Фазовые равновесия в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ при температурах 1100, 1500 °С

[О.А. Корниенко*](#), Е.Р. Андриевская*, †, Ж.Д. Богатырева‡, С.Ф. Коричев*

* Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановская 3, Киев, 03680, Украина

† Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический университет имени Игоря Сикорского», химико-технологический факультет, кафедра общей и неорганической химии, пр. Победы 37, Киев, 03056, Украина

‡ Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, бул. Вернадского, 34/1, Киев, 03142, Украина

Электронная абсорбционная спектроскопия бензимидазольных аналогов халкона

[В.Н. Котляр*](#), [В.Д. Орлов†](#), [А.О. Дорошенко†](#)

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

† Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра органической химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Синтез ацилметансульфамидов по реакции Кляйзена

[Е.Г. Швец*](#), [М.А. Колосов*](#), А.В. Подворотняя*, [В.Д. Орлов*](#)

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

Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами. XII. N-Замещенные полиакриламида и сополимеры n-гетарилзамещенных акриламида, гетарилакрилатов, акриламида и акриловой кислоты

[А.П. Шкумат*](#), [В.В. Семенченко*](#)

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

Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия в прямом определении олова в рассолах, хлориде натрия и поваренной соли

[О.И. Юрченко*](#), [А.Н. Бакланов*](#), [Л.В. Бакланова*](#), [Т.В. Черножук†](#)

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

† Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра неорганической химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Атомно-абсорбционное и атомно-эмиссионное с индуктивно-связанной плазмой определение меди в нефтепродуктах

[О.И. Юрченко](#)*, Н.П. Титова*, Сабир Корвани Салих Сабир*, [Т.В. Черножук](#)†

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

† Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра неорганической химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Растворимость перхлората цетилтриметиламмония в метаноле, ацетоне и их смесях с водой при 298.15 К

[С.Т. Гога](#)*, Ю.В. Исаенко†

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

† Колледж Национального фармацевтического университета, ул. Александра Невского, 18, Харьков, 61140, Украина

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@inbox.ru). 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. It is desirable that each paper includes abstracts in three languages: English, Russian and Ukrainian. 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@inbox.ru. 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@inbox.ru). Распечатанный вариант не требуется. Более подробная информация размещена на сайте журнала <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

© Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна, оформлення, 2016

Наукове видання

Вісник
Харківського національного університету
імені В. Н. Каразіна

Серія «Хімія»
Вип. 27 (50)
Збірник наукових праць
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:

А. Б. Захаров

Підписано до друку «07» грудня 2016. Формат 60x84/8.
Ум.-друк. арк. 10,0, Обл.-вид. арк. 11,6.
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 № 948011 від 03.01.2003