

ISSN 2220-637X

Вісник
Харківського
Національного
Університету
імені В. Н. Каразіна

СЕРІЯ «ХІМІЯ»
Вип. 26 (49)

Kharkov University Bulletin. 2016.
Chemical series. Issue 26 (49).

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 № 5 від 25 квітня 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. Мchedlov-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 A set of fluorescent probes to study the influence of low molecular weight cryoprotectants on human erythrocyte membranes. ***Y. Korniyenko, Y. Posokhov***
- 12 The acid-base equilibrium of cationic dyes in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate). ***A. Yu. Kharchenko, O. G. Moskaeva***
- 26 Кислотно-основные и спектральные свойства 3-(бензотиазолил-2)кумаринов и их иминоаналогов. ***З. А. Сизова, А. А. Карасёв, Л. Л. Лукацкая, А. О. Дорошенко***
- 39 Мицеллообразование в растворах оксиэтилированных глицеринов и комбинированных средах на их основе. ***В. В. Чеканова, Ю. С. Пахомова, А. М. Компаниец***
- 45 Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям. ***А. Н. Лагута, С. В. Ельцов***
- 58 L₁-регуляризация в квантовой химии. p-электронная теория связанных кластеров с учетом двукратных возбуждений. ***М. И. Бердник, В. В. Иванов***
- 65 Квантовохимические оценки констант диссоциации. Тестовые расчеты. ***Н. О. Онижук, В. В. Иванов, Ю. В. Холин, А. В. Пантелеймонов***
- 73 Изучение локализации иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия методом молекулярно-динамического моделирования. ***В. С. Фарафонов, А. В. Лебедь***
- 80 Особенности дендритного роста монослоев N-ацилпроизводных аланина на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход. ***Е. С. Карташинская, Ю. Б. Высоцкий***
- 93 Узгодженість результатів атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення аналітів у водах різного походження. ***О. І. Юрченко, Н. П. Титова, Мохаммад Саліх Хама Карі, Т. В. Черножук***
- 101 К столетию со дня рождения профессора В. В. Александрова.
- 110 Рыцарь коллоидной химии. К 100-летию со дня рождения Степана Георгиевича Телетова. ***А. И. Коробов, Н. О. Мчедлов-Петросян***
- 112 Информация об авторах

CONTENTS

- 5 A set of fluorescent probes to study the influence of low molecular weight cryoprotectants on human erythrocyte membranes. **Y. Korniyenko, Y. Posokhov**
- 12 The acid-base equilibrium of cationic dyes in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate). **A. Yu. Kharchenko, O. G. Moskaeva**
- 26 Acid-base and spectral properties of 3-(benzothiazolyl-2)cumarins and their imino analogs. **Z. A. Syzova, A. A. Karasyov, L. L. Lukatskaya, A. O. Doroshenko**
- 39 Micelle formation in the solutions oxyethylated glycerol and combined medias on their base. **V. V. Chekanova, Yu. S. Pakhomova, A. M. Kompaniets**
- 45 Solvent effect on the kinetics of nucleophilic addition of hydroxide ion to triphenylmethane dyes. **A. N. Laguta, S. V. Eltsov**
- 58 L_1 -regularization in quantum chemistry. The π -electron coupled cluster doubles theory. **M. I. Berdnyk, V. V. Ivanov**
- 65 Quantum chemical evaluation of dissociation constants. Test calculations. **M. O. Onizhuk, V. V. Ivanov, Y. V. Kholin, A. V. Panteleimonov**
- 73 Investigating localization of a tetrapropylammonium ion in a micellar solution of sodium dodecylsulfate by means of molecular dynamics simulation. **V. S. Farafonov, A. V. Lebed**
- 80 Peculiarities of the dendritic growth of N-acylsubstituted alanine monolayers at the air/water interface. Quantum-chemical approach. **E. S. Kartashynska, Yu. B. Vysotsky**
- 93 Consistency of atomic absorption and atomic emission with inductively-coupled plasma results for analytes determination in waters of different origin. **O. I. Yurchenko, N. P. Titova, Mohammad Salih Hama Karim, T. V. Chernozhuk**
- 101 On the centenary of birth. V. V. Alexandrov.
- 110 The Knight of colloid chemistry. On the centenary of birth of S. G. Teletov. **A. I. Korobov, N. O. Mchedlov-Petrosyan**
- 112 Information about authors

УДК 547.787.2 + 535.33/34

A SET OF FLUORESCENT PROBES TO STUDY THE INFLUENCE OF LOW MOLECULAR WEIGHT CRYOPROTECTANTS ON HUMAN ERYTHROCYTE MEMBRANES

Y. Korniyenko*, Y. Posokhov†

A set of fluorescent probes, which consists of 2-(2'-OH-phenyl)-5-phenyl-1,3-oxazole, 2-(2'-OH-phenyl)-5-(4'-phenyl-phenyl)-1,3-oxazole and 2-(2'-OH-phenyl)-9,10-phenantr-1,3-oxazole, has been suggested to study the influence of low molecular weight cryoprotectants, such as glycerol, dimethylsulfoxide and 1,2-propanediol, on human erythrocyte membranes. Using a set of fluorophores with different locations in lipid bilayer enabled to show that under the action of the cryoprotectants the increase in the membrane hydration occurs in polar regions of the erythrocyte membrane, while no changes in hydration have been observed in the most hydrophobic regions of the erythrocyte lipid bilayer. The minimal concentration of the cryoprotectant, which causes the perturbation of the erythrocyte membrane, has been estimated to be 0.5, 1.5 and 5.0 % vol. for glycerol, dimethylsulfoxide, and 1,2-propanediol, correspondingly. The suggested set of fluorescent probes can be used to monitor the changes of physico-chemical properties in different regions of erythrocyte lipid bilayer under the action of cryoprotectants and to determine optimal concentrations of cryoprotectants for low-temperature storage of the cells.

Key words: fluorescent probe, human erythrocyte membrane, cryoprotectants, dimethylsulfoxide, glycerol, 1,2-propanediol.

Introduction

Low molecular weight cryoprotectants, such as dimethylsulfoxide, glycerol and 1,2-propanediol, are widely used in biology, medicine and biotechnology for the long-term storage of the human and animal cells at low temperatures [1]. Unfortunately, at high concentrations cryoprotectants can influence membrane integrity of cell membranes even before freezing [2]: such negative influence vary between different types of cells. Thus, in order to make optimal choice of cryoprotectant concentration for the low-temperature storage of the definite type of cells one should study the influence of the cryoprotectant on the structural integrity of the cell membrane before freezing.

Due to high sensitivity and informativity, fluorescent methods are a valuable tool to study structural modifications of biomembranes [3]. In literature one can find a few examples of the fluorescent probe usage to study the influence of low molecular weight cryoprotectants, such as dimethylsulfoxide, glycerol and 1,2-propanediol, on cell membrane structural integrity: e.g., Giraud et al. [4] used fluorescence anisotropy measurements of diphenylhexatriene (DPH) to study action of glycerol on human spermatozoa membrane; Dyubko et al. [5] used 3-hydroxy-4'-(N,N-dimethylamino)flavone (FME) to study an influence of low molecular weight cryoprotectants on rat liver microsome membranes. In each of the above cases only one fluorescent probe was used to study the changes in lipid membranes: such experimental scheme did not allow to monitor the changes of physico-chemical properties in different regions of lipid bilayer.

This article describes the possibility to use a set of fluorescent probes, which consists of a few ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryl-1,3-oxazole, in order to monitor the changes in different areas of human erythrocyte membrane (i.e. both in polar and apolar regions of lipid bilayer) under the influence of cryoprotectants (dimethylsulfoxide, glycerol and 1,2-propanediol).

Materials and methods

Synthesis and purification of 2-(2'-OH-phenyl)-5-phenyl-1,3-oxazole, 2-(2'-OH-phenyl)-5-(4'-phenyl-phenyl)-1,3-oxazole and 2-(2'-OH-phenyl)-9,10-phenantr-1,3-oxazole were described elsewhere [6, 7]. Dimethylsulfoxide, glycerol and 1,2-propanediol were from "Sigma-Aldrich Russia".

Red blood cells (erythrocytes) were obtained from human blood by centrifugation at 3000 rpm for 3 minutes (the blood was centrifuged three times). The obtained erythrocytes were resuspended in

* *Department of Physiology, V.N. Karazin Kharkov National University, Svobody sq. 4, 61077 Kharkov, Ukraine*

† *Institute for Chemistry, V.N. Karazin Kharkov National University, Svobody sq. 4, 61077 Kharkov, Ukraine*

physiological solution (0.15 M) at room temperature (20 °C). After addition of cryoprotectants the suspensions of erythrocytes were equilibrated at 20 °C for 40 minutes.

The suspension of erythrocytes, used for the fluorescence measurements, had absorption 0.02 at 545 nm. For all the fluorescence measurements, the cells were fluorescently labeled using the same procedure. Since the solubility of the probes is limited in water, the 0.2 mM stock solution of the probes in acetonitrile was used. An aliquot of 0.2 mM stock solution of the probe in acetonitrile was added to physiological solution with erythrocytes (i.e. acetonitrile final concentration was $\leq 0.5\%$) to achieve final probe concentration of 1 μM . The cell suspension was then incubated with the probes in the dark at room temperature for 1 hour before fluorescence measurements.

Fluorescence spectra were recorded on a Hitachi F850 steady-state fluorescence spectrometer at room temperature. The slits on excitation and emission monochromators were 5 nm. The measurements were made in a 10 mm \times 10 mm cuvette. An excitation wavelength was 330 nm. Emission was recorded in the range of 340 – 620 nm, with an increment of 1 nm. Data were collected with a 1 s interval.

Results and discussion

Ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryl-1,3-oxazole have been chosen for the study because of their high sensitivity to the parameters of the environment, such as polarity, viscosity and hydrogen-bonding ability [6-12]. In the excited state the ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryl-1,3-oxazole are capable of isomerization via the excited state proton transfer (ESIPT) reaction (Fig. 1): hydroxyl group in the ortho-position of the lateral benzene ring acts as protonodonor and the nitrogen atom of oxazole ring acts as proton acceptor [6-12]. The result of the ESIPT reaction is the formation of photo-tautomeric form (T^*), fluorescent in significantly longer wavelengths in comparison with the initial form (N^*) [6-12].

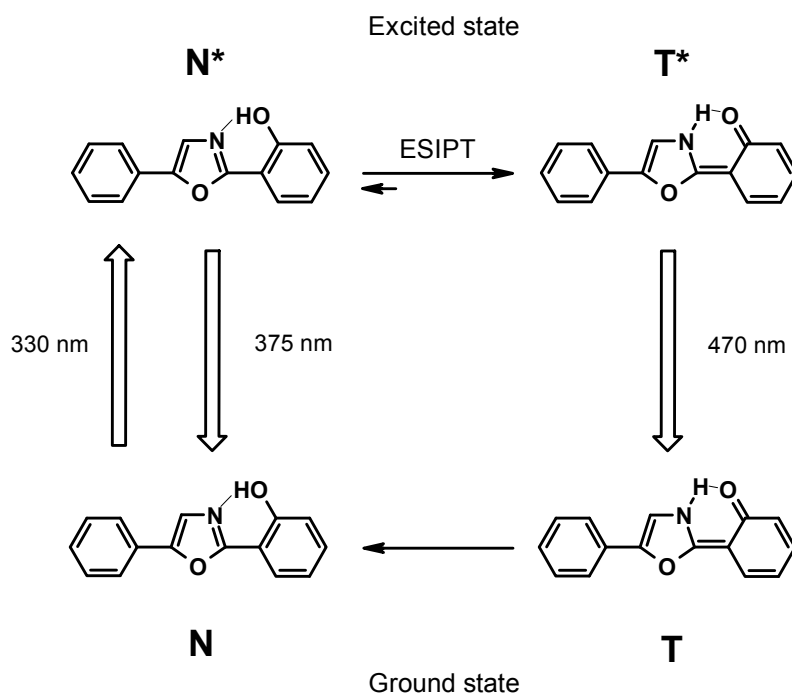


Figure 1. Scheme of excited state proton transfer (ESIPT) reaction in 2-(2'-OH-phenyl)-5-phenyl-1,3-oxazole. Upwards arrow shows the electronic excitation and downwards arrow represents the light emission (fluorescence). Corresponding maxima of absorption and fluorescence are measured in nanometers.

The position and intensity of the fluorescence of each form depend not only on the chemical structure, but also on the parameters of the molecule microenvironment [6-12].

The presence of two-band fluorescence allows to perform ratiometric measurement, i.e. to use the ratio of phototautomeric form and the initial form fluorescence intensities (I_{T^*}/I_{N^*}) as a parameter for evaluation of the physical and chemical properties of the microenvironment. The use of ratiometric fluorescent probes allows to exclude the measurement error associated with the deviation of the fluorescent probe concentration (e.g., uneven distribution of the fluorescent probe in various membranes) and the measurement error associated with a deviation of fluorescence equipment settings (deviation of the intensity of the exciting source, a change in focus, changes in the sensitivity of the photodetector, etc.) [13].

A few ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryl-1,3-oxazole that differ in their lipophilicity [8-11] were selected for the present study (Fig. 2): 2-(2'-OH-phenyl)-5-phenyl-1,3-oxazole (probe **1**), 2-(2'-OH-phenyl)-5-(4'-phenyl-phenyl)-phenyl-1,3-oxazole (probe **2**) and 2-(2'-OH-phenyl)-9,10-phenanthr-1,3-oxazole (probe **3**). It is expected that the regions of location of selected probes in the membrane are different and correspond to the lipophilicity of the probes (Fig. 2) [8-11]. Expected location and orientation of probes **1**, **2** and **3** in lipid membranes is based on their fluorescence properties in lipid membranes [8-11] and on the basis of their structural similarity with fluorescent probes with known location in lipid membranes [3]. The location of the probes in lipid membranes: probe **1** – in the area of glycerol residues of phospholipids and in the area of carbonyl groups of phospholipids; probe **2** – in the area of carbonyl groups of phospholipids and in the area of methylene groups of phospholipids near the polar region of the bilayer; probe **3** – in the area of methylene groups of phospholipids near the center of the bilayer and in the center of the bilayer (Fig. 2).

The fluorescence spectra of the probes **1**, **2** and **3** in human erythrocyte membranes before and after the action of dimethylsulfoxide are shown on Fig. 3.

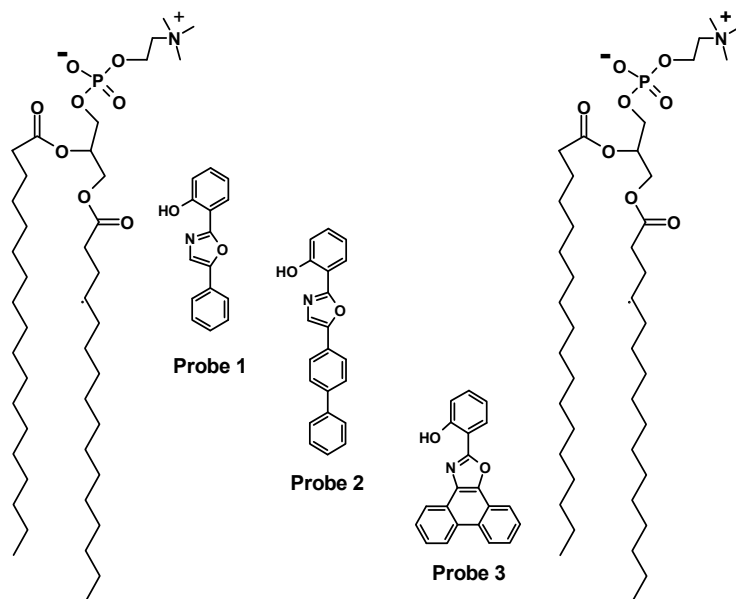


Figure 2. Expected location and orientation of fluorescent probes **1**, **2** and **3** based on their fluorescence properties in lipid membranes [8-11] and on the basis of their structural similarity with fluorescent probes with known localization in lipid membranes [3]. Two molecules of phosphatidylcholine from the outer monolayer are shown to denote the localization of the probes.

Two fluorescence bands are observed in each fluorescence spectrum presented in Fig 3: short-wavelength band is the fluorescence of the initial form (N^* , see Fig. 1) and long-wavelength band is the fluorescence of the phototautomer form (T^* , see Fig. 1).

According to Fig. 3, the action of dimethylsulfoxide on erythrocyte membranes resulted in the increase of the fluorescence intensity of the normal form (I_{N^*}), in the decrease of the ratio I_{T^*}/I_{N^*} and in hypsochromic (i.e. short-wavelength) shift of the phototautomer fluorescence of the probes **1** and **2**, at the same time, no noticeable changes were observed for the probe **3**. Similar results were observed in

case of action of high concentrations of glycerol or 1,2-propanediol on the erythrocyte membranes (not shown).

The observed hypsochromic shift of phototautomer fluorescence bond and decrease of the ratio I_{T^*}/I_{N^*} for probes **1** and **2** in erythrocyte membranes after the action of the cryoprotectants are indicative of an increase in polarity and hydrogen-bonding ability in the lipid membrane regions, where probes **1** and **2** are located. Such changes point to the increase in hydration of the lipid membrane [14-16] in the regions, where probes **1** and **2** are located: in the area of glycerol residues of phospholipids, in the area of carbonyl groups of phospholipids and in the area of methylene groups of phospholipids near the polar region of the bilayer. The increase in hydration may be caused by the perturbation of the membrane lipid packing [15]. Moreover, taking into account that glycerol and 1,2-propanediol are cryoprotectants penetrating into membrane [5, 17-20] (i.e. so-called “membrane-permeable cryoprotectants” [20]), one can suggest that the abovementioned increase in the hydration of the erythrocyte membrane may be due to the accumulation of hydrated cryoprotectant molecules in the membrane [5].

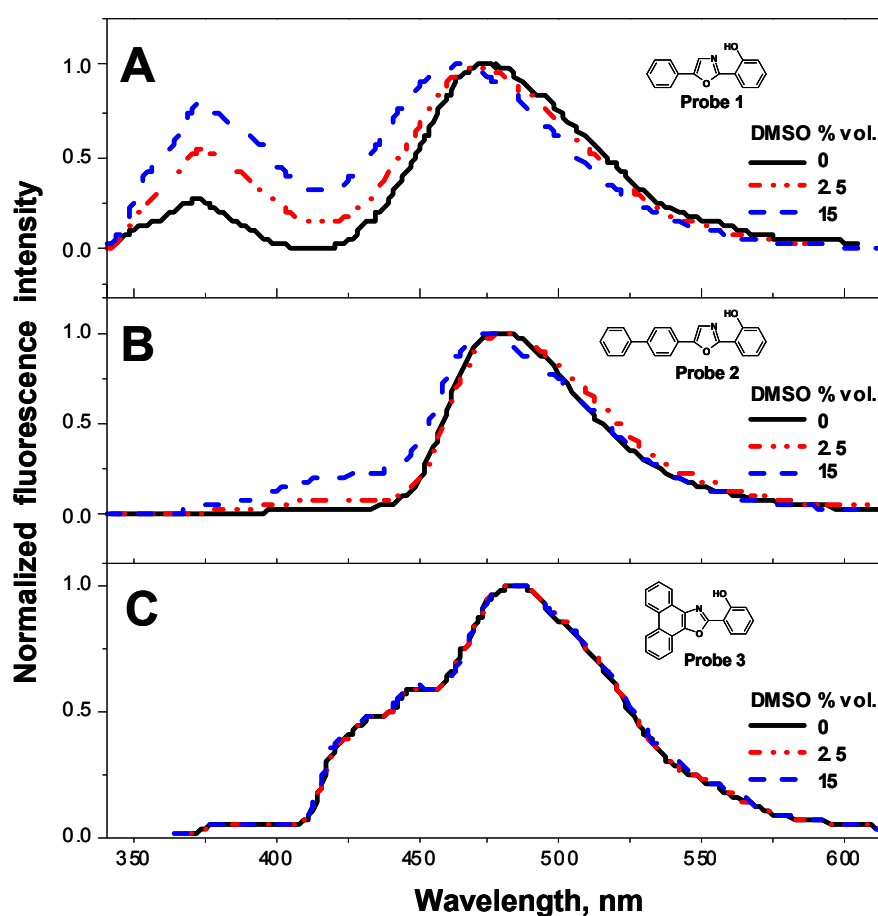


Figure 3. Normalized fluorescence spectra of probes **1** (A), **2** (B) and **3** (C) in human erythrocyte membranes in the presence of different concentrations (% vol.) of dimethylsulfoxide (DMSO): (a) 0 (solid line), (b) 0.5 (dash-dot-dot line), (b) 15 (dashed line).

The influence of cryoprotectant concentration growth on the ratio of phototautomeric form and the initial form fluorescence intensities (I_{T^*}/I_{N^*}) of probes **1**, **2** and **3** is shown on Fig. 4.

It is found that initial concentration of cryoprotectant that causes perturbation of human erythrocyte membrane is 0.5, 1.5 and 5.0 % vol. for glycerol, dimethylsulfoxide and 1,2-propanediol, correspondingly.

Thus, the ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryl-1,3-oxazole can be used to determine optimal concentrations of cryoprotectants for low-temperature storage of the cells.

According to Figs. 3 and 4, there are no changes in the fluorescence spectra (and, thus, in the ratio I_{T^*}/I_{N^*}) of probe **3** in human erythrocyte membranes after the action of the cryoprotectants. This result shows that the used cryoprotectants do not affect the regions, where probe **3** is located: i.e. the area of methylene groups of phospholipids near the center of the bilayer and the center of the bilayer.

Summarizing the results for probes **1-3**, one can conclude that the suggested set of fluorescent probes enables to monitor the changes of physico-chemical properties in different regions of erythrocyte lipid bilayer under the influence of the cryoprotectants.

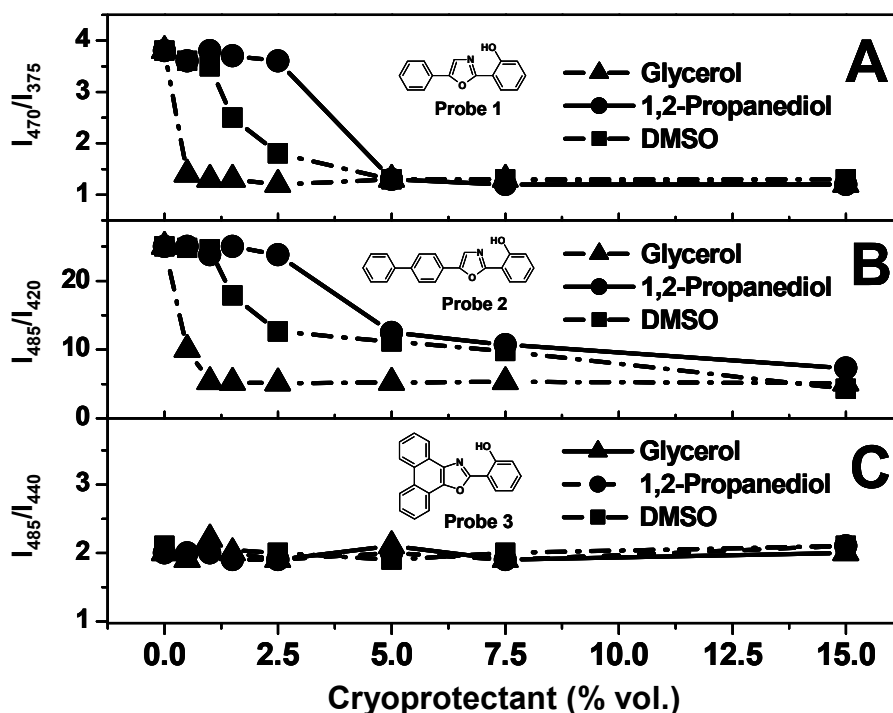


Figure 4. The influence of cryoprotectants (dimethylsulfoxide (squares), glycerol (triangles) and 1,2-propanediol (circles)) on the fluorescence intensity ratio I_{T^*}/I_{N^*} of probes **1** (A), **2** (B) and **3** (C) in human erythrocyte membranes.

Conclusions

A set of fluorescent probes, which consists of 2-(2'-OH-phenyl)-5-phenyl-1,3-oxazole, 2-(2'-OH-phenyl)-5-(4'-phenyl-phenyl)-1,3-oxazole and 2-(2'-OH-phenyl)-9,10-phenanthro-1,3-oxazole, has been suggested to study the influence of low molecular weight cryoprotectants, such as glycerol, dimethylsulfoxide and 1,2-propanediol, on human erythrocyte membranes. Using a set of fluorophores with different locations in lipid bilayer enabled to show that under the action of the cryoprotectants the increase in the membrane hydration occurs in polar regions of the erythrocyte membrane, while no changes in hydration have been observed in the most hydrophobic regions of the erythrocyte lipid bilayer. The minimal concentration of the cryoprotectant, which causes the perturbation of the erythrocyte membrane, has been estimated to be 0.5, 1.5 and 5.0 % vol. for glycerol, dimethylsulfoxide and 1,2-propanediol, correspondingly. The suggested set of fluorescent probes can be used to monitor the changes of physico-chemical properties in different regions of erythrocyte lipid bilayer under the action of cryoprotectants and to determine optimal concentrations of cryoprotectants for low-temperature storage of the cells.

Acknowledgment

The authors are grateful to Prof. A.O. Doroshenko for supplying us with the derivatives of 2,5-diaryl-1,3-oxazole.

References

1. B. J. Fuller, E. E. Benson, N. Lane, *Life in the Frozen State*, New York: CRC Press, 2004.
2. T. Arakawa, J. F. Carpenter, Y. A. Kita, J. H. Crowe, "Basis for toxicity of certain cryoprotectants: a hypothesis," *Cryobiology*, vol. 27, iss. 4, pp. 401-415, 1990.
3. G. E. Dobretsov, *Fluorescence Probes in Cell, Membrane and Lipoprotein Investigations*, Moscow: Nauka, 1989.
4. M. N. Girtaud, C. Motta, D. Boucher, G. Grizard, "Membrane fluidity predicts the outcome of cryopreservation of human spermatozoa," *Human Reproduction*, vol. 15, no. 10, pp. 2160-2164, 2000.
5. T. S. Dyubko, E. V. Onishchenko, V. G. Pivovarenko, "Influence of freezing and low molecular weight cryoprotectants on microsomal membrane structure: a study by multiparametric fluorescent probe," *J. Fluorescence*, vol. 16, pp. 817-823, 2006.
6. A. O. Doroshenko, E. A. Posokhov, V. M. Shershukov, V. G. Mitina, O. A. Ponomarev, "Intramolecular proton-transfer reaction in an excited state in a series of ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryloxazole," *High Energy Chemistry*, vol. 31, no. 6, pp. 428-435, 1997.
7. A. O. Doroshenko, E. A. Posokhov, A. A. Verezubova, L. M. Ptyagina, V. T. Skripkina, V. M. Shershukov, "Radiationless deactivation of the excited phototautomer form and molecular structure of ESIPT-compounds," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 1, pp. 92-99, 2002.
8. Y. O. Posokhov, "A set of fluorescent probes for determination of physical-chemical properties of lipid membranes," Patent 68871 UA - Published. 10.04.2012, Bull, no. 7 (in Ukrainian).
9. E. A. Posokhov, N. A. Abmanova, T. P. Boyko, A. O. Doroshenko, "Ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diphenyl-1,3-oxazole and 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole as fluorescent probes for medical and biological research," *Kharkov University Bulletin (Chemical Series)*, no. 454, iss. 4(27), pp. 188-190, 1999 (in Russian).
10. Y. O. Posokhov, "Ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diphenyl-1,3-oxazole and 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole as fluorescent probes for toxicological study of the cells of olfactory analyzer of rats," *Kharkov University Bulletin (Chemical Series)*, no. 976, iss. 20(43), pp. 92-99, 2011 (in Russian).
11. E. A. Posokhov, T. P. Boyko, D. A. Bevziuk, "Ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diphenyl-1,3-oxazole and 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole as fluorescent probes for toxicological investigations of model membranes," *Kharkov University Bulletin (Chemical Series)*, no. 532, iss. 7(30), pp. 192-194, 2001 (in Russian).
12. A. O. Doroshenko, E. A. Posokhov, "Proton phototransfer in a series of ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryl-1,3-oxazole and 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazole in polystyrene films," *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 35, iss. 6, pp. 334-337, 1999.
13. H. M. Shapiro, *Flow Cytometry*, New York: Science, 1995.
14. C. Ho, C. D. Stubbs, "Hydration at the membrane protein-lipid interface," *Biophysical Journal*, vol. 63, pp. 897-902, 1992.
15. C. Ho, S. J. Slater, C. D. Stubbs, "Hydration and order in lipid bilayers," *Biochemistry*, vol. 34, pp. 6188-6195, 1995.
16. E. A. Disalvo, F. Larion, F. Martini, E. Tymczyszyn, M. Frias, "Structural and functional properties of hydration and confined water in membrane interfaces," *Biochimica et Biophysica Acta*, vol. 1778, pp. 2655-2670, 2008.
17. O. I. Gordiyenko, T. P. Linnik, E. O. Gordiyenko, "Erythrocyte membrane permeability for a series of diols," *Bioelectrochemistry*, vol. 62, pp. 115-118, 2004.
18. E. V. Davydova, O. I. Gordienko, "Temperature effect on erythrocyte membrane permeability for cryoprotectants with different hydrophobicities," *Problems of Cryobiology*, vol. 19, no. 3, pp. 261-272, 2009.
19. G. V. Kovalenko, I. F. Kovalenko, T. P. Linnik, "The mechanism of DMSO, glycerol and ethylene glycol transport across rat and rabbit erythrocyte membranes," *The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series: Biology*, iss. 10, no. 878, pp. 109-116, 2009 (in Russian).

20. H. Oldenhof, M. Gojowsky, S. Wang, S. Henke, C. Yu, K. Rohn, W. F. Wolkers, H. Sieme, "Osmotic stress and membrane phase changes during freezing of stallion sperm: mode of action of cryoprotective agents," *Biology of Reproduction*, vol. 88, no. 3, pp. 1-11, January 2013.

Поступила до редакції 11 січня 2016 р.

Е. А. Посохов. Набор флуоресцентных зондов для исследования влияния криопротекторов с низкой молекулярной массой на мембраны эритроцитов человека.

Набор флуоресцентных зондов, состоящий из 2-(2'-ОН-фенил)-5-фенил-1,3-оксазола, 2-(2'-ОН-фенил)-5-(4'-фенил-фенил)-1,3-оксазола и 2-(2'-ОН-фенил)-9,10-фенантр-1,3-оксазола, был предложен для исследования влияния криопротекторов с низкой молекулярной массой, таких как глицерин, диметилсульфоксид и 1,2-пропандиол, на мембраны эритроцитов человека. Использование набора флуорофоров, имеющих различную локализацию в липидном бислое, позволило показать, что при воздействии криопротекторов происходит увеличение гидратации полярных областей мембраны эритроцита, в то же время никаких изменений степени гидратации наиболее гидрофобных областей липидного бислоя эритроцита обнаружено не было. Оценена минимальная концентрация криопротектора, при которой происходят изменения в мембране эритроцита: 0,5, 1,5 и 5,0 % об. для глицерина, диметилсульфоксида и 1,2-пропандиола, соответственно. Предложенный набор флуоресцентных зондов может быть использован для мониторинга изменений физико-химических свойств в различных областях липидного бислоя эритроцита под действием криопротекторов и для оценки оптимальных концентраций криопротекторов для низкотемпературного хранения клеток.

Ключевые слова: флуоресцентные зонды, мембрана эритроцита человека, криопротектор, глицерин, диметилсульфоксид, 1,2-пропандиол.

Є. О. Посохов. Набір флуоресцентних зондів для дослідження впливу криопротекторів з низькою молекулярною масою на мембрани еритроцитів людини.

Набір флуоресцентних зондів, який складається з 2-(2'-ОН-феніл)-5-феніл-1,3-оксазолу, 2-(2'-ОН-феніл)-5-(4'-феніл-феніл)-1,3-оксазолу і 2-(2'-ОН-феніл)-9,10-фенантр-1,3-оксазолу, було запропоновано для дослідження впливу криопротекторів з низькою молекулярною масою, таких як гліцерин, диметилсульфоксид і 1,2-пропандіол, на мембрани еритроцитів людини. Використання набору флуорофорів, які різняться локалізацією в ліпідному бішарі, дозволило показати, що під дією криопротекторів відбувається збільшення гідратації полярних областей мембрани еритроцита, в той же час ніяких змін ступеня гідратації найбільш гідрофобних областей ліпідного бішару еритроцита виявлено не було. Було оцінено мінімальну концентрацію криопротектору, яка спричиняє зміни у мембрані еритроцита: 0,5, 1,5 і 5,0 % об. для гліцерину, диметилсульфоксиду і 1,2-пропандіолу, відповідно. Запропонований набір флуоресцентних зондів може бути використаний для моніторингу змін фізико-хімічних властивостей у різних областях ліпідного бішару еритроцита під дією криопротекторів і для визначення оптимальних концентрацій криопротекторів для низькотемпературного зберігання клітин.

Ключові слова: флуоресцентні зонди, мембрана еритроцита людини, криопротектор, гліцерин, диметилсульфоксид, 1,2-пропандіол.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016

УДК 544.777 + 547.835.3 + 547.864.51 + 547.335.2 + 543.42.062

THE ACID-BASE EQUILIBRIUM OF CATIONIC DYES IN THE AQUEOUS SOLUTIONS OF POLY (SODIUM 4-STYRENESULFONATE)**A. Yu. Kharchenko, O. G. Moskaeva**

The acid-base properties have been used to describe the state of indicator dyes in polyelectrolyte micro-environments. The purpose of this study was to determine the absorption spectra and the apparent ionization constant of dyes, K_a^a , in the solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate) (NaPSS) and reveal the regularities in pK_a^a shifts as compared with the values in water, pK_a^w . The well-known dyes neutral red (NR), acridine orange (AO), and methyl yellow (MY) have been used as indicators. The influence of the polyelectrolyte : dye concentration ratio, $[P]/[D]$, on absorption spectra is discussed in terms of metachromasy. The pK_a^a values were determined at $[P]/[D]$ ratio of 1 and 60, the ionic strength varied from 0.01 to 0.05 M. It was found that the absorption spectra of the protonated forms of NR and AO strongly depend on the $[P]/[D]$ ratio due to dye-dye interaction, whereas the absorption spectra of MY virtually don't alter with the change of $[P]/[D]$ ratio. The pK_a^a shifts for all examined dyes were positive mainly due to electrostatic interaction. The optimal conditions for the pK_a^a shifts determination also are considered.

Key words: polyelectrolyte, poly (sodium 4-styrenesulfonate), metachromasy, neutral red, methyl yellow, acridine orange, apparent ionization constant.

Introduction

The interactions of cationic dyes with anionic polyelectrolytes in aqueous solutions have been extensively studied [1-4]. Particularly, the metachromatic effects, the stoichiometry, and the energy of dye-polyelectrolyte interaction have been ascertained for many acid-base indicator dyes. But these data are insufficient for full description of the state of dyes in the polyelectrolyte macromolecules microenvironment. For example, the "protein error" at the pH determination of protein-containing solutions is well-known. This error results from the adsorption of the indicator on the oppositely charged protein and reflects the "surface" pH value rather than the bulk one [5]. Besides, the polyelectrolyte microenvironment may be considered as a non-aqueous medium. I.e., the protonation degree of the indicator changes in polyelectrolyte solution as compared with that in pure water due to the difference between the "surface" and bulk pH values and modification of the indicator properties in non-aqueous microenvironment. Thus, the state of acid-base equilibria described by the so-called "apparent" ionization constants is also inherent characteristic of the indicator dyes.

In the present study, we investigated the acid-base equilibria of the cationic dyes, neutral red (NR), acridine orange (AO), and methyl yellow (MY). Both NR and AO are metachromatic dyes commonly used as probes for determination of the internal pH in many biological objects such as intact tissues, vesicles, chloroplasts [6-8]. On the contrary, the MY hasn't revealed metachromatic behavior. Earlier, the attempts have been made to estimate the state acid-base equilibria of NR [9,10], AO [9], and rhodamine B [4] in poly (sodium 4-styrenesulfonate) (NaPSS) solutions and NR in DNA [11] and to find the electrical surface potential of the polyelectrolyte macromolecules by studying the acid-base behavior of NR [12]. However, these investigations have been generally aimed to different biological objects and haven't been enough classified. For example, the acid-base behavior of cationic dyes in anionic polyelectrolyte solution should be compared with that in the micellar solution of anionic surfactants. It is reasonable since polyelectrolyte macromolecules in solution resemble the surfactant micelles to some degree. Thus, the aim of our investigation is to determine of the apparent ionization constants of dyes mentioned above in NaPSS solutions and to reveal regularity in polyelectrolyte behavior depending on concentration of background electrolyte as well as the concentrations of polyelectrolyte and dyes. In terms of the character of obtained apparent ionization constants, we have to establish the general conditions for the determination of apparent ionization constants in polyelectrolyte solutions of the less examined indicator dyes.

Experimental section

Materials. NaPSS was purchased from Sigma-Aldrich as a powder. The molecular weight (M_w) of NaPSS is, according to manufacturer's specifications, around $70 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$. The polyelectrolyte was used as received. The stock solutions of NaPSS were prepared with concentration either 0.02 or 0.05 M by placing of the sample in pure water without stirring during one week. Hereafter, the concentrations of NaPSS are expressed in monomer mol dm^{-3} (monomol dm^{-3}). Hydrochloric, acetic, and phosphoric acids, borax, sodium carbonate and sodium chloride used for preparation of working solutions were of analytical grade. The aqueous solution of NaOH was prepared from the saturated stock solution using CO_2 -free water and kept protected from the atmosphere. The solutions of NR, MY and AO were prepared from the commercial solids without further purification. NR was diluted in pure water and then filtrated. The NR concentration in the working solutions was $3 \times 10^{-5} \text{ M}$. The precise concentration of NR solution was determined through absorption spectrum in water, using the molar absorptivity value of NR acidic form as $\epsilon = 17.2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ at 530 nm [13]. The initial solutions of MY and AO were prepared at pH 2.0 adjusted by HCl solution [14]. Besides, the ethanol-water solution of MY was prepared. The AO concentration was about $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, the precise concentration of AO solution was determined through absorbance value in water at 470 nm with $\epsilon = 43 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ that corresponds to the isosbestic point of monomer – dimer equilibrium [15]. The MY concentration was about $2 \times 10^{-5} \text{ M}$, the molar absorptivity was found from absorption spectrum MY in ethanol-water solution. The solvatochromic betaine dye 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-2,6-diphenyl phenolate was put to our disposal by Professor C. Reichardt (Philipps-Universität Marburg, Germany). It was dissolved in 96%-ethanol.

The pH values of the solutions have been 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 hydrochloric acid, $\text{pH} 8.8 - 10.0$). The pH values around 11 – 12 have been adjusted by diluted sodium hydroxide. The total ionic strength of the bulk (aqueous) phase has been maintained by appropriate NaCl additions.

Methods. The ionization of cationic acid in solution can be described by the below equation:



Therefore, the apparent ionization constant is expressed as:

$$\text{p}K_a^a = \text{pH}_w + \log \frac{[\text{HR}^+]_t}{[\text{R}]_t}. \quad (2)$$

The acid-base couple HR^+/R is assumed to be (partly) located within the polyelectrolyte microenvironment and equilibrated with the pH value of the continuous (aqueous) phase, pH_w . Such apparent ionization constant was input by analogy with micellar systems [16]. The subscript t (total) denotes that the concentration is expressed in moles per dm^3 of the whole solution. If it deals with the acid-base indicator, the equilibrium concentrations ratio $[\text{HR}^+]_t/[\text{R}]_t$ can be determined via spectrophotometry:

$$\text{p}K_a^a = \text{pH}_w + \log \frac{A_R - A}{A - A_{\text{HR}}}. \quad (3)$$

The pH_w value may be maintained by buffer solutions and determined using a glass electrode in a cell with liquid junction.

In fact, the absolute value of $\text{p}K_a^a$ shift expressed as $\Delta \text{p}K_a^a = \text{p}K_a^a - \text{p}K_a^w$ equals the “protein error” discussed by Danielli [5]. It can be represented in the following way:

$$\text{pH}_x = \text{p}K_a^w - \log \frac{[\text{HR}^+]_t}{[\text{R}]_t}, \quad (4)$$

$$\text{pH}_x - \text{pH}_w = \Delta \text{pH} = \text{p}K_a^w - \text{p}K_a^a, \quad (5)$$

$$\Delta \text{p}K_a^a = -\Delta \text{pH}, \quad (6)$$

where pH_x is pH that measured via the absorption spectra of the indicator and using the $\text{p}K_a^w$ value in the calculations, ΔpH is “protein error”. It should be noted that pH_x is not pH of the particles surface in

general case. It is true only if the influence of polyelectrolyte as non-aqueous media, expressed by the activity coefficients of transfer, is negligibly small as opposed to the electrostatic effects of the macromolecules, as shown by the equation (7):

$$\text{pH}_x - \text{pH}_w = -\log \frac{{}^w\gamma_R^{\text{non-aq}}}{{}^w\gamma_{HR}^{\text{non-aq}}} + \frac{\psi \cdot F}{2.303 \cdot R \cdot T} \quad (7)$$

and eq. (8) [17]:

$$\text{pH}_{\text{surface}} - \text{pH}_w = \log {}^w\gamma_{H^+}^{\text{non-aq}} + \frac{\psi \cdot F}{2.303 \cdot R \cdot T} \quad (8)$$

${}^w\gamma_i^{\text{non-aq}}$ are the activity coefficients of transfer from water to non-aqueous medium for the i -th particle, ψ – the electrical surface potential of the polyelectrolyte macromolecules.

Absorption spectra were measured with Hitachi U-2000 spectrophotometer against pure water as blanks, at 25°C. 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 glass electrode was calibrated with standard buffer solutions: pH 9.18, 6.86, 4.01, and 1.68 at 25°C. In addition, the NaPSS particle size (d) distribution and zeta-potentials (ζ) were determined via dynamic light scattering (DLS) by N. N. Kamneva using Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments apparatus, in the laboratory of the National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine.

Results and discussion

Size of NaPSS particles. The particle size distributions by intensity, volume, and particle number of NaPSS determined via DLS are represented in Figure 1. According to these measurements, the average size (d) of particles is of the order of 9.3 ± 0.5 nm (by number) for the salt-free NaPSS solution of concentration 1.8×10^{-3} M and 13.2 ± 0.8 nm (by number) for NaPSS solution of the same concentration at $I = 0.05$ M. In this case, the average diameter is the diameter of the sphere which diffuses at the same speed as the particle being measured. The large intensity peaks at 300 nm are related to large light scattering of small amount of the polyelectrolyte molecule aggregates.

As to the particles shape, the DLS method per se doesn't give any information about asymmetry of NaPSS particles. However, as it is generally known, polyelectrolyte molecules possess significant aspect ratio parameter. The numerical simulations as well as DLS and viscosity measurements of two NaPSS samples, with average molecular weight $M_w = 15.8 \times 10^3$ and 70×10^3 g mol⁻¹, were carried out by Adamczyk et al. [18,19]. For NaPSS with average molecular weight $M_w = 15.8 \times 10^3$ g mol⁻¹, aspect ratio parameter varies between 11.8 (for $I = 2 \times 10^{-3}$ M) and 4.5 (for $I = 0.15$ M) using experimental data of intrinsic viscosity, the corresponding values of the equivalent length of the molecule vary between 16.3 to 8.5 nm, whereas theoretical predictions give 12.5 – 8.5 nm. For the same polyelectrolyte, the hydrodynamic radius determined by DLS was 3.1 nm (for $I = 5 \times 10^{-3}$ M) and 4.0 nm (for $I = 0.15$ M) [18]. According to numerical simulations, the hydrodynamic radius is 2.5 nm for a spheroid, 2.6 nm for a cylinder, 3.1 nm for a semi-circle (torus), and 4.8 nm in the case of a circle (torus). Thus, deformation of macromolecules is expected to increase its hydrodynamic radius, i.e., decrease the diffusion coefficient. So, in terms of simulation the shape of NaPSS molecules is semi-circle, i.e. molecules aren't bent significantly [18]. For NaPSS with average molecular weight $M_w = 70 \times 10^3$ g mol⁻¹ in 4.9×10^{-4} monomol dm⁻³ polyelectrolyte solution, the hydrodynamic radius is 11.7 nm for $I = 1 \times 10^{-3}$ M and 13.8 nm for $I = 0.15$ M, and in 2.5×10^{-3} monomol dm⁻³ NaPSS solutions it equals 6.9 nm for $I = 1 \times 10^{-3}$ M [19]. According to the numerical simulations, the hydrodynamic radius is 10.7 nm for a cylinder, 12.3 nm for a semi-circle, and 16.3 nm in case of a circle. [19]. Thus, the polyelectrolyte molecules are rods at low ionic strength and bent to the semi-circle when the ionic strength increases.

So, in spite of lower values of hydrodynamic radius obtained in our investigation, NaPSS molecules are expected to be enough rigid and to have a semi-circle form. The value of the ζ -potential was estimated as -21.8 ± 0.5 mV in the salt-free NaPSS solution and -15.4 ± 3.0 mV with 0.05 M NaCl (Smoluchowski equation was used in processing the data). The decrease in ζ -potential is consistent with surface charge screening by sodium chloride.

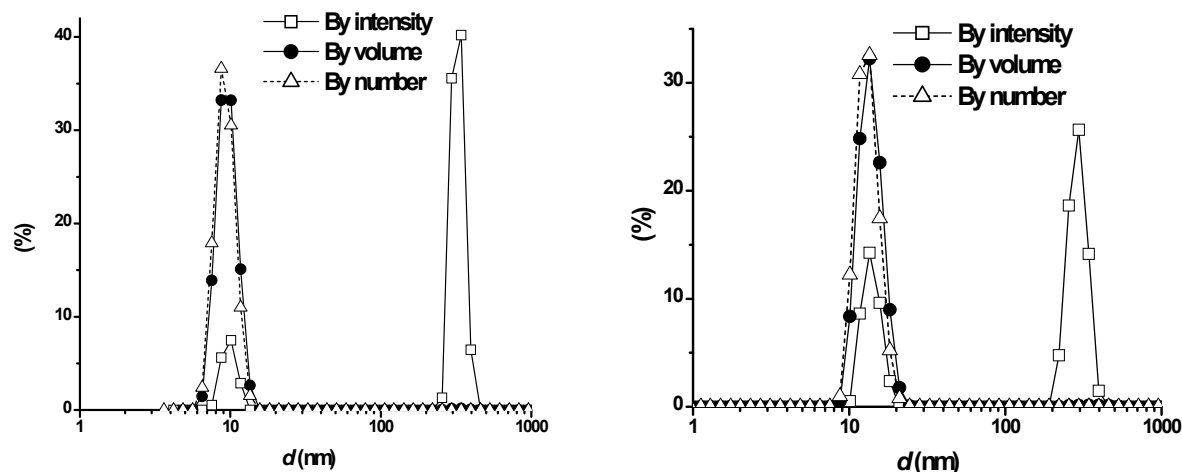


Figure 1. The size distribution of NaPSS in 1.8×10^{-3} M aqueous solution without (left) and with 0.05 M NaCl (right).

The interaction between NaPSS and dye molecules. We have examined the influence of the concentration of the polyelectrolyte on the visible spectra of AO, NR and MY according to technique reported elsewhere [1-3,20-24]. It allows determining the stoichiometry of the dye-polyelectrolyte complexes and choosing appropriate conditions for ascertainment of the apparent ionization constants.

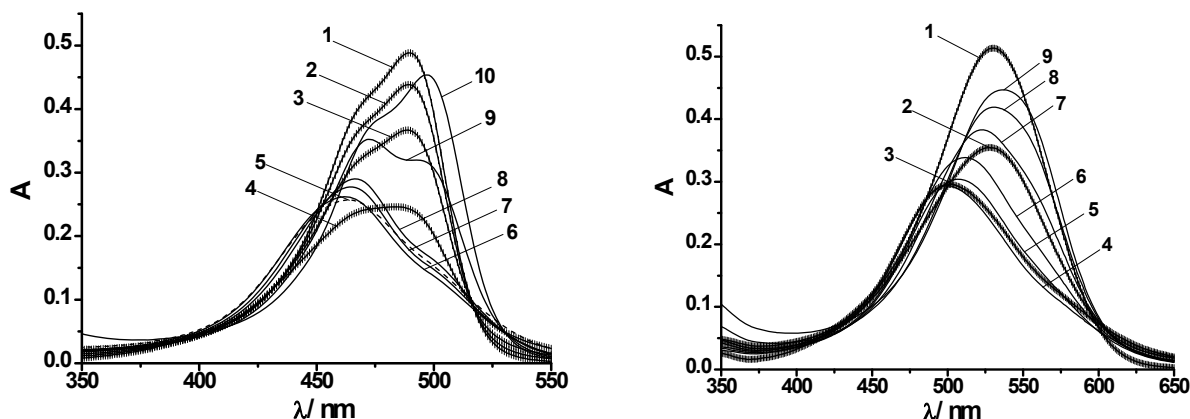


Figure 2. The absorption spectra of acridine orange in the presence of NaPSS at various P/D ratios at pH 7.0; $c(\text{AO}) = 9.5 \times 10^{-6}$ M; 1 – P/D = 0 ($\lambda_{\text{max}} = 490$ nm), 2 – P/D = 0.20, 3 – P/D = 0.50, 4 – P/D = 1.0, 5 – P/D = 1.5, 6 – P/D = 2.0, 7 – P/D = 5.0, 8 – P/D = 10, 9 – P/D = 100, 10 – P/D = 500. (left)

The absorption spectra of neutral red in the presence of NaPSS at various P/D ratios at pH 2.0; $c(\text{NR}) = 2.98 \times 10^{-5}$ M; 1 – P/D = 0 ($\lambda_{\text{max}} = 530$ nm), 2 – P/D = 0.34, 3 – P/D = 1.0, 4 – P/D = 1.7, 5 – P/D = 9.4, 6 – P/D = 17, 7 – P/D = 67, 8 – P/D = 170, 9 – P/D = 290 (right); the curves 3 and 4 (right) correspond to the γ -band, curve 9 corresponds to the monomer band, α_2 .

In the presence of NaPSS the absorption maxima of the protonated charged species of AO and NR were revealed to be blue-shifted, and their molar absorptivities decrease in comparison with the corresponding values in aqueous solutions. The NaPSS induces the metachromasy of AO, with the appearance of the dimer band, β , at $[\text{P}]/[\text{D}]$ ratio equals ca. 1, and monomer band, α_2 , which appears at a large excess of polyelectrolyte. The metachromasy consists in the appearance of several colors in solution of a single dye. Thus, the increase in the $[\text{P}]/[\text{D}]$ value from 0 to 1 has resulted in the change of the monomer band of free AO, α_1 (Figure 2, left, curve 1), to the β dimer band (Figure 2, left, curves 5-6). The subsequent increase in the $[\text{P}]/[\text{D}]$ value to about 10^2 has led to the appearance of the monomer band of AO fixed in the complex with NaPSS, α_2 (Figure 2, left, curve 10). The α and β bands of AO have been described in the literature [9,25]. The so-called γ -band, which corresponds to the higher

aggregates of the dye [25], was not observed under the conditions of our experiment. The polyelectrolyte is known to stack the dye molecules when the difference between the concentrations of the NaPSS (in monomol dm^{-3}) and the dye is small [25]. However, the excess of the polyelectrolyte binding sites tends to unstack dye molecules. The occurrence of the γ and α_2 bands in the NR spectra involved with the increase in the polyelectrolyte concentration should be also considered as a kind of metachromatic effect. The similar changes in the absorption spectra are observed for the anionic dye methyl orange in the presence of the strong cationic polyelectrolyte [26].

The stoichiometry of the dye-polyelectrolyte metachromatic complex was determined using the absorbance values at the wavelengths corresponding to the largest absorbance changes [2], i.e., at 490 nm for AO and 530 nm for NR. The number of polyelectrolyte sites per one bound dye molecule was obtained from the ϵ vs. $[P]/[D]$ dependence (Figure 3), by extrapolation of the two linear pieces of the curve. For both dyes the stoichiometry of complex was found to be about 1:1 that is consistent with the appearance β or γ bands at the given $[P]/[D]$ ratio. Such a stoichiometry has confirmed relative rigidity and prolateness of macromolecules [2] as it was concluded from DLS experiment.

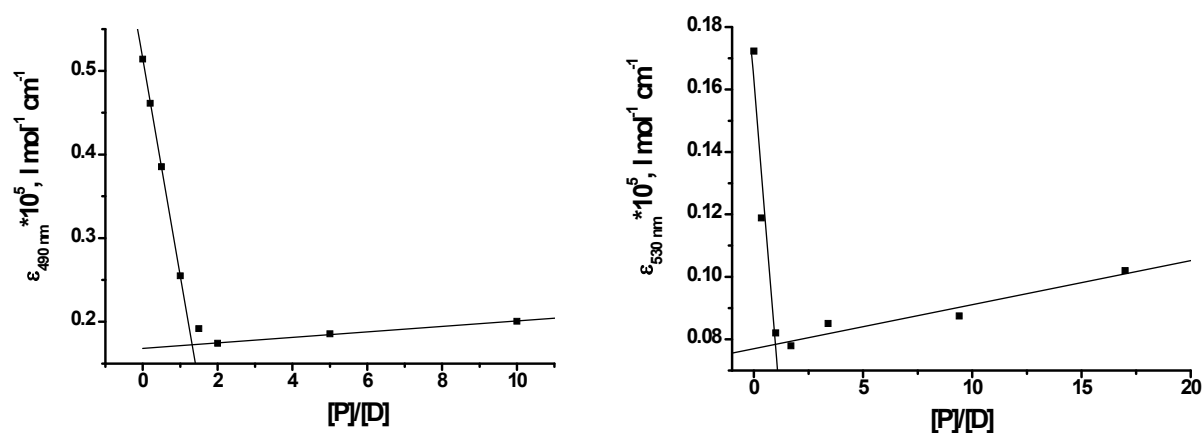


Figure 3. Stoichiometry for AO – NaPSS complex (left) and NR – NaPSS complex (right). The molar absorptivity values of dye-NaPSS solutions vs. $[P]/[D]$.

It should be noted that the monomer band, α_2 , undergoes a small bathochromic shift as compared with the monomer band of the free dyes, α_1 . Similar bathochromic shifts are observed for the non-metachromatic cationic indicator dyes, for instance, MY, as represented in Figure 4 (left).

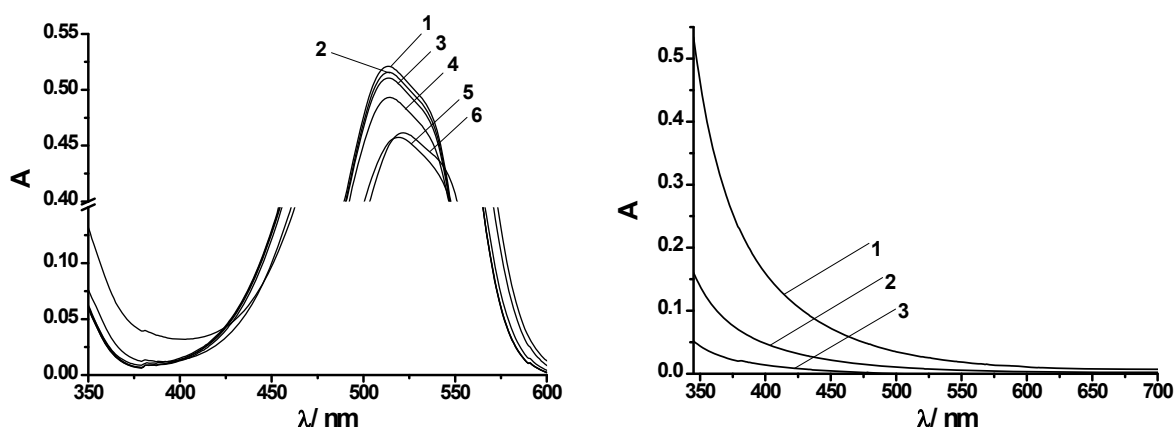


Figure 4. The absorption spectra of methyl yellow in the presence of NaPSS at various P/D ratios at pH 1.3; $c(\text{MY}) = 1.78 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_{\text{max}}([\text{NaPSS}]/[\text{MY}] = 0) = 514 \text{ nm}$; 1 – $P/D = 0$, 2 – $P/D = 0.1$, 3 – $P/D = 1.0$, 4 – $P/D = 10$, 5 – $P/D = 100$, 6 – $P/D = 490$. (left)

The absorption spectra of NaPSS at various polyelectrolyte concentrations: 1 – $c(\text{NaPSS}) = 0.05 \text{ M}$, 2 – 0.015 M , 3 – 0.005 M , measured against water. (right)

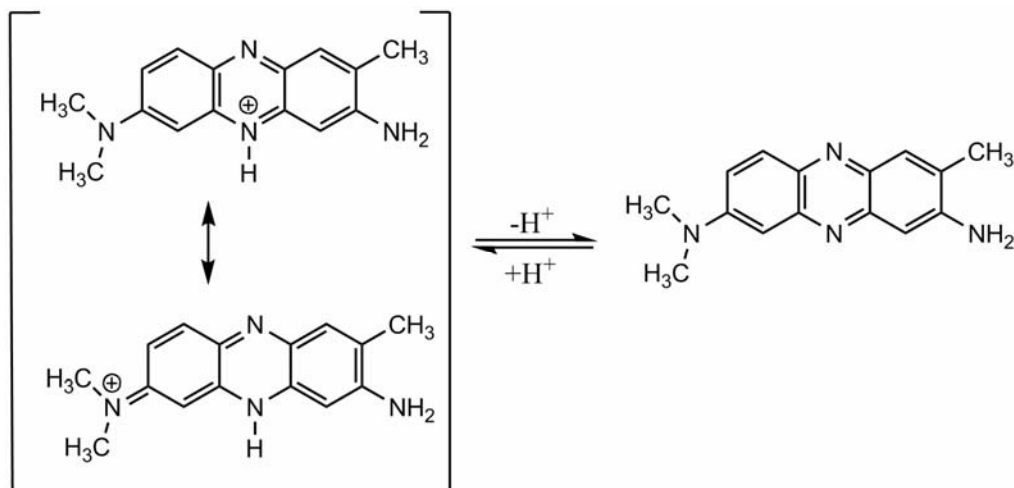
In terms of ascertained regularities, the determination of apparent ionization constant of these indicator dyes demands NaPSS concentration that one can observe the α_2 band. In this case, the conditions of determination are similar to those in surfactant micellar solution, when one micelle should fix only one dye molecule, i.e., the interaction between dye molecules should be excluded [17,27,28]. Such conditions were used by Neumann [12] for polyelectrolyte surface potential determination, the ratio between anionic polymer sites and dye molecules was kept at ca. 1000. However, the high NaPSS concentration may result in difficulties at solution preparation or pH measurements. As well, low [P]/[D] values correspond to the dilute regime of polyelectrolyte solutions whereas [P]/[D] > 100 meets the semi-dilute regime. Besides, when the concentration of NaPSS arises, the light scattering by macromolecules will become considerable. Therefore, the absorbance value of the dyes becomes commensurate with that of NaPSS, that decreases the accuracy of the results despite measuring of the working solution spectra against the blanks containing NaPSS (Figure 4, right). On the other hand, the pK_a^a value of NR is observed earlier [10] to increase with polyelectrolyte concentration up to a constant value when [P]/[D] ratio is about 2. Therefore, let us choose two [P]/[D] ratios as 1 and 60. Thereby we can preliminary estimate the influence of NaPSS on dye molecule state.

The problem of the completeness of binding of the dyes by the macromolecules should be also discussed. The protonated species of AO, NR and MY should be bound by NaPSS due to electrostatic interaction at least. In particular, the (partial) binding of the dyes was confirmed by observed alteration of the absorption spectrum of the solvatochromic betaine dye 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-2,6-diphenyl phenolate. We revealed that microscopic polarities, $E_T(30)$, of the macroion are 59.9 kcal/mol ($\lambda_{\max} = 477$ nm) and 58.3 kcal/mol ($\lambda_{\max} = 490$ nm) at 0.002 and 0.01 M NaPSS, respectively, which are slightly higher than in the micelles of sodium dodecyl sulfate (SDS). Such a result is consistent with that obtained by Neumann et al. [12]. As was reported by Baumgartner et al. [10], the absorbance maximum of the NR basic species is not altered by NaPSS at [P]/[D] from 0 to 10. It may mean that the NR neutral molecule hasn't been bound by NaPSS that is in line with the absence of electrostatic interaction between dye and NaPSS molecules. However, in the first place the lack of spectra alterations has denoted the absence of the metachromatic effects for basic species. Meanwhile, the conclusion about the unbinding of the basic species may be found false. Nevertheless, the determined apparent ionization constant is a total characteristic which includes metachromatic, electrostatic, hydrophobic and other effects, so its determination is of importance.

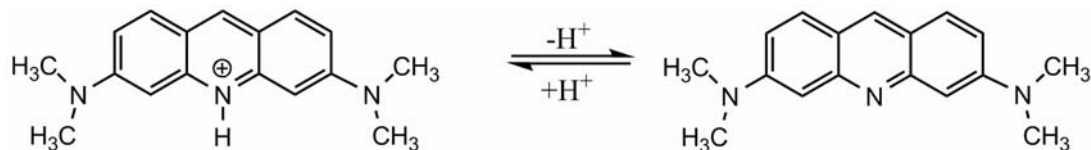
It should be noted that the association of NR with the anionic colloidal electrolyte in solution below the critical micelle concentration occurs in spite of the absence of surfactant aggregates. Furthermore, the shift of the acid-base equilibrium state owing to the NR – surfactant associate formation has been used for the quantitative determination of alkylbenzene sulfonates [29]. The binding of NR by amphiphilic surfactants gives addition evidence of the dye molecules fixation on the polyelectrolyte macroion.

The influence of NaPSS microenvironment on protolytic properties of the indicator dyes. Scheme 1 represents the acidic dissociation of NR. However, it should be noted that, according to some authors [9,30], this acid-base transition may occur in two steps. First, the uncharged NR is converted into the protonated form of the dye with no resonating charge with $pK = 7.35$. Next, with pH decrease the resonance structure shown in Scheme 1 appears. The pK of the second transition is 5.89. Thus, the pH-dependent spectra of NR in pure water haven't exhibited clear isosbestic point [30]. This, however, seems to be unlikely because of independence of the state of tautomeric equilibrium of the dye on the pH value. Besides, the molar absorptivity decreases when the dye concentration rises and the slight blue shift of the maximum of absorbance is observed. These phenomena have been attributed to the formation of dimers or higher aggregates of dye (dye-induced metachromasy). The pK_a^w values, calculated earlier by Dell'Antone et al. [9] from the mid-point of the plots of absorbance of the alkaline band at 440 nm against pH, are 6.0 at 0.004 M NR and 6.7 at 2×10^{-5} M NR, i.e., the aggregation of dye molecules has caused the slight decrease of the pK_a^w values. On the other hand, Drummond et al. [27] have attributed the "aberrant" pH-titration behavior of NR in pure water to pH-dependent self-aggregation of NR without accounting of overlapping equilibria in terms of well-defined pK values and clear isosbestic points in the 1,4-dioxane-water mixtures and micellar solutions. The pK_a^w value was estimated as 6.5 by indirect method [27]. Nikol'skiy et al. [31] have also ascer-

tained by means of the oxidation potential method that the protonated species of NR is associated as the dimer and tetramer. The method of oxidation potential leads to $pK_a^w = 6.5 \pm 0.1$ for 1×10^{-5} M NR and 6.7 ± 0.1 for 2×10^{-4} M NR [31]. These values are in a good agreement with those obtained by spectrophotometric method. It appears that exactly the association of NR has caused problems with pK_a^w determination. The AO dissociation behavior is represented in Scheme 2.



Scheme 1. The ionization of neutral red in aqueous solutions.



Scheme 2. The ionization of acridine orange in aqueous solutions.

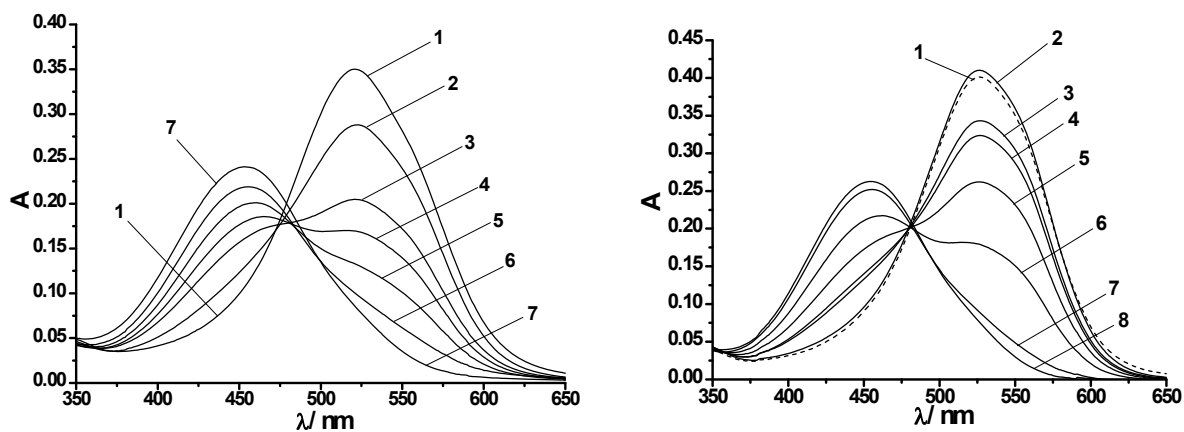


Figure 5. The absorption spectra of neutral red at $[\text{NaPSS}]/[\text{NR}] = 60$ and $I = 0.05$ M; $c(\text{NR}) = 2.98 \times 10^{-5}$ M; HR^+ : $\lambda_{\text{max}} = 521.5$ nm, pH 2.0; R: $\lambda_{\text{max}} = 454$ nm, pH 12.0; 1 – pH 2.0, 2 – pH 7.40, 3 – pH 8.04, 4 – pH 8.25, 5 – pH 8.53, 6 – pH 8.98, 7 – pH 12.0; 2 – phosphate buffer, 3-6 – carbonate buffer. (left)

The absorption spectra of neutral red at $[\text{NaPSS}]/[\text{NR}] = 60$ and $I = 0.01$ M, with 1.6 M EtOH; $c(\text{NR}) = 3.04 \times 10^{-5}$ M; HR^+ : $\lambda_{\text{max}} = 526$ nm, pH 5.4; R: $\lambda_{\text{max}} = 455$ nm, pH 12.0; 1 – pH 2.0, 2 – pH 5.4, 3 – pH 7.52, 4 – pH 7.64, 5 – pH 7.84, 6 – pH 8.24, 7 – pH 9.0, 8 – pH 12.0; 3, 4 – phosphate buffer, 5, 6 – borate buffer, 7 – carbonate buffer. (right)

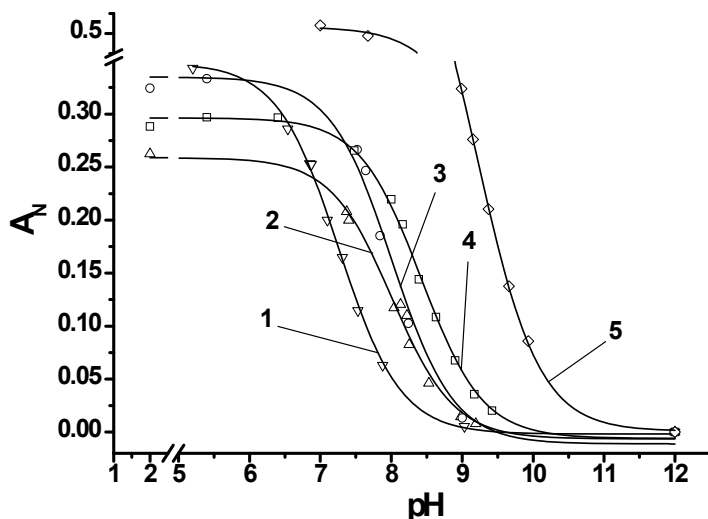


Figure 6. The dependences of normalized absorbance [$A_N(\lambda) = A(\lambda) - A_{\text{pH } 12}(\lambda)$] of neutral red (1 cm optical path cell) vs. pH; 1 – $I = 0.05$ M, 0.02 M SDS, 0.8 M BuOH, $\lambda = 540$ nm; 2 – $I = 0.05$ M, P/D = 60, $\lambda = 520$ nm; 3 – $I = 0.01$ M, P/D = 60, 1.6 M EtOH, $\lambda = 526$ nm; 4 – $I = 0.01$ M, P/D = 60, $\lambda = 523$ nm; 5 – $I = 0.05$ M, 0.02 M SDS, $\lambda = 540$ nm.

We have determined $\text{p}K_a^a$ values of NR under different conditions, namely at $I = 0.05$ M and $I = 0.01$ M as well as at $I = 0.01$ M in the presence of 1.6 M ethanol. As is known, the conformations of polyelectrolyte macromolecules depend on the ionic strength. There are extended conformations in salt-free solution (rigid rods) and coil conformations in 4 M NaCl solution [32]. So, at the ionic strength of 0.01–0.05 M the macromolecules have intermediate conformations, which more resemble rods. In all cases, the $[P]/[D] = 60$ value was maintained.

In Figure 5, the acid-base transitions in two systems are shown. The clear isosbestic point hasn't been observed in aqueous solutions of NR. Nevertheless, it should be noted that in the presence of 1.6 M (or 0.096 v/v) ethanol, the isosbestic point is much clearer. In addition, the isosbestic point follows clockwise (Figure 5), i.e., its shift is ordered. Presumably, such a behavior of the isosbestic point relates to specific interactions of the dye molecules with the polyelectrolyte chain. In Figure 6, the normalized absorbance values at different pH and conditions (“titration” curves) are summarized. The absorbance values correspond to the wavelength of maximum absorbance of the NR cationic species. “Titration” curves for surfactant-based systems are given for comparison.

The $\text{p}K_a^a$ values calculated utilizing three wavelengths within the spectral range near 520 nm by equation (3) are gathered in Table 1. At $I = 0.01$ and 0.05 M, $\text{p}K_a^a = 8.39 \pm 0.05$ and 7.96 ± 0.08 respectively, whereas at $I = 0.01$ M in the presence of ethanol $\text{p}K_a^a = 8.01 \pm 0.18$. However, if the calculations are implemented at 440 nm, following Dell'Antone et al. [9], the corresponding $\text{p}K_a^a$ values are 8.48 ± 0.07 , 8.17 ± 0.04 , and 7.98 ± 0.16 .

The $\text{p}K_a^a$ values of AO have been determined at $I = 0.05$ M, while the $[P]/[D]$ value equals 60 or 500. The AO exhibits high molar absorptivity, so even $[P]/[D] = 500$ allows to determine the absorption spectra against water as blank. At $[P]/[D] = 60$ and 500 $\text{p}K_a^a = 11.48 \pm 0.11$ and 11.66 ± 0.12 , calculated utilizing three wavelengths within the spectral range near 470 and 497 nm, respectively. Thus, these $\text{p}K_a^a$ values practically equal. The $\text{p}K_a^w$ value of AO is 10.4 [27], than $\Delta\text{p}K_a^a = +1.08$ and $+1.26$.

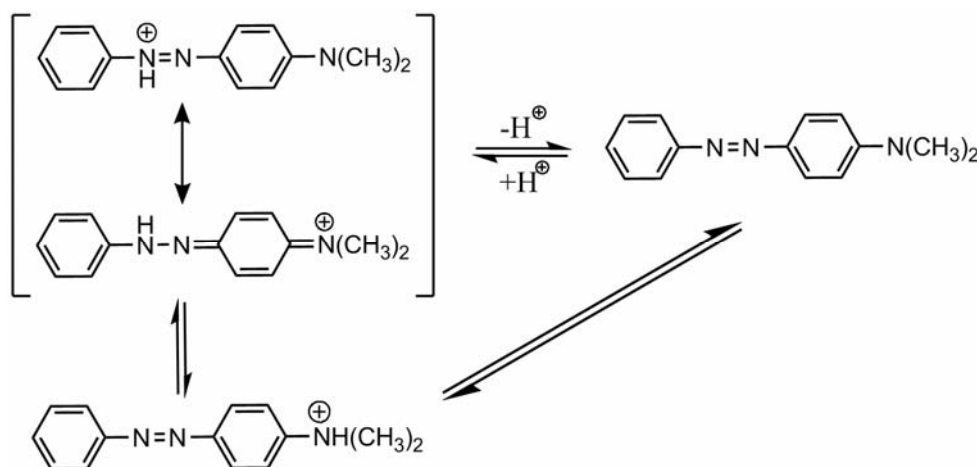
In whole, the obtained values are conformed to those in micellar pseudophase. For example, $\Delta\text{p}K_a^a$ of NR at $I = 0.05$ M in 0.02 M SDS solution equals $+2.71$ (our data, to be published soon), $\Delta\text{p}K_a^a$ of AO in 0.025 M SDS solution equals $+2.00$ [27].

Table 1. The indices of the apparent ionization constants of the dyes in NaPSS-based aqueous systems.

Dye	pK_a^w	I, M	[NaPSS]/[D] = 1		[NaPSS]/[D] = 60	
			pK_a^a	ΔpK_a^a	pK_a^a	ΔpK_a^a
Neutral red	6.5 ^a	0.05	–		7.96±0.08	+1.5
		0.01	–		8.39±0.05 8.01±0.18 ^b	+1.9 +1.5
Methyl yellow	3.01±0.01 ^c	0.05	3.25±0.04	+0.24	3.63±0.05 3.58±0.06 ^b	+0.62 +0.57
		0.01	3.15±0.03	+0.14	3.97±0.06	+0.96

^a from ref. [27]^b 1.6 M EtOH^c from ref. [14]

Scheme 3 represents the protolytic equilibrium of MY. It includes the acid-base and tautomeric equilibria as given by Tawarah [14] and Drummond [28]. In water, the absorbance of the basic species at pH 9.0 was found to decrease with time (color changes from intense yellow to pale yellow) and to reach a constant value after ca. 45 min on the addition of NaOH solution [14]. Similar situation was observed in the present work particularly at low ionic strength. These effects are supposed to be caused by aggregation of the basic species. The lowering of pH results in the appearance of the mono-protonated form as the azonium–ammonium tautomeric mixture in definite HCl concentration range (in water, this corresponds to the range of 0.032 to 0.46 M HCl [14]). In water, the azonium tautomer exhibits the absorbance maximum at 518 nm, whereas that of the ammonium tautomer is at 316 nm [14].

**Scheme 3.** The ionization of methyl yellow in aqueous solutions.

We have determined the pK_a^a values of MY at $I = 0.05$ and $I = 0.01$ M, while the $[P]/[D]$ ratio equaled 1 or 60, and also at $I = 0.05$ M and $[P]/[D] = 60$ in the presence of 1.6 M ethanol. The absorption spectra of MY at $I = 0.05$ M are represented in Figure 7. The MY is highly soluble in ethanol–water mixture that results in higher absorbance values in case if the working solutions are prepared by diluting the initial alcoholic solution (Figure 7, left). The basic species in ethanol–water mixture is fairly steady, the isosbestic point is reasonably clear. Nevertheless, the absorbance of MY in aqueous polyelectrolyte solutions (Figure 7, right) undergoes sharp fall on NaOH additions. When the working solutions are prepared by acetate buffer, the first added component of the buffer mixture has to be acetic acid and the second one is sodium hydroxide. As well the first added component of phosphate buffer used for basic form has to be phosphate acid and the second one is sodium hydroxide. In this case, the spectra of species mixture are stable in time but absorbance of the MY base decreases as time passes. Such a method of solution preparation has allowed to determine the MY spectra at $I = 0.05$. The isosbestic point follows clockwise as in the case of NR. The partial decoloration of the solutions

of the basic form analogous to behavior of MY in pure water is attributed to MY aggregate formation [14]. Otherwise, it may be caused either by adsorption on the glass of the flasks or by precipitation.

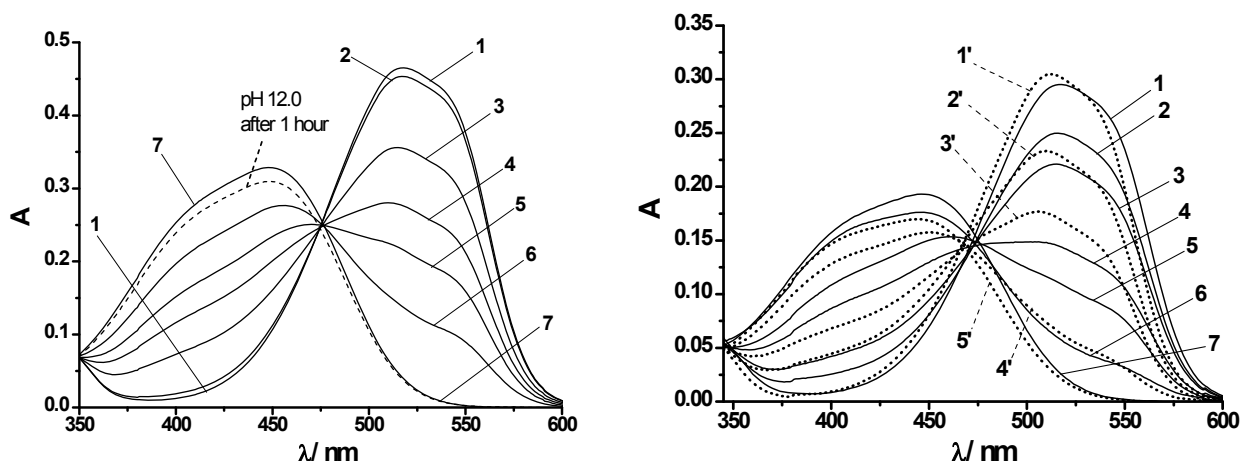


Figure 7. The absorption spectra of methyl yellow at $[\text{NaPSS}]/[\text{NR}] = 60$ and $I = 0.05$ M with 1.6 M EtOH; $c(\text{MY}) = 1.78 \times 10^{-5}$ M; HR^+ : $\lambda_{\text{max}} = 517$ nm, pH 1.3; R: $\lambda_{\text{max}} = 448.5$ nm, pH 12.0. R species solution is unstable, the next day the precipitate appeared in the solution; 1 – pH 1.3, 2 – pH 2.0, 3 – pH 3.13, 4 – pH 3.48, 5 – pH 3.78, 6 – pH 4.07, 7 – pH 12.0. (left)

The absorption spectra of methyl yellow at $[\text{NaPSS}]/[\text{MY}] = 60$ (solid) and $[\text{NaPSS}]/[\text{MY}] = 1$ (dot), at $I = 0.05$ M; the initial solution of MY was obtained at pH 2.0; $c(\text{MY}) = 1.17 \times 10^{-5}$ M; at $[\text{NaPSS}]/[\text{MY}] = 60$ HR^+ : $\lambda_{\text{max}} = 517$ nm, pH 1.3, R: $\lambda_{\text{max}} = 446$ nm, pH 7.8; 1 – pH 1.3, 2 – pH 2.86, 3 – pH 3.13, 4 – pH 3.80, 5 – pH 3.98, 6 – pH 4.55, 7 – pH ~ 7.8 ; at $[\text{NaPSS}]/[\text{MY}] = 1$ HR^+ : $\lambda_{\text{max}} = 512.5$ nm, pH 1.3, R: $\lambda_{\text{max}} = 444.5$ nm, pH 7.8; 1' – pH 1.3, 2' – pH 2.82, 3' – pH 3.18, 4' – pH 3.98, 5' – pH ~ 7.8 . The first added component of acetate buffer is acetic acid and the second is sodium hydroxide. (right)

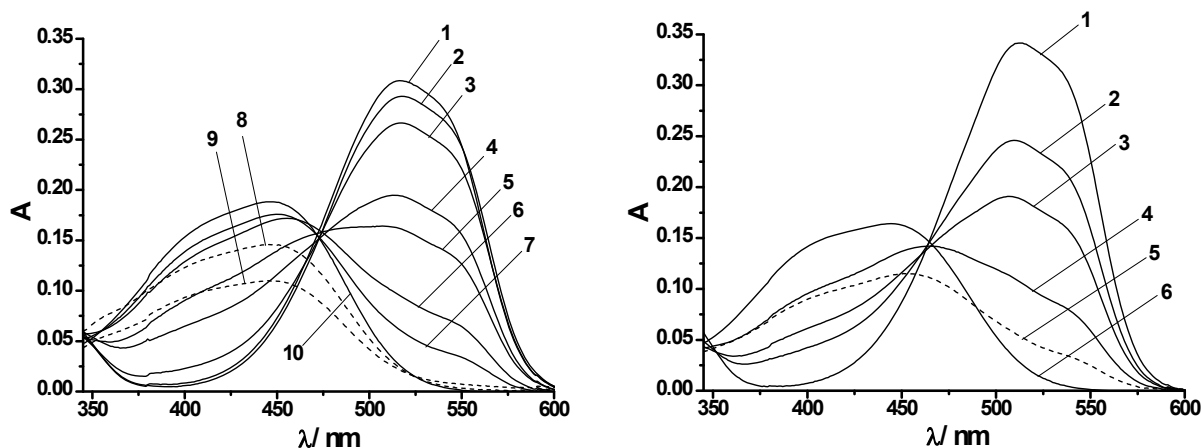


Figure 8. The absorption spectra of methyl yellow at $[\text{NaPSS}]/[\text{NR}] = 60$ and $I = 0.01$ M; initial solution of MY was obtained at pH 2.0; $c(\text{MY}) = 1.13 \times 10^{-5}$ M; HR^+ : $\lambda_{\text{max}} = 516$ nm, pH 1.3; R: $\lambda_{\text{max}} = 446$ nm, pH 7.8 ($I = 0.05$ M); 1 – pH 1.3, 2 – pH 2.0, 3 – pH 3.15, 4 – pH 3.80, 5 – pH 4.04, 6 – pH 4.49, 7 – pH 4.80, 8 – pH 6.0, 9 – pH 7.8 ($I = 0.01$ M), 10 – pH 7.8 ($I = 0.05$ M). (left)

The absorption spectra of methyl yellow at $[\text{NaPSS}]/[\text{NR}] = 1$ and $I = 0.01$ M; initial solution of MY was obtained at pH 2.0; $c(\text{MY}) = 1.13 \times 10^{-5}$ M; HR^+ : $\lambda_{\text{max}} = 512.5$ nm, pH 1.3; R: $\lambda_{\text{max}} = 444.5$ nm, pH 7.8 ($I = 0.05$ M); 1 – pH 1.3, 2 – pH 2.81, 3 – pH 3.12, 4 – pH 3.63, 5 – pH 4.0, 6 – pH 7.8 ($I = 0.05$ M). (right) At $I = 0.01$ M it is impossible to obtain spectra of R species due to practically instantly decrease in absorbance values.

Figure 8 shows the absorption spectra of MY at $I = 0.01$ M. It was found that the lowering of ionic strength results in instant partial decoloration of solutions, which contained the indicator base only (pH 7.8, pH 6.0), regardless of the preparation method. As well if $I = 0.01$ M and $[P]/[D] = 1$, the solution discolors even at pH 4.0, in spite of that it contains the mixture of species. It hasn't been clearly identified yet, whether the polyelectrolyte leads to the absorbance decrease since this effect is observed in water as well [14].

The monoprotonated species of MY in polyelectrolyte solution, as well as in water, is the equilibrium mixture of azonium and ammonium tautomers, but the tautomer ratio diverges from that in water. In the NaPSS solution, the ratio of absorbance of the protonated species at 516 nm to that of the neutral molecules at 445 nm is smaller as compared with the corresponding ratio in water, reported by Tawarah and Abu-Shamleh [14]. Hence, in the presence of the polyelectrolyte the fraction of the azonium tautomer has decreased.

In Figure 9, the dependences of normalized absorbance of MY vs. pH values are shown, which correspond to the pK_a^a values given in Table 1. At $[P]/[D] = 60$, the ΔpK_a^a values are +0.62 and +0.96 for $I = 0.05$ M and $I = 0.01$ M, respectively. Thus, polyelectrolyte effects on the acid-base equilibrium of MY are similar to those for NR, but they are less in absolute magnitude. At $[P]/[D] = 1$ obtained polyelectrolyte effects on pK_a^a are not so expressed as at $[P]/[D] = 60$. The micellar effects on acid-base equilibrium of MY are smaller than those of NR as well. At $I = 0.05$ M ΔpK_a^a for MY in 0.02 M SDS solution equals +1.56 [17]. Hence, the behavior of NR, AO, and MY in the presence of NaPSS qualitatively coincides with their behavior in SDS micellar solution, but the shift of the acid-base equilibria state is less expressed in NaPSS solution than in micellar medium.

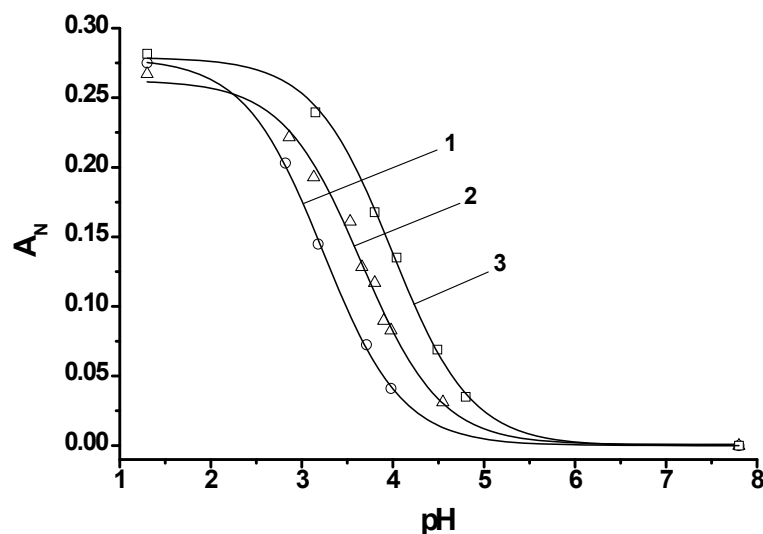


Figure 9. The dependences of normalized absorbance [$A_N(\lambda) = A(\lambda) - A_{pH 12}(\lambda)$] of methyl yellow (1 cm optical path cell) vs. pH; 1 – $I = 0.05$ M, $P/D = 1$, $\lambda = 512$ nm; 2 – $I = 0.05$ M, $P/D = 60$, $\lambda = 516$ nm; 3 – $I = 0.01$ M, $P/D = 60$, $\lambda = 516$ nm.

Conclusion

The protonated species of cationic dyes NR, AO, and MY are fixed by NaPSS polyelectrolyte macromolecules. The absorption spectra of the protonated NR and AO strongly depend on the $[P]/[D]$ ratio due to dye–dye interactions, whereas the absorption spectra of the protonated MY undergo (practically) no changes with variation of $[P]/[D]$ ratio. The absorption bands of the protonated forms of NR and AO at $[NaPSS]/[Dye] = 60$ exhibit the hypsochromic shift as opposed to bathochromic one for SDS micelles, whereas the band MY undergoes slight long-wavelength shift. The band shifts for NR and AO should be attributed to the metachromatic effect. The pK_a^a values for all the above mentioned indicators exceed the corresponding pK_a^w in water, but the differences are less than those observed in the SDS micellar solutions. The decrease in ionic strength from 0.05 to 0.01 M results in the rise of the

pK_a^a value on about 0.3 unit. The zeta-potential value becomes less negative on NaCl adding due to the surface charge screening. In terms of observed pK_a^a alteration and band shifts we suggest that the acid-base equilibria of all dyes must be examined at $[P] \gg [D]$.

The obtained pK_a^a values characterize the total polyelectrolyte influence on the acid-base equilibria of indicator dyes. The pK_a^a shifts are mainly of electrostatic nature owing to electrostatic interaction between the cationic species of dyes and polyelectrolyte anionic sites and simultaneous increasing H^+ concentration in the vicinity of macroanions. However, electrostatic effects aren't the only interactions which shift the pK_a^a values. For example, when cationic species of NR or MY are adsorbed at the NaPSS polyanion, they are situated in partially non-aqueous media, that is represented by activity coefficient of transfer in equations (7) and (8). Besides, the expected incomplete binding of deprotonated indicator species and metachromatic effect obtained for NR and AO lead to more complicated reason for the pK_a^a shifts in polyelectrolyte solutions than in micellar ones.

Acknowledgment

The authors express their gratitude to N. N. Kamneva (Department of Physical Chemistry, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine) for the measurements of the particle size distribution and zeta-potential via DLS and to Dr. A. I. Marynin (National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine) for putting to our disposal the Zeta Nano SZ Malvern Instrument, to Professor C. Reichardt (Philipps-Universität Marburg, Germany) for the gift of the solvatochromic betaine dye 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-2,6-diphenyl phenolate, to Dr. L. V. Miroshnik (Materials Chemistry Department, V. N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine) for her helpful advice on the methods of polyelectrolyte solutions preparation, and 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. R. Nandini; B. Vishalakshi, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* (2010), Vol. 75, P. 14.
2. J. S. Tan; R. L. Schneider, *J. Phys. Chem.* (1975), Vol. 79, P. 1380.
3. M. Shirai; T. Nagatsuka; M. Tanaka, *Die Makromol. Chemie* (1977), Vol. 178, P. 37.
4. I. Moreno-Villoslada; M. Jofré; V. Miranda; R. González; T. Sotelo; S. Hess; B. L. Rivas, *J. Phys. Chem. B* (2006), Vol. 110, P. 11809.
5. J. F. Danielli, *Biochem. J.* (1941), Vol. 35, P. 470.
6. S. Manente; S. D. Pieri; A. Iero; C. Rigo; M. Bragadin, *Anal. Biochem.* (2008), Vol. 383, P. 316.
7. J. C. LaManna, *Metab. Brain Dis.* (1987), Vol. 2, P. 167.
8. W. Ausländer; W. Junge, *FEBS Lett.* (1975), Vol. 59, P. 310.
9. P. Dell'Antone; R. Colonna; G. F. Azzone, *Eur. J. Biochem.* (1972), Vol. 24, P. 566.
10. E. Baumgartner; R. Fernandez-Prini; D. Turyn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1974), Vol. 70, P. 1518.
11. F. G. Walz; B. Terenna; D. Rolince, *Biopolymers* (1975), Vol. 14, P. 825.
12. M. G. Neumann; I. A. Pastre; A. M. Chinelatto; O. A. El Seoud, *Colloid Polym. Sci.* (1996), Vol. 274, P. 475.
13. S. P. Moulik; B. K. Paul; D. C. Mukherjee, *J. Colloid Interface Sci.* (1993), Vol. 161, P. 72.
14. K. M. Tawarah; H. M. Abu-Shamleh, *Dyes and Pigments* (1991), Vol. 16, P. 241.
15. M. E. Lamm; D. M. Neville, *J. Phys. Chem.* (1965), Vol. 69, P. 3872.
16. N. N. Kamneva; A. Y. Kharchenko; O. S. Bykova; A. V. Sundenko; N. O. Mchedlov-Petrosyan, *Jour. Moll. Liq.* (2014), Vol. 199, P. 376.
17. N. O. Mchedlov-Petrosyan, *Pure Appl. Chem.* (2008), Vol. 80, P. 1459.
18. Z. Adamczyk; B. Jachimska; T. Jasiński; P. Warszyński; M. Wasilewska, *Colloids Surf., A* (2009), Vol. 343, P. 96.
19. Z. Adamczyk; M. Zembala; P. Warszyński; B. Jachimska, *Langmuir* (2004), Vol. 20, P. 10517.

20. O. Ortona; V. Vitagliano; R. Sartorio; L. Costantino, J. Phys. Chem. (1984), Vol. 88, P. 3244.
21. C. Peyratout; E. Donath; L. Daehne, J. Photochem. Photobiol. A Chem. (2001), Vol. 142, P. 51.
22. R. Nath; S. Dasgupta; S. Ghosh; A. Mitra; A. Panda, J. Disp. Sci. Technol. (2010), Vol. 31, P. 1447.
23. A. B. Fradj; R. Lafi; S. B. Hamouda; L. Gzara; A. H. Hamzaoui; A. Hafiane, Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. (2014), Vol. 131, P. 169.
24. A. B. Fradj; S. B. Hamouda; H. Ouni; R. Lafi; L. Gzara; A. Hafiane, Sep. Purif. Technol. (2014), Vol. 133, P. 76.
25. D. F. Bradley; M. K. Wolf, Proc. Natl. Acad. Sci. USA (1959), Vol. 45, P. 944.
26. F. Quadrioglio; V. Crescenzi, J. Colloid Interface Sci. (1971), Vol. 35, P. 447.
27. C. J. Drummond; F. Grieser; T. W. Healy, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (1989), Vol. 85, P. 551.
28. C. J. Drummond; F. Grieser; T. W. Healy, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (1989), Vol. 85, P. 561.
29. N. O. Mchedlov-Petrosyan; S. A. Shapovalov; P. A. Perov; E. I. Markova; A. P. Rudoy; USSR № 1575107, G01 № 21/78, Bull. № 24, (1990).
30. P. Bartels, Z. phys. Chemie (1956), Vol. 9, P. 95.
31. B. P. Nikol'skiy; V. V. Pal'chevskiy; A. A. Pendin; K. M. Yakubov Oksredmetriya; Himiya: Leningrad, 1975.
32. G. M. Pavlov; A. S. Gubarev; I. I. Gavrilova; E. F. Panarin, Polym. Sci. Ser. A (2011), Vol. 53, P. 1003.

Поступила до редакції 15 січня 2016 р.

А. Ю. Харченко, Е. Г. Москаева. Кислотно-основные равновесия катионных красителей в водных растворах поли (натрий 4-стиролсульфоната).

Кислотно-основные свойства описывают состояние индикаторных красителей в полиэлектролитном микроокружении. Цель данного исследования состояла в определении кажущейся константы ионизации красителей, K_a^a , в растворах поли (натрий 4-стиролсульфоната) (NaPSS) и обнаружении закономерностей в сдвигах pK_a^a по сравнению со значениями в воде, pK_a^w . Хорошо известные красители, нейтральный красный (NR), акридиновый оранжевый (АО) и метиловый желтый (МЖ), были использованы в качестве индикаторов. Влияние концентраций полиэлектролита и красителя, $[P]/[D]$, на спектры поглощения рассмотрено с учетом явления метахромазии. Значения pK_a^a определены для соотношений $[P]/[D]$ 1 и 60, ионная сила варьировалась от 0.01 до 0.05 М. Установлено, что спектры поглощения протонированных форм NR и АО сильно зависят от соотношения $[P]/[D]$ в связи с взаимодействием молекул красителя между собой. Спектры поглощения МЖ практически не изменяются с изменением соотношения $[P]/[D]$. Сдвиги pK_a^a для всех исследованных красителей положительные, в основном за счет электростатического взаимодействия. Также рассматриваются оптимальные условия для определения сдвигов pK_a^a .

Ключевые слова: полиэлектролит, поли (натрий 4-стиролсульфонат), метахромазия, нейтральный красный, акридиновый оранжевый, метиловый желтый, кажущаяся константа ионизации.

А. Ю. Харченко, О. Г. Москаева. Кислотно-основні рівноваги катіонних барвників у водних розчинах полі (натрій 4-стиролсульфонату).

Кислотно-основні властивості характеризують стан індикаторних барвників у поліелектролітному мікрооточенні. Мета даного дослідження полягала у визначенні уявної константи іонізації барвників, K_a^a , у розчинах полі (натрій 4-стиролсульфонату) (NaPSS) і виявленні закономірностей у зсувах pK_a^a у порівнянні зі значеннями у воді, pK_a^w . Добре відомі барвники, нейтральний червоний (NR), акридиновий оранжевий (АО) і метиловий жовтий (МЖ), були використані як індикатори. На основі теорії метахромазії розглянуто вплив концентрацій поліелектроліту та барвника, $[P]/[D]$, на спектри поглинання. Значення pK_a^a визначені

для співвідношень $[P]/[D]$ 1 і 60, іонна сила варіювалася від 0.01 до 0.05 М. Було встановлено, що спектри поглинання протонуваних форм NR та АО сильно залежать від співвідношення $[P]/[D]$ у зв'язку з взаємодією молекул барвника між собою. Спектри поглинання МУ практично не змінюються зі зміною $[P]/[D]$. Зсуви pK_a^a для всіх досліджених барвників були позитивними, в основному за рахунок електростатичної взаємодії. Також розглядаються оптимальні умови для визначення зсувів pK_a^a .

Ключові слова: поліелектроліт, полі (натрій 4-стиролсульфонат), метахромазія, нейтральний червоний, акридинний оранжевий, метиловий жовтий, уявна константа іонізації.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016

УДК 547.814+541.127.4+542.938

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 3-(БЕНЗОТИАЗОЛИЛ-2)КУМАРИНОВ И ИХ ИМИНОАНАЛОГОВ

З. А. Сизова*, А. А. Карасёв†, Л. Л. Лукацкая‡, А. О. Дорошенко*

Синтезированы систематические ряды 3-(бензотиазолил-2) производных кумарина и 2-иминохромена с электронодонорными заместителями в положениях 6 и 7. Исследованы их спектрально-люминесцентные свойства в ацетонитриле и кислотно-основные равновесия в водно-спиртовой среде, а также реакция гидролиза иминохроменов. Обсуждается таутомерия 7-гидрокси-2-иминохромена и возможность использования 7-метоксикумарина в качестве стандарта при определении квантовых выходов флуоресценции.

Ключевые слова: 2-иминохромены, кумарины, протолитические равновесия, гидролиз, таутомерия.

Введение

В настоящее время производные кумарина, благодаря их интенсивной люминесценции, находят широкое практическое применение в качестве оптических отбеливателей, люминесцентных красителей для пластмасс и искусственных волокон [1], активных сред лазеров на органических люминофорах [2], коллекторов солнечной энергии [3], биологических маркеров и зондов [4]. Зависимость спектрально-люминесцентных свойств производных кумарина от кислотности среды предопределяет их перспективность как флуоресцентных индикаторов pH [5-9]. Наиболее интересными с точки зрения мониторинга pH в биологических объектах являются соединения, кислотно-основные переходы которых попадают в средний, так называемый «физиологический» интервал шкалы от 6 до 9 единиц pH. При этом наиболее удобными для использования в качестве флуоресцентных индикаторов внутриклеточного pH обладают только те соединения, у которых протолитические взаимодействия сопровождаются существенными изменениями спектральных характеристик. Среди производных кумарина в этом отношении наибольший интерес представляют 2-иминохромены и кумарины, содержащие в положении 3 бензотиазолильные фрагменты. В связи с этим в качестве объектов исследования нами были выбраны и синтезированы систематические ряды 6- и 7-замещенных производных 3-(бензотиазолил-2)-2-иминохромена следующего строения:

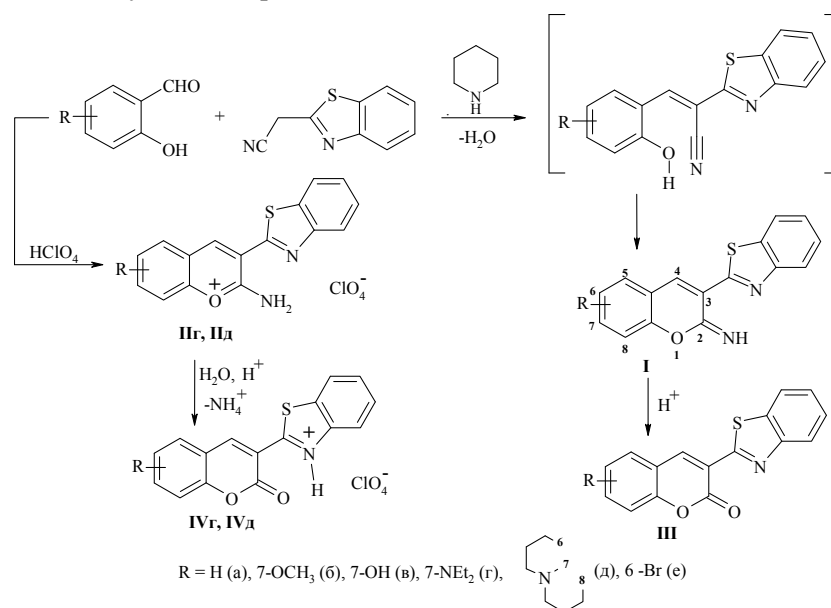


Схема 1

* Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна

† PreSens Precision Sensing GmbH, Germany

‡ Государственное учреждение Институт проблем эндокринной патологии имени В.Я. Данилевского НАМН Украины

Наиболее высокими квантовыми выходами флуоресценции обладают производные кумарина, содержащие электронодонорные заместители в положении 7. Вместе с тем, в качестве моделей для определения тенденций изменения как спектральных, так и физико-химических свойств, нами были также синтезированы соединения, не содержащие заместителей в бензольном кольце бензопиранового цикла или замещенные атомом брома в положении 6. Данный набор объектов позволяет достаточно широко варьировать физико-химические характеристики и реакционную способность соединений исследуемой группы.

Таблица 1. Физико-химические характеристики производных 3-(2-бензотиазолил)-2-иминохромена и кумарина.

Соед.	R	Выход, %	Тпл, °С	ИК спектр (KBr), $\nu, \text{см}^{-1}$	Спектр ЯМР ^1H (DMSO d_6) $\delta, \text{p.p.m.}$
Ia	H	85	196 (бензол)	1662 (C=NH)	8.67 (s, 1H, H(4)); 8.29 (s, 1H, NH); 7.97–7.24 (m, 8H, аром.)
Iб	7–OCH ₃	80	168 (CH ₃ CN)	1671 (C=NH)	8.63 (s, 1H, H(4)); 8.12–7.14 (m, 7H, аром.); 3.90 (s, 3H, CH ₃) ^б
Iв	7–OH	58	180 ^а	1632 (C=NH)	смесь таутомеров
Iг	7–NEt ₂	77	184 (бутанол)	1655 (C=NH)	8.55 (s, 1H, H(4)); 8.08–7.22 (m, 7H, аром.); 3.60 (q, 4H, CH ₂); 1.25 (t, 6H, CH ₃) ^б
Iд	7–Jul ^в	38	223	1652 (C=NH)	8.40 (s, 1H, H(4)); 8.10–7.25 (m, 4H, аром.); 7.15 (s, 1H, H(5)); 3.25–1.75 (m, 12H, 6 CH ₂)
Ie	6–Br	73	241 (октан)	1658 (C=NH)	8.68 (s, 1H, H(4)); 8.21–7.24 (m, 7H, аром.) ^б
IIг	7–Net ₂	82	235 (CH ₃ CN)	1662 (C=NH ₂ ⁺)	8.83 (s, 1H, H(4)); 8.22–7.22 (m, 7H, аром.); 3.78 (q, 4H, CH ₂); 1.28 (t, 6H, CH ₃) ^б
IIд	7–Jul	35	250 (CH ₃ CN)	1662 (C=NH ₂ ⁺)	8.44 (s, 1H, H(4)); 8.10–7.50 m, 4H, аром.); 7.23 (s, 1H, H(5)); 3.70–1.97 (m, 12H, CH ₂) ^б
IIIa	H	60	217 (CH ₃ CN)	1715 (C=O)	9.18 (s, 1H, H(4)); 8.05–7.38 (m, 8H, аром.)
IIIб	7–OCH ₃	75	238 (CH ₃ CN)	1714 (C=O)	9.10 (s, 1H, H(4)); 8.05–6.98 (m, 7H, аром.); 3.90 (s, 3H, CH ₃)
IIIв	7–OH	55	305 (CH ₃ CO ₂ H)	1702 (C=O)	9.12 (s, 1H, H(4)); 8.05–6.83 (m, 7H, аром.); 11.00 (s, 1H, OH)
IIIг	7–NEt ₂	50	206 (CH ₃ CN)	1712 (C=O)	8.90 (s, 1H, H(4)); 7.95–6.57 (m, 7H, аром.); 3.50 (q, 4H, CH ₂); 1.20 (t, 6H, CH ₃)
IIIe	6–Br	70	268 (бензол)	1725 (C=O)	9.50 (s, 1H, H(4)); 8.30–7.42 (m, 7H, аром.)
IVг	7–NEt ₂	50	233 (CH ₃ CN)	1705 (C=O)	9.03 (s, 1H, H(4)); 8.14–6.96 (m, 7H, аром.); 7.24 (s, 1H, NH); 3.65 (q, 4H, CH ₂); 1.30 (t, 6H, CH ₃) ^б
IVд	7–Jul	40	210 (пропанол-2)	1690 (C=O)	8.25 (s, 1H, H(4)); 8.10–7.43 (m, 4H, аром.); 7.25 (s, 1H, H(5)); 7.27 (s, 1H, NH); 3.25–1.75 (m, 12H, CH ₂) ^б

Примечание. а) плавится с разложением; б) CF₃COOD; в) Jul – производное с фрагментом юлолидина, третичного жирноароматического амина с диалкиламиногруппой, пространственно фиксированной в плоскости бензольного кольца триметиленовыми цепочками.

Обсуждение результатов

При синтезе юлолидинового аналога 2-иминохромена **Id** в зависимости от условий были получены два соединения с различающимися температурами плавления. Так, при проведении реакции в пропанол-2 был выделен целевой 2-иминохромен **Id**. В его инфракрасном спектре наблюдалась полоса валентных колебаний иминогруппы при 1652 см^{-1} , а в спектре ЯМР – одиночный сигнал протона H(4) при 8.55. С другой стороны, при проведении этой реакции в бензоле был выделен иной продукт (**V**), в ИК спектре которого проявлялись валентные колебания при 2198 см^{-1} (цианогруппа), тогда как в области 1620–2150 см^{-1} полос поглощения обнаружено не было. Электронные спектры соединений **Id** и **V** в ацетонитриле также оказались различными

(рис. 1). Кроме того, у продукта **V** практически отсутствует флуоресценция (табл. 2), тогда как квантовый выход испускания соединения **Id** достигает 0.90. Таким образом, нами было установлено, что при использовании бензола в качестве растворителя происходит только конденсация Кнёвенагеля, не сопровождающаяся последующей внутримолекулярной циклизацией.

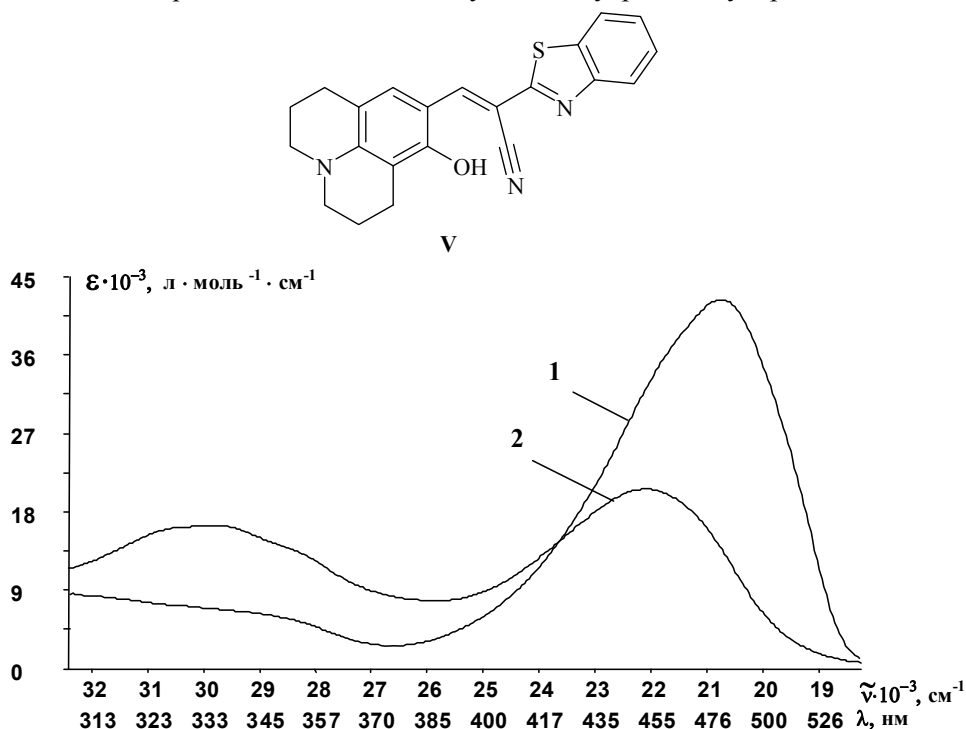


Рисунок 1. Спектры поглощения в ацетонитриле соединений **Id** (кривая 1) и **V** (кривая 2).

Ранее образование продукта с раскрытым иминолактонным циклом наблюдал O'Callaghan [10] при проведении реакции конденсации 3-метоксисалицилового альдегида с метиловым эфиром циануксусной кислоты, что было подтверждено им данными рентгеноструктурного анализа (РСА).

При синтезе перхлоратов 2-амино-3-(бензотиазолил-2)-1-бензопирилия (**II**) нам удалось выделить соли 2-амино-1-бензопирилия только с донорными заместителями в положении 7 (**IIг** и **IIд**). Остальные представители этой серии в условиях проведения реакции легко гидролизвались и поэтому в индивидуальном состоянии получены не были.

Спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений были изучены в ацетонитриле, как в среде, обеспечивающей их необходимую растворимость. Анализ спектрально-флуоресцентных характеристик производных 3-(бензотиазолил-2)-2-иминохромена в этом растворителе показал, что в их электронных спектрах поглощения (ЭСП) с усилением электронодонорной способности заместителя в положении 7 кумаринового ядра наблюдается закономерное bathochromic смещение длинноволновой полосы поглощения (ДПП). При переходе от бром-производных (**e**) к юлолидиновому аналогу (**d**) (для соединений ряда **I**) и диэтиламинопроизводному (**г**) (для соединений ряда **III**) смещение ДПП составляет 5200 см^{-1} и 5300 см^{-1} соответственно. Для солей 2-амино-бензопирилия при переходе от соединения **IIг** к **IIд** в ЭСП также наблюдается небольшое bathochromic смещение, не превышающее 900 см^{-1} , которое сопровождалось повышением интенсивности поглощения (табл. 2). К сожалению, измерить спектры поглощения солей бензотиазолия **IVг** и **IVд** в ацетонитриле не удалось. Это связано с неустойчивостью этих соединений, в результате чего в ацетонитрильном растворе происходит их диссоциация и в ЭСП наблюдаются только полосы поглощения соответствующих кумаринов.

Положение максимумов флуоресценции соединений бензотиазольной серии в ацетонитриле в значительно меньшей степени зависит от природы заместителя в положении 7 по сравнению с их спектрами поглощения. Влияние заместителя проявляется лишь в небольшом bathochromic смещении полосы испускания. Исключение составляют метокси- (**IIIб**) и гидрокси- (**IIIв**) про-

изводные кумарина, для которых наблюдается слабое гипсохромное смещение 400-500 см^{-1} относительно незамещенного аналога **IIIa**. Общей тенденцией является уменьшение Стоксова сдвига при переходе к диалкиламинозамещенным **IIIг** и **IIIд** (2700-1280 см^{-1}). Для остальных производных величина этого показателя варьирует в пределах от 4520 до 7360 см^{-1} .

Таблица 2. Спектрально-флуоресцентные характеристики 3-(2-бензотиазолил)-производных 2-иминохромена и кумарина в ацетонитриле.

Соед.	R	$\tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{abs}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{fl}}, \text{см}^{-1}$	ϕ
Ia	H	27260	21900	21000	<0.01
Iб	7-OCH ₃	26080	32200	20800	0.28
Iв	7-OH	26000	—	20820	0.24
Iг/IIг	7-NEt ₂	22100/20640	44600/58500	19400/18980	0.99/0.33
Id/IIд	7-Jul	20740/19740	42400/63100	18700/18460	0.90/0.98
Ie	6-Br	25960	22100	18600	<0.01
IIIa	H	27800	27800	21080	0.17
IIIб	7-OCH ₃	26400	36600	21580	0.75
IIIв	7-OH	26000	29500	21480	0.72
IIIг	7-Net ₂	22120	34500	19760	0.99
IIIe	6-Br	27420	24100	20960	<0.01
V	7-Jul	22080	20600	18740	<0.01

Квантовые выходы флуоресценции 2-иминохроменов **I** невелики, исключение составляют диалкиламино-производные **Iг** и **Id** ($\phi \geq 0.90$). Для перхлората 2-амино-1-бензопирилия **IIг** имеет место заметное снижение квантового выхода ($\phi=0.33$). Кумарины, содержащие в положении 7 электронодонорные заместители (**IIIб-г**), характеризуются высокими квантовыми выходами флуоресценции (0.72 - 0.99).

Таким образом, анализируя спектральные параметры производных 3-(бензотиазолил-2)-2-иминохроменов в ацетонитриле, можно заключить, что наиболее эффективными люминофорами являются соединения **Iг**, **Id**, **IIд**, **IIIб** и **IIIв**. Особенно перспективны соединения **IIIб** и **IIIв**, так как по сравнению с достаточно давно известным и широко применяемым на практике соединением **IIIг** (кумарин 6), для них характерен больший Стоксов сдвиг 4820-4520 см^{-1} (для **IIIг** 2360 см^{-1}) и значительная ширина полосы поглощения ($\Delta\nu_{1/2}$ 4674 см^{-1} для **IIIб** и 3788 см^{-1} для **IIIг**) (рис. 2). Оценивая возможность использования данных соединений как стандартов для определения квантовых выходов флуоресценции, мы провели расширенные исследования спектральных свойств соединения **IIIб**.

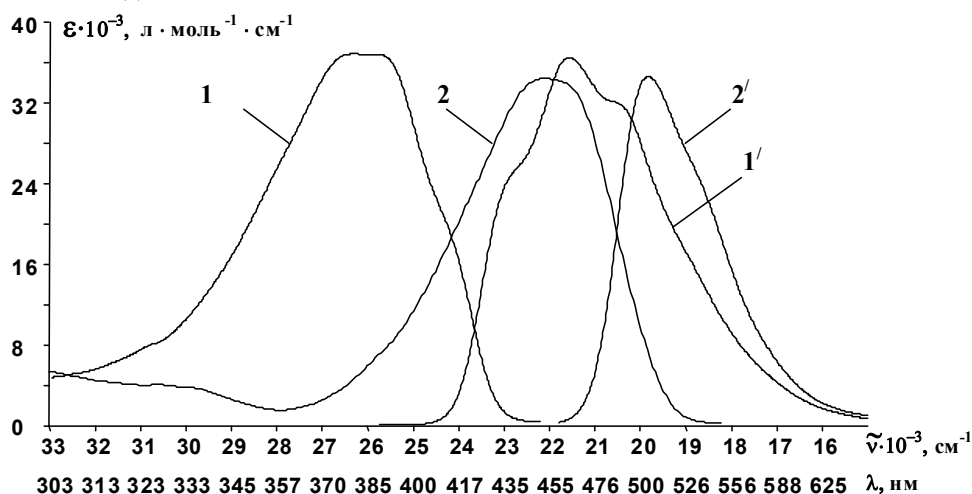


Рисунок 2. Спектры поглощения и флуоресценции в ацетонитриле: **1, 1'** – 7-метокси- (**IIIб**) и **2, 2'** – 7-диэтиламино-производных 3-(бензотиазолил-2)кумарина (**IIIг**).

Кроме ацетонитрила при изучении спектрально-флуоресцентных свойств соединения **IIIб** нами были использованы этанол и смесь 50 %_{vol} этанол-вода. Измерения квантовых выходов флуоресценции в этих растворителях проводили, применяя в качестве стандарта бисульфат хирина (табл. 3). Выяснилось, что квантовый выход исследуемого производного кумарина практически не меняется при переходе от одного растворителя к другому, причем даже наличие в растворе большого содержания воды не оказывает существенного влияния на его величину.

Таблица 3. Квантовый выход люминесценции соединения **IIIб** в различных растворителях.

Растворитель	ϕ
Ацетонитрил	0.79 ± 0.09
Этанол	0.76 ± 0.08
50 % _{vol} этанол-вода	0.72 ± 0.09

Кроме того, для ацетонитрильного раствора мы проверили влияние эффектов внутреннего фильтра и реабсорбции (самопоглощения излучаемой люминесценции). Оказалось, что квантовый выход соединения **IIIб** остается постоянным вплоть до значения оптической плотности на длине волны возбуждения 0.6-0.7 (рис. 3). Это является хорошим показателем для флуоресцентного стандарта и говорит о малом влиянии реабсорбции на спектральные характеристики этого соединения, а также об отсутствии заметного концентрационного тушения. Таким образом, соединение **IIIб**, учитывая его высокие спектрально-люминесцентные характеристики, а также малую зависимость квантового выхода флуоресценции от природы растворителя, может быть рекомендовано для его дальнейшего использования как стандарта для измерения квантовых выходов соединений с поглощением в ближнем ультрафиолетовом диапазоне (350-410 нм) и флуоресценцией в сине-зеленой области спектра (430-525 нм).

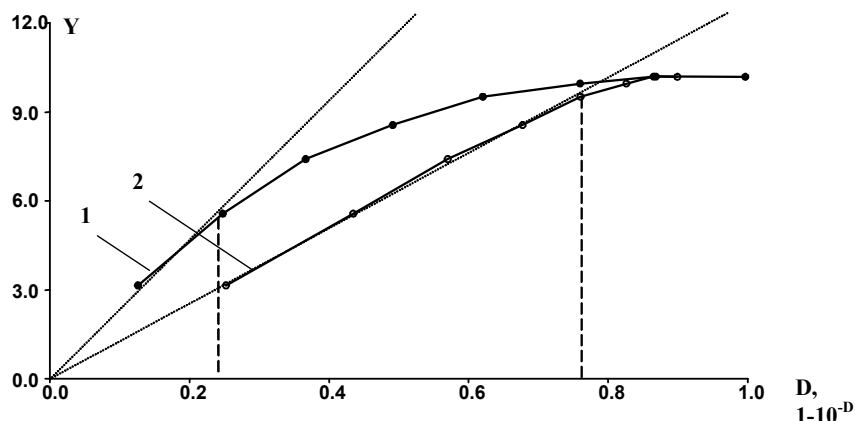


Рисунок 3. Зависимость интегральной интенсивности флуоресценции соединения **IIIб** от оптической на длине волны возбуждения (кривая 1) и доли поглощенного света (кривая 2).

В литературе имеются свидетельства [11, 12] относительно склонности 2-иминохроменов к гидролизу, что приводит к образованию соответствующих кумаринов в водно-органических средах.

Анализ спектров поглощения производных 2-иминохромена в водно-спиртовых растворах (50 %_{vol}) при различных значениях pH показал наличие существенной зависимости скорости их гидролиза от кислотности среды. Так как по спектрам поглощения в широком интервале pH для исследуемых соединений зафиксировано существование нескольких протолитических форм, для оценки общей устойчивости к гидролизу исследуемых 2-иминохроменов необходимо было выявить пределы существования и реакционную способность каждой из них. С этой целью нами было проведено исследование кислотно-основных взаимодействий полученных соединений в среде 50 %_{vol} этанол-вода при 20 °С.

Исследуемые в данной работе 3-бензотиазолил-производные кумарина и 2-иминохромена имеют несколько потенциальных центров протолитических взаимодействий. По своей величине значения pK_a для рассматриваемых 3-(бензотиазолил-2)-2-иминохроменов (табл. 4) попада-

ют в промежуточную область между значениями pK_a для их N-метилбензимидазольных [13] и бензимидазольных [11] аналогов. Наклон линейной корреляционной зависимости pK_a от σ^+ -констант заместителей для солей 2-амино-1-бензопирилия **II** ($\rho=0.96$, $r=0.986$) оказался лишь незначительно большим по сравнению с соединениями N-метилбензимидазольной серии ($\rho=0.87$, $r=0.983$) [13]. Это может свидетельствовать о неизменности реакционного центра протолитических взаимодействий 2-иминохроменов при замене гетероцикла в положении 3 молекулы. По данным кислотно-основного титрования, у бензотиазолил-2-иминохроменов **I** в интервале от 2 до 10 единиц pH, в отличие от N-метилбензимидазолил-2-иминохроменов [13], наблюдается только одно равновесие. Вероятно, это связано с образованием прочной внутримолекулярной водородной связи типа $NH^+ \cdots N$ с участием протонированной иминогруппы бензотиазолил-2-иминохроменов и атома азота бензотиазольного цикла.

Несмотря на устойчивость 3-(бензотиазолил-2)-2-иминохроменов в нейтральных водно-спиртовых растворах, они оказались более склонными к гидролизу в кислой водно-спиртовой среде по сравнению с бензимидазольными производными. Так, константа скорости гидролиза соединения **IIa** ($2.1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$), оказалась на порядок выше аналогичной величины как для N-метилбензимидазольных ($k_{\text{гидр}} 1 \div 5 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$) [13], так и бензимидазольных аналогов ($k_{\text{гидр}} 8 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$) [11].

Для 7-гидрокси-2-иминохромена **Ib** в спирто-водной среде наблюдается дополнительная полоса поглощения, смещенная в длинноволновую область, не наблюдаемая в ацетонитриле. Это объясняется появлением в средах с высоким содержанием воды таутомерной оксоаминной формы **Ib⁺**.

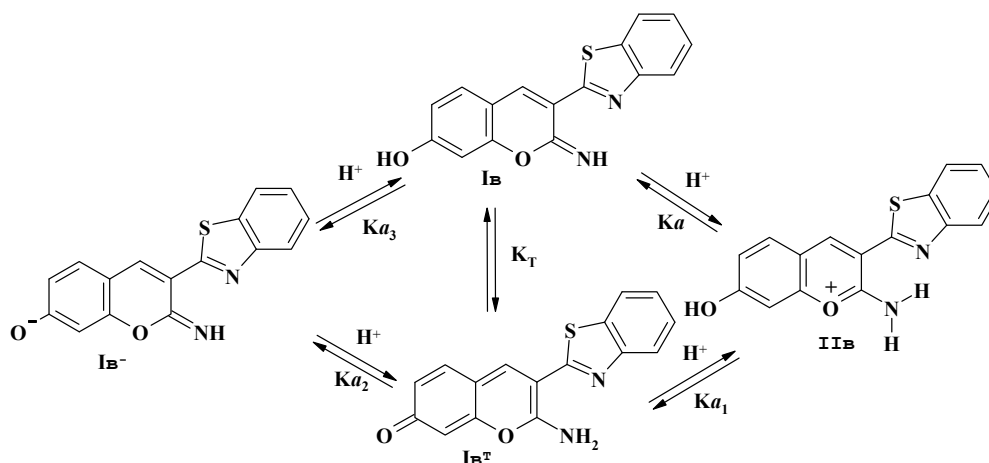


Рисунок 4. Схема протолитических и таутомерных равновесий 2-имино-3-(бензотиазолил-2)-7-гидроксихромена **Ib**.

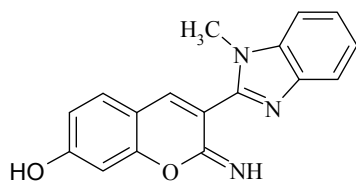
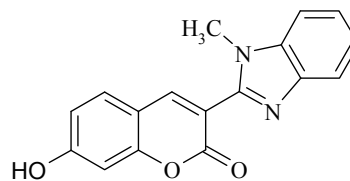
Подобно 3-(N-метилбензимидазолил-2)кумарином для кумаринов **III** в области от 2 до 10 единиц pH реализуется только одно протолитическое равновесие, что может быть связано только с протонированием бензольного цикла, поскольку второй центр основности – лактонная карбонильная группа присоединяет протон только в концентрированных растворах минеральных кислот при значениях функции кислотности Гаммета H_0 от -7 до -4 [14]. Однако, исключением из общей закономерности все так же является 7-гидроксипроизводное. Вследствие меньшей основности бензотиазольного цикла, данная характеристика 3-(бензотиазолил-2)кумаринов оказалась значительно более низкой по сравнению с таковой у их N-метилбензимидазольных аналогов [13]. В установленной нами корреляционной зависимости значений pK_a 3-(бензотиазолил-2)кумаринов от σ^+ -констант заместителей ($\rho=0.70$, $r=0.993$) реакционная константа ρ оказалась заметно более высокой, чем для 3-(бензимидазолил-2)кумаринов ($\rho=0.51$, $r=0.991$) [11] и 3-(N-метилбензимидазолил-2)кумаринов ($\rho=0.39$, $r=0.972$) [13]. Это, на наш взгляд, объясняется тем, что в катионах **IV** образуется более прочная внутримолекулярная водородная связь с участием карбонильной группы, чем в катионах их N-метилбензимидазольных аналогов.

Таблица 4. Спектральные и кислотно-основные характеристики исследуемых соединений в 50 %_{vol} водно-этанольном растворе.

Соед.	$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{abs}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{fl}}, \text{см}^{-1}$	ϕ	pK_a
Ia/IIa	27000/26680	21500/25500	21840/20420	0.03/0.03	4.96±0.02
Iб/IIб	25780/25040	29200/36600	20840/21120	0.60/0.73	5.44±0.02
Iв/IIв	25780/24860	29200/22900	21160/20240	0.38/0.82	6.09±0.03
Iг/IIг	21820/20400	46300/61000	19280/18900	0.80/0.13	6.92±0.01
Iд/IIд	20740/19580	47100/63300	18600/18460	0.87/0.74	7.72±0.01
Iе/IIе	26040/26220	19300/26200	20380/20300	<0.01/<0.01	(4.57)
IIIa/IVa	27420/25280	25800/2900	20520/ –	0.15/ –	-0.9±0.2
IIIб/IVб	25480/23580	33900/44200	21360/20800	0.72/0.93	-0.40±0.02
IIIв/IVв	25380/23540	31400/40500	20740/20740	0.72/0.86	-0.31±0.01
IIIг/IVг	21160/19180	57100/84300	19540/18080	0.81/0.13	0.65±0.01
IIIд/IVд	20380/18500	72400/118300	18960/17620	0.83/0.70	1.04±0.01
IIIе/IVе	27080/ –	21800/ –	20440/ –	0.06/ –	(-1.2)

Приведены: положение и интенсивность длинноволновой полосы в спектре поглощения, положение полосы флуоресценции, квантовый выход и константа диссоциации протонированных катионных форм. Через наклонную черту приведены соответствующие характеристики незаряженных и протонированных (катионных) форм. Значения pK_a в скобках (соединения **Ie** и **IIIe**) оценены экстраполяцией с использованием корреляционной зависимости значений pK_a от σ^+ -констант заместителей соединений рассматриваемых реакционных серий.

При титровании 7-гидроксипроизводных **Iв** и **IIIв** в щелочной среде, так же, как и для N-метилбензимидазольных аналогов [13], зафиксировано дополнительное равновесие, связанное с образованием анионов (pK_a 7.42±0.06 и 7.35±0.01 соответственно). Отмеченное различие в кислотности гидроксильных групп соединений **Iв** и **IIIв** достаточно мало по сравнению с таковым, наблюдаемым для N-метилбензимидазольных аналогов (pK_a 8.40±0.02 и 7.70±0.01 соответственно) [13]. Тем не менее, оно так же обусловлено большей электроакцепторной способностью карбонильной группы по сравнению с иминогруппой. Вместе с тем, кислотность гидроксильных групп родственных пар соединений **Iв** и **VI**, **IIIв** и **VII** существенно отличается (ΔpK_a 0.98 и 0.35 соответственно). Это, возможно, связано с большей электроакцепторной способностью бензотиазольной группировки по сравнению с N-метилбензимидазольной.


VI

VII

Исследуемые производные 3-(бензотиазолил-2)-2-иминохромена по сравнению с их N-метилбензимидазольными аналогами являются более яркими флуорофорами в 50 %_{vol} растворе этанол-вода, что следует из сравнения их квантовых выходов в данной среде [13].

Кроме того, характерной особенностью спектрально-люминесцентных свойств соединений бензотиазольной серии являются высокие значения коэффициента экстинкции протонированных диалкиламинокумаринов **IVг** и **IVд** (табл. 4). Это обстоятельство позволит снизить концентрацию зонда при использовании данных соединений в биологически ориентированных исследованиях, а значит, проводить их в условиях меньшего возмущающего воздействия на протекающие биопроцессы.

Таблица 5. Спектральные характеристики анионов N-метилбензимидазольной и бензотиазольной серий

Соед.	$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{abs}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{fl}}, \text{см}^{-1}$	ϕ
Iв ⁻	22180	30200	—	—
IIIв ⁻	21940	50200	20420	0.98
VI ⁻	25240	33400	21120	0.70
VII ⁻	24460	37000	21200	0.71

Таблица 6. Спектральные и физико-химические характеристики таутомерных форм 7-гидрокси-2-иминохроменов.

Соед.	$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{abs}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{fl}}, \text{см}^{-1}$	ϕ	K_T	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$	$\text{p}K_{a3}$
Iв ^T	21280	31400	20180	0.84	5.25±0.02	5.37±0.02	8.14±0.02	7.42±0.06
VI ^T	22480	31300	20340	0.63	1.17±0.03	5.60±0.02	8.47±0.06	8.40±0.02

Равновесия, описываемые константами K_T и K_{a1} - K_{a3} показаны на рисунке 4.

Как отмечалось выше, при титровании соединения **Iв** в водно-этанольной среде было обнаружено его существование в виде равновесной смеси таутомерных форм (рис. 4, 5). Это проявляется в возникновении дополнительной полосы поглощения в длинноволновой области, смещенной на 4500 см^{-1} относительно таковой в спектре метокси-производного **1б**, выбранного нами в качестве модели спектра формы **Iв** (гидроксииминной). Подобное таутомерное равновесие наблюдалось ранее для бензимидазольных [11] и N-метил-бензимидазольных [13] аналогов. Константу таутомерного равновесия **Iв** оценивали согласно процедуре, описанной в работе [13]. Смещение модельного спектра **Iв** таутомера **Iв^T** в длинноволновую область в этом случае составило 700 см^{-1} . Оказалось, что в 50 %_{vol} этаноле относительное содержание оксо-аминной таутомерной формы **Iв^T** ($K_T = 5.25$) приблизительно в 5 раз выше, чем в аналогичном случае для 7-гидрокси-N-метилбензимидазольного ($K_T = 1.17$) и в 2 раза выше, в случае 7-гидрокси-бензимидазольного аналогов ($K_T = 2.61$).

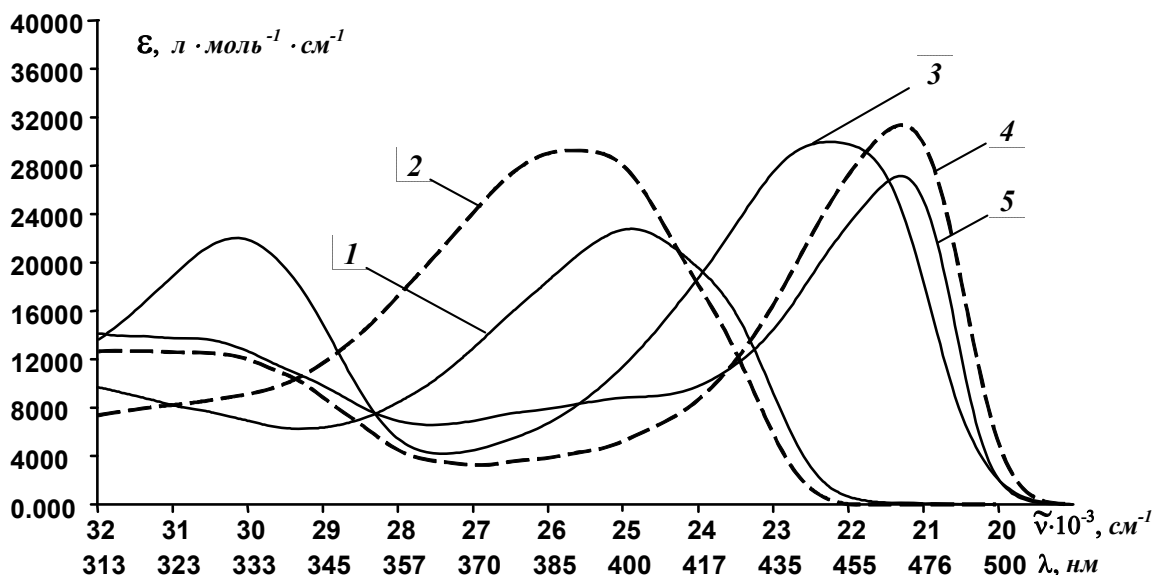


Рисунок 5. Спектры поглощения протолитических и таутомерных форм 2-имино-3-(бензотиазолил-2)-7-гидроксихромена **Iв** в 50 %_{vol} этаноле: **1** – катион (**IIв**), **2** – нейтральная гидрокси-иминная форма (**Iв**), **3** – анион (**Iв⁻**), **4** – таутомерная оксоаминная (**Iв^T**) форма, **5** – смесь таутомерных форм (**Iв + Iв^T**).

Квантовый выход флуоресценции оксоаминной формы **Iv^T** оказался значительно более высоким ($\phi=0.84$) по сравнению с таковым для гидроксиминной формы **Iv** ($\phi=0.38$).

Спектр флуоресценции катиона 7-гидрокси-1-бензопирилия **Пв** в 50 %_{vol} этаноле отличается от спектров других соединений наличием второй, достаточно интенсивной полосы испускания в диапазоне 500 нм (рис. 6).

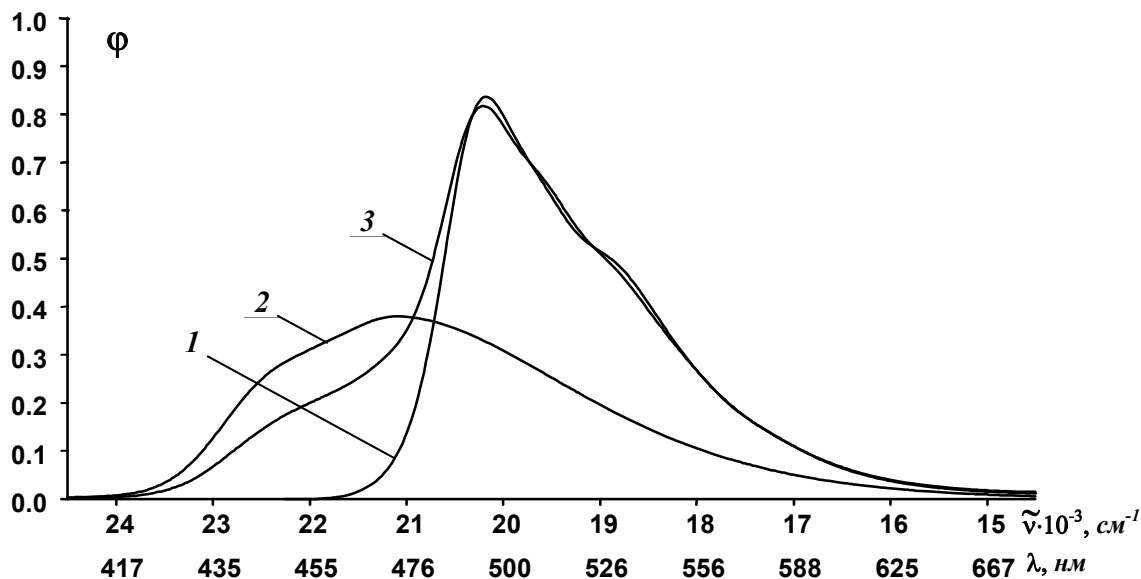


Рисунок 6. Спектры флуоресценции отдельных форм таутомерного равновесия **Пв** в возбужденном состоянии: **1** – таутомерная оксоаминная форма (**Iv^T**), **2** – 7-гидрокси-2-иминохромен (**Iv**), **3** – катион (**Пв**) в спирто-водной среде. Интенсивность в максимуме нормирована пропорционально квантовому выходу флуоресценции.

Спектр флуоресценции формы **Iv^T** получен при возбуждении таутомерной смеси, образующейся для соединения **Iv** в 50 %_{vol} этаноле, длиной волны, соответствующей длинноволновому максимуму поглощения оксоаминной таутомерной формы.

Механизм образования возбужденной таутомерной формы может быть представлен следующим образом: катион 2-амино-бензопирилия **Пв** в возбужденном состоянии депротонируется, после чего происходит таутомерная перестройка сольватированных нейтральных форм **Iv** ↔ **Iv^T** или **Iv^T** ↔ **Iv**, в зависимости от того, какая из обсуждаемых форм образуется первой. По всей вероятности, данный фотопроект происходит достаточно медленно, так как удаётся наблюдать излучение и исходной и конечной таутомерных форм.

Попытка разрешения вопроса о том, какая из кислотных группировок возбужденного катиона **Пв**, OH- или NH₂-, более склонна к диссоциации (механизмы «А» и «В» на рисунке 7), была предпринята с привлечением модельных квантово-химических расчетов (метод AM1, программный пакет МОРАС-2012 [15, 16]). Оказалось, что в возбужденном состоянии таутомер **Iv^T** является ~ на 9.4 ккал/моль более энергетически выгодным. Следовательно, если бы в **Пв** первоначально диссоциировала OH-группа, в спектре вряд ли бы наблюдалось испускание менее выгодной формы **Iv**. Таким образом, может быть выдвинуто предположение о первоначальной диссоциации NH₂-группировки, а следовательно - о предпочтительной реализации механизма «А» при возбуждении катиона **Пв** в водно-спиртовой среде. В пользу этого свидетельствует также и более высокий положительный заряд на атомах водорода NH₂-группы ($q_H = + 0.271$, по данным расчета) по сравнению с зарядом на атоме водорода гидроксильной группы ($q_H = + 0.238$) возбужденной формы **Пв**.

Полученные в ходе исследования данные могут быть использованы при разработке новых флуоресцентных кислотно-основных индикаторов на основе производных 2-иминохромена и кумарина.

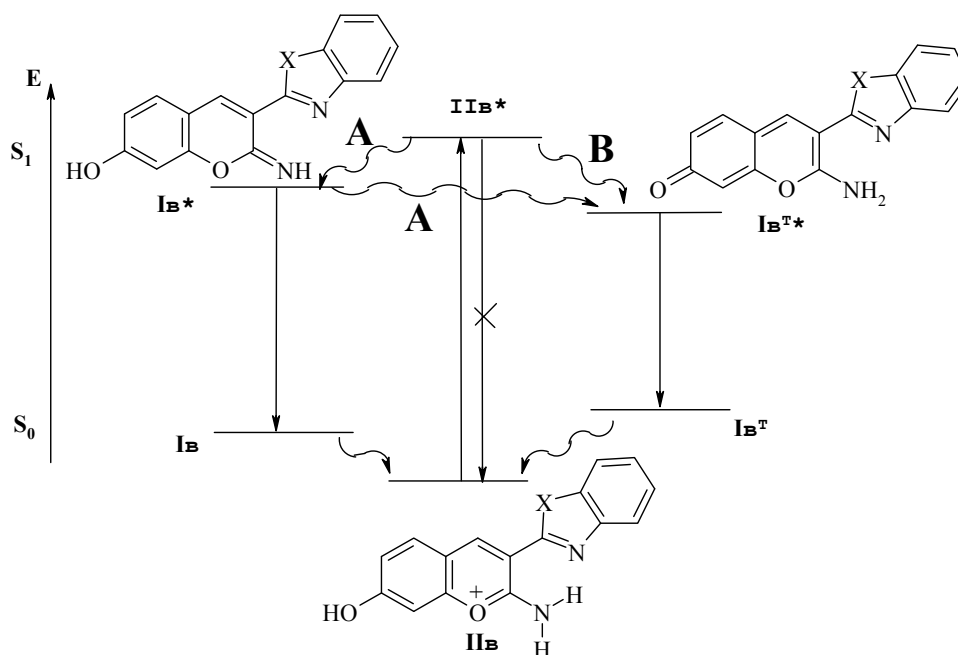


Рисунок 7. Фототаутомержные превращения в возбужденном состоянии катиона 7-гидрокси-3-(бензотиазолил-2)-2-амино-1-бензопирилия.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H измерены в диметилсульфоксиде- d_6 и дейтерированной трифторуксусной кислоте на спектрометре Varian Mercury Vx 200 МГц. Инфракрасные спектры (ИК) - в кристаллическом состоянии в таблетках KBr на спектрофотометрах SPECORD M80 и SPECORD 75 IR. Электронные спектры поглощения - на спектрофотометре Hitachi U-3210, спектры и квантовые выходы флуоресценции - на флуориметре Hitachi F-4010. Для учёта различий в показателях преломления исследуемого и эталонного растворов при расчете квантовых выходов вводились квадратичные поправки [17].

Константы протолитических равновесий в среде этанол-вода определяли спектрофотометрическим методом с использованием буферных растворов на основе соляной, уксусной, малоновой и борной кислот при постоянной ионной силе 0.05 моль/л (фоновый электролит NaCl). Определение pH исследуемых растворов проводили в элементе со стеклянным и хлорсеребряным вспомогательным электродами. При этом применяли компенсационную схему, включающую потенциометр Р-363-2 и pH-метр pH-121. Использование в качестве электролита во вспомогательном полуэлементе раствора KCl (0.85 моль/л) в водно-этанольной смеси позволило повысить стабильность измерений, а также расширить диапазон надежного определения pH в кислую область вплоть до 0.6. Калибровку используемого измерительного элемента проводили согласно методике, описанной в работе [11]. Значения коэффициентов активности заряженных частиц рассчитывали по уравнению Дэвиса [18].

Для расчета константы таутомерного равновесия 7-гидрокси-3-(бензотиазолил-2)-иминохромена спектр гидрокси-иминного таутомера в 50 % $_{\text{vol}}$ водно-этанольном растворе моделировали спектром 7-гидрокси-3-(бензотиазолил-2)-иминохромена в 5 % $_{\text{vol}}$ растворе спирта в воде, смещенным в длинноволновую область на 700 см^{-1} для компенсации сольватохромного сдвига при переходе от 50 к 5 % раствору спирта в воде.

При определении констант скорости гидролиза алиquotы растворов иминохроменов в ацетонитриле (3-5 % $_{\text{vol}}$ от общего объема раствора) смешивали с водно-спиртовыми смесями с требуемыми значениями pH и производили 20-40 измерений спектра поглощения через равные промежутки времени при 20°C . Значения констант скорости гидролиза монокатиона и дикатиона в водно-спиртовой среде оценены по результатам измерения наблюдаемых констант скорости гидролиза при различных значениях кислотности в области преобладания указанных частиц. Константы скорости гидролиза рассчитывали по модифицированному методу Гуттенгейма [19]. При определении констант протолитических равновесий количество исследуемых раство-

ров было в пределах от 10 до 20 на одну определяемую константу. В интервале pH, близком к предполагаемому значению pKa, разность в кислотности соседних растворов составляла 0.15-0.2 единиц pH. Значения констант ионизации рассчитывали с учетом до 50 аналитических длин волн по программе CLINP [20]. Доверительные интервалы получены для стандартной вероятности $\alpha=0.95$.

Исследуемые вещества были синтезированы по реакции Кнёвенагеля в условиях основного катализа. Перекристаллизацию проводили до постоянной температуры плавления. Выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Синтез 3-(бензотиазолил-2)-2-иминохроменов (Ia-e). К раствору, полученному нагреванием 1.74 г (0.01 моль) 2-цианометилбензотиазола в 20 мл пропанола-2, добавляли 0.01 моль замещенного салицилового альдегида и 1 мл пиперидина. Выдерживали при комнатной температуре до прекращения выпадения осадка, фильтровали.

Синтез перхлоратов 7-R-2-амино-3-(2-бензотиазолил)-1-бензопирилия (IIг, д). К раствору, полученному нагреванием 1.74 г (0.01 моль) 2-цианометилбензотиазола в 20 мл пропанола-2, добавляли 2 мл 50% хлорной кислоты и 0.01 моль соответствующего замещенного салицилового альдегида. Продолжали нагрев до прекращения выпадения осадка, фильтровали.

Синтез 3-(2-бензотиазолил)кумаринов (IIIа-г, е). К взвеси (0.01 моль) 3-(2-бензотиазолил)-2-иминохромена в 20 мл пропанола-2 добавляли 30% соляную кислоту и нагревали в течение 1 часа, затем нейтрализовали раствором соды. Остывшую смесь фильтровали.

Синтез перхлоратов 2-(7-R-кумаринил-3)-бензотиазолия (IVг, д). Перхлорат 7-R-2-амино-3-(2-бензотиазолил)-1-бензопирилия (0.01 моль) помещали в смесь пропанола-2 и 50%-ной хлорной кислоты (1:1 по объему) и кипятили с обратным холодильником 0.5 часа. Затем раствор охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали.

Синтез (2E)-2-(1,3-бензотиазол-2-ил)-3-(8-гидрокси-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H-пиридо[3,2,1-ij]хинолин-9-ил)акрилонитрила (V). К раствору, полученному нагреванием 1.74 г (0.01 моль) 2-цианометилбензотиазола в 20 мл бензола, добавляли 2.17 г (0.01 моль) 3-гидрокси-юлолидин-4-карбальдегида (8-гидрокси-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H-пиридо[3,2,1-ij]хинолин-9-карбальдегида) и 1 мл пиперидина. Выдерживали при комнатной температуре до прекращения выпадения осадка. Осадок фильтровали. Выход: 35%. Тпл. 127 °С. ИК (KBr): 2198 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектральные характеристики приведены в табл. 2, спектр поглощения на рис. 1.

Литература

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 334 с.
2. Лазеры на красителях / Под ред. Ф.П.Шефера. М.: Мир, 1976. 330 с.
3. Raue R., Harnisch H., Drexhage K.H. // *Heterocycles*. 1984. Vol. 21. № 1. P. 167–190.
4. Lakowicz J. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 2nd Ed. New York: Kluwer Acad./ Plenum Publ., 1999. 698 p.
5. DeLisser-Matthews L.A., Kauffman J.M. // *Analyst*. 1984. Vol. 109. № 8. P. 1009–1011.
6. Wolfbeis O.S., Baustert J.H. // *J. Heterocyclic Chem.* 1985. Vol. 22. P. 1215–1218.
7. Wolfbeis O.S., Marhold H. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1987. Vol. 327. P. 347–350.
8. Dong S., Ma H., Li H., Sun M., Duan X. // *Analytical Letters*. 2004. Vol. 37. № 14. P. 2937–2948.
9. Vasylevska G.S., Karasyov A.A., Borisov S.M., Krause Ch. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. Vol. 387. P. 2131–2141.
10. O'Callaghan C.N., McMurry T.B.H., Cardin C.J. // *J. Chem. Res. (S)*. 1990. № 5. P. 132–133; *J. Chem. Res. (M)*. 1990. № 5. P. 901–922.
11. Карасёв А.А., Лукацкая Л.Л., Рубцов М.И., Жикол Е.К., Ярмоленко С.Н., Пономарёв О.А. // *ЖОХ*. 1995. Т. 65. № 9. С. 1547–1557.
12. Dryanska V. // *Synth. Commun.* 1987. Vol. 17. № 2. P. 203–209.
13. Сизова З.А., Карасёв А.А., Лукацкая Л.Л., Рубцов М.И., Дорошенко А.О. // *Теорет. и эксперим. химия*. 2002. Т. 38. № 3. С. 165–169.
14. Пономарёв О.А., Васина Е.Р., Ярмоленко С.Н., Митина В.Г. // *ЖОХ*. 1985. Т. 55. № 1. С. 179–183.

15. J.J.P. Stewart. MOPAC 2012, Stewart computational Chemistry Ver. 13.238w, <http://openmopac.net>.
16. Maia J.D.C., Carvalho G.A.U., Manguiera C.P., Santana Jr., S.R, Cabral L.A.F., Rocha G.B.. GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations // J. Chem. Theory Comput. 2012. Vol. 8, P. 3072-3081.
17. Parker C.A. Photoluminescence of Solutions. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1968. 544 p.
18. Davis C.W. Ion Association. London. Butterworths, 1962. 190 p.
19. Swinbourne E.S. // J. Chem. Soc. 1960. N 5. P. 2371.
20. Bugaevskii A.A., Kholin Yu.V., Konyaev D.S. Computer calculation of complex formation constants from spectrophotometric data // Russian J. of Inorganic Chemistry. 1993. – V. 38, No 2. – P. 328-334.

References

1. Krasovitskiy B.M., Bolotin B.M. Organic Luminescent Materials. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988. 340 p.
2. Dye Lasers. (Ed. F.P. Schafer). Berlin-Heidelberg - New York, Springer-Verlag, 1973, 285 p.
3. Raue R., Harnisch H., Drexhage K.H. // Heterocycles. 1984. Vol. 21. № 1. P. 167–190.
4. Lakowicz J. Principles of fluorescence spectroscopy, 2nd Ed. New York: Kluwer Acad./ Plenum Publ., 1999. 698 p.
5. DeLisser-Matthews L.A., Kauffman J.M. // Analyst. 1984. Vol. 109. № 8. P. 1009–1011.
6. Wolfbeis O.S., Baustert J.H. // J. Heterocyclic Chem. 1985. Vol. 22. P. 1215–1218.
7. Wolfbeis O.S., Marhold H. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1987. Vol. 327. P. 347–350.
8. Dong S., Ma H., Li H., Sun M., Duan X. // Analytical Letters. 2004. Vol. 37. № 14. P. 2937-2948.
9. Vasylevska G.S., Karasyov A.A., Borisov S.M., Krause Ch. // Anal. Bioanal. Chem. 2007. Vol. 387. P. 2131–2141.
10. O'Callaghan C.N., McMurry T.B.H., Cardin C.J. // J. Chem. Res. (S). 1990. № 5. P. 132–133; J. Chem. Res. (M). 1990. № 5. P. 901–922.
11. Karasyov A.A., Lukatskaya L.L., Rubtsov M.I., Zhikol E.K., Yarmolenko S.N., and Ponomarev O.A., Zh. Obshch. Khim., 1995. Vol. 65. P. 1547–1557.
12. Dryanska V. // Synth. Commun. 1987. Vol. 17. № 2. P. 203–209.
13. Syzova Z.A., Karasyov A.A., Lukatskaya L.L., Rubtsov M.I., Doroshenko A.O. // Theoretical and Experimental Chemistry. 2002. Vol. 38. № 3. P. 168-172.
14. Ponomarev O.A., Vasina E.R., Yarmolenko S.N., Mitina V.G. // Zhurnal Obshchei Khimii. 1985. Vol. 55. № 1. P. 179–183.
15. J.J.P. Stewart. MOPAC 2012, Stewart computational Chemistry Ver. 13.238w, <http://openmopac.net>.
16. Maia J.D.C., Carvalho G.A.U., Manguiera C.P., Santana Jr., S.R, Cabral L.A.F., Rocha G.B.. GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations // J. Chem. Theory Comput. 2012. Vol. 8, P. 3072-3081.
17. Parker C.A. Photoluminescence of solutions. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1968. 544 p.
18. Davis C.W. Ion Association. London. Butterworths, 1962. 190 p.
19. Swinbourne E.S. // J. Chem. Soc. 1960. № 5. P. 2371.
20. Bugaevskii A.A., Kholin Yu.V., Konyaev D.S. Computer calculation of complex formation constants from spectrophotometric data // Russian J. of Inorganic Chemistry. 1993. – V. 38, No 2. – P. 328-334.

Поступила до редакції 29 січня 2016 р.

З. О. Сизова, О. О. Карасьов, Л. Л. Лукацька, А. О. Дорошенко. Кислотно-основні та спектральні властивості 3-(бензотіазоліл-2)кумаринів і їх іміноаналогів.

Синтезовані систематичні ряди 3-(бензотіазоліл-2)кумаринів і їх імінохроменив. Досліджено їх спектрально-люмінісцентні властивості в ацетонітрилі та кислотно-основні рівноваги у водно-спиртовому середовищі, реакції гідролізу імінохроменив. Обговорюється таутомерія 7-гідрокси-2-імінохроменив і можливість використання 7-метоксикумарину як стандарту при визначенні квантових виходів флуоресценції.

Ключові слова: імінохромени, кумарини, протолітичні рівноваги, гідроліз, таутомерія.

Z. A. Syzova, A. A. Karasyov, L. L. Lukatskaya, A. O. Doroshenko. Acid-base and spectral properties of 3-(benzothiazolyl-2)cumarins and their imino analogs.

Systematic series of 3-(benzothiazolyl-2)coumarin derivatives and their imino analogs were synthesized. Spectral-luminescent properties in acetonitrile solutions, acid-base equilibria in water-alcohol media, reaction of imino-group hydrolysis were investigated for the title compounds. Tautomerism of 7-hydroxy-2-iminochromens in water-alcohol solutions and possibility of practical application of 7-methoxycoumarin as fluorescence quantum yield reference compound are discussed as well.

Keywords: iminochromens, cumarins, protolytic equilibria, hydrolysis, tautomerism.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016

УДК 547.422 : 544.01

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ГЛИЦЕРИНОВ И КОМБИНИРОВАННЫХ СРЕДАХ НА ИХ ОСНОВЕ**В. В. Чеканова, Ю. С. Пахомова, А. М. Компаниец**

Исследовано мицеллообразование в растворах криопротекторов – оксиэтильных производных глицерина со степенью полимеризации $n=5$ и $n=25$ (ОЭГ _{$n=5$} , ОЭГ _{$n=25$}), а также в криозащитных средах на основе комбинации этих соединений с диметилацетамидом (ДМАЦ). Определены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) растворов ОЭГ _{$n=5$} , ОЭГ _{$n=25$} и комбинированных сред на их основе сталагмометрическим методом. С увеличением степени полимеризации глицеринов от $n=5$ до $n=25$ повышаются значения ККМ за счет увеличения гидрофильности соединений. В комбинированных средах ОЭГ _{$n=5$} :ДМАЦ и ОЭГ _{$n=25$} :ДМАЦ значения ККМ уменьшаются за счет появления смешанных мицелл.

Ключевые слова: мицеллообразование, критическая концентрация мицеллообразования, оксиэтилированные глицерины, комбинированные криозащитные среды, поверхностное натяжение, изотерма поверхностного натяжения.

Введение

Перспективным направлением создания эффективных криозащитных сред для низкотемпературного консервирования различных клеток и тканей в последние годы является использование комбинации двух и более криопротекторов в криоконсервантах [1-2]. Такой подход позволил значительно улучшить результаты криоконсервирования различных биологических объектов, в том числе клеток крови, повысить суммарную концентрацию криопротекторов в криоконсервантах без увеличения их цитотоксического действия и т.д. Кроме того, во многих работах описывается эффект «нейтрализации токсичности криопротекторов» за счет использования разных комбинаций криозащитных соединений в средах [3].

Комбинированные криозащитные среды имеют в своем составе два и более ПАВ (криопротектора), отличающихся химической структурой, физико-химическими свойствами, механизмом криозащитного действия и т.д. Определение ККМ растворов отдельных криопротекторов, комбинированных криозащитных сред и смесей ПАВ различных типов имеет важное значение для описания различных коллоидно-химических процессов и адсорбции. В смесях ПАВ сильно снижается поверхностное натяжение и ККМ [4-5].

В наших исследованиях на протяжении многих лет большое внимание было уделено изучению оксиэтильных производных глицерина – их синтезу, исследованию физико-химических свойств, токсичности, комплексному изучению криопротекторных свойств [1]. Оксиэтилированные глицерины являются хорошо растворимыми в воде полимергомологами и малотоксичными веществами. Исследование молекулярно-массового распределения оксиэтильных производных глицерина со степенью полимеризации $n=5$ и $n=25$ (ОЭГ _{$n=5$} и ОЭГ _{$n=25$}) показало, что синтезированные олигомеры являются полидисперсными соединениями, содержащими смесь полимергомологов с различной молекулярной массой. Установлена криозащитная эффективность ОЭГ _{$n=5$} , ОЭГ _{$n=25$} и комбинированных сред на их основе при криоконсервировании клеток крови [6-7]. Так, ОЭГ _{$n=5$} проявил выраженную криопротекторную активность в отношении тромбоцитов, а ОЭГ _{$n=25$} обеспечивает высокую сохранность эритроцитов при их замораживании.

Цель настоящей работы – исследование процесса мицеллообразования в растворах оксиэтилированных глицеринов и в растворах, содержащих их комбинацию с диметилацетамидом.

Экспериментальная часть

В работе использованы оксиэтилированные глицерины со степенью полимеризации $n=5$, молекулярная масса 292, и $n=25$, молекулярная масса 1088, («Барва», Украина) и диметилацетамид («Реахим») марки «х.ч.». Растворы ОЭГ _{$n=5$} , ОЭГ _{$n=25$} и комбинированные среды на их основе готовили на дистиллированной воде. Концентрации ОЭГ _{$n=5$} и ОЭГ _{$n=25$} , а также суммарные концентрации этих соединений в комбинации с ДМАЦ (соотношение 1:1) составили 0,05%,

0,07%, 0,10%, 0,15%, 0,25%, 2,5% и 5% по массе. В работе использован сталагмометрический метод физико-химического анализа, основанный на измерении поверхностного натяжения (σ). Точность измерения $\sigma \pm 0,01$ мДж/м². По полученным данным были построены графики зависимости $\sigma=f(\lg c)$, величину ККМ – определяли по пересечению двух прямых. Плотность определяли методом пикнометрии. Исследования проводили при температуре 293 К в водном термостате, погрешность термостатирования составляла $\pm 1^\circ$ С.

Результаты и обсуждение

Измерение поверхностного натяжения позволяет определить ККМ ПАВ. В водных растворах неполярные углеводородные радикалы молекул ПАВ образуют ядро мицеллы, а полярные группы обращены к воде [8]. По показателям поверхностного натяжения водных растворов ОЭГ_{n=5} и ОЭГ_{n=5}:ДМАЦ (табл. 1,2) построены изотермы поверхностного натяжения в логарифмических координатах $\sigma-\lg c$. На основании анализа полученных изотерм (рис.1) рассчитывается величина ККМ. Изотерма $\sigma=f(\lg c(\text{ОЭГ}_{n=5}))$ в области низких концентраций имеет прямолинейный участок с изломом, характерным для ККМ, которому соответствует 0,15%-ная концентрация ОЭГ_{n=5}. При повышении концентрации ОЭГ_{n=5} до 0,25% мас. показатели поверхностного натяжения уже существенно не изменяются. Это обусловлено тем, что при увеличении концентрации вещества в растворе выше ККМ состав поверхностно-адсорбционного слоя не изменяется.

Таблица 1. Физико-химические свойства растворов ОЭГ_{n=5}

№	Концентрация	Плотность, г/см ³	Поверхностное натяжение, мДж/м ²
1.	0.05% ОЭГ _{n=5}	0.9644	69.26
2.	0.07% ОЭГ _{n=5}	0.9697	68.83
3.	0.10% ОЭГ _{n=5}	0.9722	68.25
4.	0.15% ОЭГ _{n=5}	0.9846	67.59
5.	0.25% ОЭГ _{n=5}	1.0063	67.46

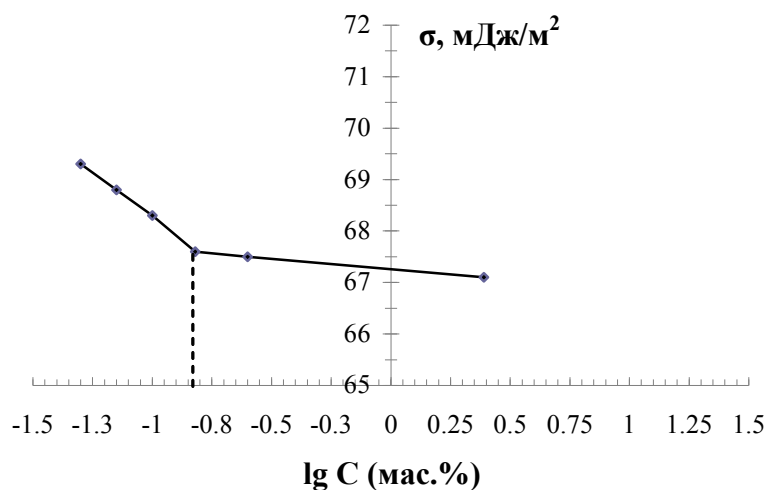


Рисунок 1. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов ОЭГ_{n=5} от логарифма концентрации.

Изотерма поверхностного натяжения $\sigma=f(\lg c)$ водного раствора комбинированной среды ОЭГ_{n=5}:ДМАЦ (рис. 2) имеет несколько иной вид, отличающийся от изотермы ОЭГ_{n=5}. В области низких концентраций наблюдается криволинейный участок, на котором, в соответствии с уравнением Гиббса, адсорбция Γ на межфазной границе возрастает с ростом концентраций.

Криволинейный участок изотермы переходит в прямую, адсорбция достигает максимального значения.

Таблица 2. Физико-химические свойства растворов комбинированной среды ОЭГ_{n=5}:ДМАЦ.

№	Концентрация	Плотность, г/см ³	Поверхностное натяжение, мДж/м ²
1.	0.05% ОЭГ _{n=5} :ДМАЦ	0.9889	78.29
2.	0.07% ОЭГ _{n=5} :ДМАЦ	1.0034	77.05
3.	0.10% ОЭГ _{n=5} :ДМАЦ	1.0065	75.57
4.	0.15% ОЭГ _{n=5} :ДМАЦ	1.0068	75.55
5.	0.25% ОЭГ _{n=5} :ДМАЦ	1.0110	74.25
6.	2.5% ОЭГ _{n=5} :ДМАЦ	1.0123	70.55
7.	5.0% ОЭГ _{n=5} :ДМАЦ	1.0127	67.08

По излому изотермы определяется значение ККМ, которое соответствует 0,10%-ной концентрации комбинированной среды. Добавление ДМАЦ в комбинированную среду приводит к уменьшению величины ККМ [8-9]. Степень понижения ККМ зависит от полярности растворенного вещества. Амиды распределяются между объемом раствора и мицеллами. Причем, чем выше сродство амида к мицеллам, тем больше молекул ДМАЦ их стабилизируют. Алкильная цепь амида уменьшает его растворимость в воде, и молекулы ДМАЦ способны избирательно адсорбироваться на поверхности мицелл, приводя к понижению ККМ. Строение молекул оксиэтилированного глицерина оказывает влияние на ККМ [9-10]. Повышение степени полимеризации глицерина от n=5 до n=25 (ОЭГ_{n=5} и ОЭГ_{n=25}) приводит к увеличению значений ККМ, которые соответствуют 0,15% и 2,5%-ной концентрации.

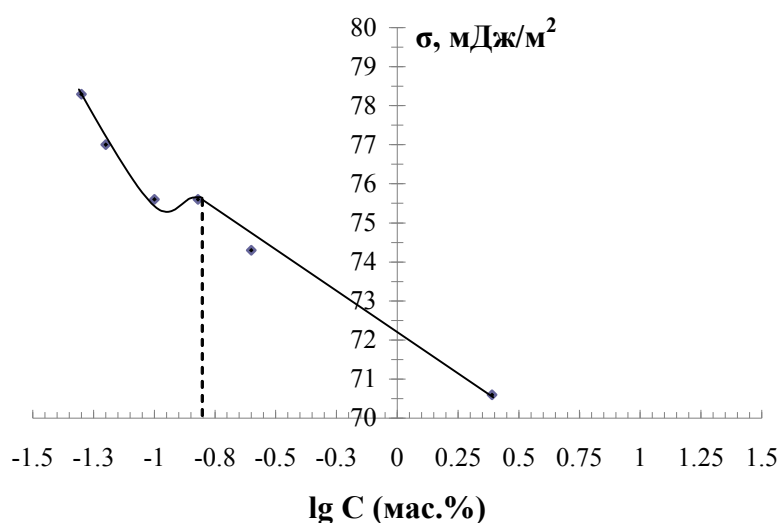


Рисунок 2. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов комбинированной среды ОЭГ_{n=5}:ДМАЦ от логарифма концентрации.

Построенные изотермы поверхностного натяжения растворов ОЭГ_{n=25} и растворов комбинированной среды ОЭГ_{n=25}:ДМАЦ по данным, представленным в таблице 3, являются типичными для растворов мицеллообразующих ПАВ: наблюдается снижение поверхностного натяжения до появления характерного излома при достижении ККМ (рис. 3,4).

Повышение концентрации ОЭГ_{n=25} и ДМАЦ в комбинированной среде приводит к повышению плотности, вязкости и уменьшению поверхностного натяжения комбинированной среды, что соответствует повышению адсорбции криопротекторов на поверхности раздела фаз. Значение ККМ ОЭГ_{n=25} соответствует 2,5%, в то же время значение ККМ ОЭГ_{n=5} составляет 0,15% мас. Это связано с увеличением влияния гидрофильной части соединения ОЭГ_{n=25}. Эксперимен-

тальные данные показали (рис.4), что смешение ОЭГ_{n=25} и ДМАЦ приводит к снижению ККМ комбинированной среды ОЭГ_{n=25}:ДМАЦ и соответствует 0,25% мас. Из данных литературы известно [8-9], что неэлектролиты, адсорбируясь на поверхности мицелл, приводят к снижению ККМ. На изотермах (рис. 3 и 4) наблюдаются те же процессы адсорбции, характерные для комбинированной среды ОЭГ_{n=5}:ДМАЦ: вначале определяется криволинейный участок, который соответствует снижению поверхностного натяжения и повышению адсорбции. Точка изгиба изотерм с выходом на прямолинейный участок соответствует ККМ криопротектора ОЭГ_{n=25} и комбинированной среды ОЭГ_{n=25}:ДМАЦ. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в объёме раствора образуются мицеллы.

Таблица 3. Физико-химические свойства растворов оксиэтильного глицерина ОЭГ_{n=25} и комбинированной среды ОЭГ_{n=25}:ДМАЦ.

№	Состав растворов	Плотность, г/см ³	Поверхностное натяжение, мДж/м ²
1.	0.05% ОЭГ _{n=25}	0.9834	72.25
2.	0.07% ОЭГ _{n=25}	0.9913	71.58
3.	0.10% ОЭГ _{n=25}	0.9836	71.47
4.	0.15% ОЭГ _{n=25}	0.9886	71.05
5.	0.25% ОЭГ _{n=25}	0.9987	70.24
6.	2.5% ОЭГ _{n=25}	1.0040	68.43
7.	5.0% ОЭГ _{n=25}	1.0048	65.78
8.	0.05% ОЭГ _{n=25} : ДМАЦ	0.9829	69.86
9.	0.07% ОЭГ _{n=25} : ДМАЦ	0.9995	69.86
10.	0.10% ОЭГ _{n=25} : ДМАЦ	0.9855	68.74
11.	0.15% ОЭГ _{n=25} : ДМАЦ	0.9878	68.35
12.	0.25% ОЭГ _{n=25} : ДМАЦ	0.9984	68.22
13.	2.5% ОЭГ _{n=25} : ДМАЦ	1.0036	65.56

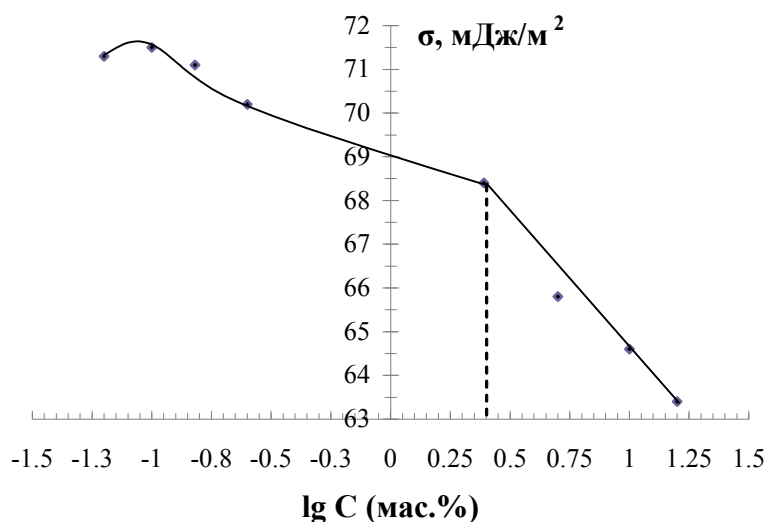


Рисунок 3. Зависимость поверхностного натяжения оксиэтильного глицерина (ОЭГ_{n=25}) от логарифма концентрации.

Выводы

Оксиэтилированные глицерины со степенью полимеризации $n=5$, $n=25$ являются мицеллообразующими соединениями. С увеличением степени полимеризации от $n=5$ до $n=25$ повышаются значения ККМ, что связано с увеличением влияния гидрофильной части ОЭГ_{n=25}. При смешении ОЭГ_{n=5} и ОЭГ_{n=25} с ДМАЦ в полученных комбинированных средах ОЭГ_{n=5}:ДМАЦ,

ОЭГ_{n=25}:ДМАЦ происходит уменьшение значений ККМ, по-видимому, за счет появления смешанных мицелл.

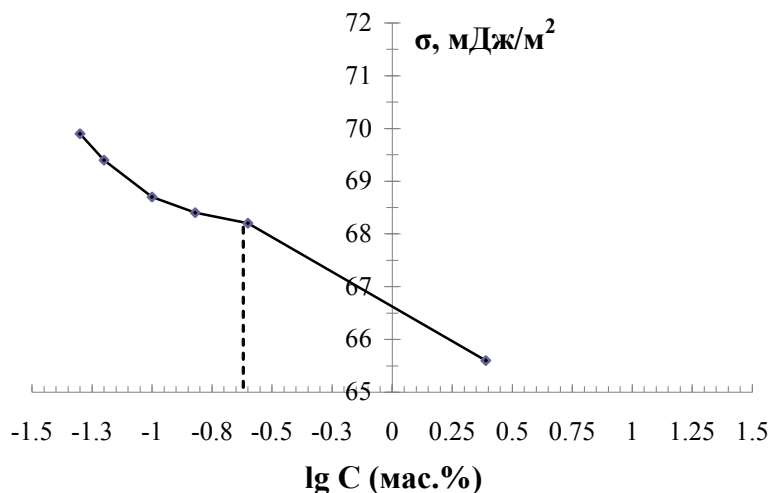


Рисунок 4. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов комбинированной среды ОЭГ_{n=25}:ДМАЦ от логарифма концентрации

Литература

1. Компаниец А.М., Чеканова В.В., Николенко А.В., Зинченко А.В., Пахомова Ю.С., Богданчикова О.А., Овсянников С.Е., Стрибуль Т.Ф. Синтез, физико-химические свойства оксиэтильных производных глицерина. Криозащитные среды на основе комбинаций криопротекторов для замораживания биологических объектов // Актуальные проблемы криобиологии и криомедицины / монография / науч.ред. академик НАН Украины А.Н.Гольцев – Харьков: 2012.– С. 73– 126.
2. Пахомова Ю.С., Чеканова В.В., Компаниец А.М. Криозащитные свойства растворов на основе непроникающего ОЭГ_{n=25} в комбинации с проникающим криопротектором при замораживании эритроцитов человека // Проблемы криобиологии и криомедицины. - 2013.- т. 23, №1. С. 26-39.
3. Fahy G. M. Cryoprotectant toxicity neutralization // Cryobiology. – 2010. – Vol. 60, N 3. – P. 545-553.
4. Прохорова Г.В. Коллоидно- химические свойства смесей анионных ПАВ с алкилполиглюкозидами: Автореф. дис.... канд. хим. наук.- Москва, 2012.- 117 с.
5. Соболева О.А., Кривобокова М.В. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного ПАВ с катионным (мономерным и димерным) // Вестник Моск. универс. сер. 2. Химия, 2004.- т. 45.- №5.- С. 344-349.
6. Богданчикова О.А., Компаниец А.М. Эффективность криоконсервирования тромбоцитов при разных режимах замораживания // Проблемы криобиологии. – 2012. - т. 22, № 3. - С. 369.
7. Компаниец А.М., Николенко А.В., Чеканова В.В., Троц Ю.П. Криоконсервирование эритроцитов под защитой олигомера оксиэтилированного глицерина Проблемы криобиологии.- 2005. - т.15, №3.- С. 561-565.
8. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2007. - 528 с.
9. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах ПАВ. С.-П.: Химия, 1992.- 528 с.
10. Миттел К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. Москва: Мир, 1980.- 597 с.

References

1. Kompaniets A.M., Chekanova V.V., Nikolenko A.V., Zinchenko A.V., Pachomova YU.S., Bogdanchikova O.A., Ovsyannikov S.E., Stribul T.F. Sintez, fiziko-himicheskie svoystva ok-

- sietil'nyh proizvodnyh glicerina. Kriozaschitnye sredy' na osnove kombinaciy krioprotektorov dlya zamorajivaniya biologicheskikh ob'ektov // Aktual'ny'e problemy' kriobiologii i kriomeditsiny' / monografiya / nauch.red. akademik NAN Ukraine A.N.Goltsev - Kharkov: 2012.- S. 73- 126.
2. Pachomova YU.S., Chekanova V.V., Kompaniets A.M. Kriozasch'itny'e svoystva rastvorov na osnove nepronikayusch'ego OEG_{n=25} v kombinacii s pronikayusch'im krioprotektorom pri zamorajivanii e`ritrocytov cheloveka // Problemy' kriobiologii i kriomeditsiny'.-2013.- t. 23, № 1. S. 26-39.
 3. Fahy G. M. Cryoprotectant toxicity neutralization // Cryobiology. – 2010. – Vol. 60, N3. – P. 545-553.
 4. Prohorova G.V. Kolloidno- himicheskie svoystva smesey anionny'h PAV s alkilpoliglyukozidami: Avtoref. dis.... kand. him. nauk.- Moskva, 2012. - 117s.
 5. Soboleva O.A., Krivobokova M.V. Smeshanny'e micelly' i adsorbcionny'e sloi neionogennogo PAV s kationny'm (monomerny'm i dimerny'm) // Vestnik Mosk. univers. ser. 2. Himiya, 2004. - t. 45. - № 5.- S. 344-349.
 6. Bogdanchikova O.A., Kompaniets A.M. E`ffektivnost' kriokonservirovaniya trombocytov pri razny'h rejimakh zamorajivaniya // Problemy' kriobiologii. - 2012. -t. 22, № 3.- S. 369.
 7. Kompaniets A.M., Nikolenko A.V., Chekanova V.V., Trots YU.P. Kriokonservirovanie e`ritrocytov pod zasch'itoy oligomera oksie`tilirovannogo glicerina // Problemy' kriobiologii.- 2005. - t. 15, № 3.- S. 561-565.
 8. Holmberg K. Poverhnostno-aktivny'e vesh'estva i polimery' v vodny'h rastvorah. M.: Binom. Laboratoriya znaniy, 2007.-528 s.
 9. Rusanov A.I. Micelooobrazovanie v rastvorah PAV. S.-P.: Himiya, 1992. - 528 s.
 10. Mittel K. Micelooobrazovanie, solyubilizaciya i mikroemul'sii. Moskva: Mir, 1980. - 597 s.

Поступила до редакції 21 січня 2016 р.

В. В. Чеканова, Ю. С. Пахомова, А. М. Компанієць. Міцелоутворення у розчинах оксиетильних глицеринів і комбінованих середовищах на їх основі.

Досліджено міцелоутворення у розчинах криопротекторів – оксиетильних похідних глицеринів зі ступенем полімеризації $n=5$ та $n=25$ (OEG_{n=5}, OEG_{n=25}), а також у комбінованих середовищах на основі їх комбінації з диметилацетамідом (ДМАЦ). Визначені значення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) розчинів OEG_{n=5}, OEG_{n=25} та комбінованих середовищ на їх основі сталагмометричним методом. З підвищенням ступення полімеризації глицеринів від $n=5$ до $n=25$ зростають значення ККМ за рахунок збільшення гідрофільності сполук. У комбінованих середовищах OEG_{n=5} : ДМАЦ та OEG_{n=25} : ДМАЦ значення ККМ зменшуються у результаті появи змішаних міцел.

Ключові слова: міцелоутворення, критична концентрація міцелоутворення, оксиетильні глицерини, комбіновані середовища, поверхневий натяг, ізотерма поверхневого натягу.

V. V. Chekanova, Yu. S. Pakhomova, A. M. Kompaniets. Micelle formation in the solutions oxyethylated glycerol and combined medias on their base.

The micelle formation in the cryoprotectant solutions based on (or which is based on) the oxyethylated glycerol derivatives with polymerization rate of $n=5$ and $n=25$ (OEG_{n=5}, OEG_{n=25}) as well as the micelle formation in the combined medias with dimethylacetamid (DMAC) have been investigated. The critical micelle concentration (CMC) of OEG_{n=5}, OEG_{n=25} solutions and combined medias on their base have been assessed with stalagmometric method. It has been shown that the increasing of glycerol polymerization rate from $n=5$ to $n=25$ leads to the CMC growth at the expense of the enhancing of the compounds' hydrophilicity. The CMC decrease as a result of mixed micelles formation in the combined medias of DMAC with OEG_{n=5} and OEG_{n=25}.

Keywords: micelle formation, critical micelle concentration, oxyethylated glycerols, combined media, superficial tension, superficial tension isotherm.

УДК 544.4

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРОКСИД ИОНА К ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ КРАСИТЕЛЯМ**А. Н. Лагута, С. В. Ельцов**

Спектрофотометрическим методом определены константы скорости реакций нуклеофильного присоединения гидроксид иона к ионам некоторых трифенилметановых красителей: динитрофенолсульфофталеина, тетранитрофенолсульфофталеина, фенолфталеина, фуксина кислого и кристаллического фиолетового в смешанных водно-органических растворителях, содержащих этанол, ацетон или ацетонитрил. Определено, что влияние растворителя на скорость исследованных реакций в целом согласуется с правилом Хьюза–Ингольда. Количественная оценка полученных зависимостей скорости реакции была проведена по уравнению Скетчарда, учитывающего только влияние диэлектрической проницаемости растворителя, а также на основе принципа линейности свободных энергий сольватации (ЛСЭС) с учетом сольватохромных параметров полярности растворителя Райхардта или Камлета–Тафта. Результаты расчетов свидетельствуют, что для описания влияния состава смешанного растворителя на скорость реакции одной лишь диэлектрической проницаемости, как характеристики полярности растворителя, учитывающей только неспецифическую сольватацию, недостаточно. Установлено, что полученные зависимости констант скорости удовлетворительно описываются корреляционными уравнениями, построенными по принципу ЛСЭС. Анализ коэффициентов этих уравнений показал, что влияние состава смешанного растворителя на скорость реакций в основном определяется вкладом специфической сольватации.

Ключевые слова: трифенилметановый краситель, константа скорости, водно-органический растворитель, сольватация, правило Хьюза–Ингольда, параметр Райхардта, параметры Камлета–Тафта.

Введение

Эффекты растворителя в кинетике химических реакций обусловлены изменением энергии Гиббса активации, которая меняется за счет изменения энергии сольватации реагентов и активированного комплекса, происходящего при замене растворителя [1]. В ряде работ [1–4] показано, что изменение константы скорости реакций между ионами, наблюдающееся при увеличении содержания органического компонента в водно-органической системе, описывается линейной зависимостью логарифма константы скорости реакции от обратной диэлектрической проницаемости растворителя. Однако, в других работах [5–8] указывается, что для количественного описания влияния растворителя на скорость реакций использование только диэлектрической проницаемости является недостаточным и необходимо учитывать также и специфическую сольватацию. В общем случае, в соответствии с принципом линейности свободных энергий сольватации, для количественного описания влияния смешанного растворителя на константу скорости реакции (k) необходимо нахождение коэффициентов уравнения [1, 9, 10]

$$\lg k = \lg k_0 + yY + pP + eE + bB + \dots, \quad (1)$$

где k_0 – константа скорости в стандартном растворителе; Y, P, E, B – параметры, характеризующие свойства среды; y, p, e, b – коэффициенты, показывающие вклад соответствующего свойства растворителя в значение константы скорости.

Данная работа посвящена изучению влияния состава водно-органических систем на скорость нуклеофильного присоединения гидроксид иона к ионам некоторых трифенилметановых красителей (фенолфталеин, фуксин кислый, кристаллический фиолетовый, динитрофенолсульфофталеин и тетранитрофенолсульфофталеин). В качестве органического компонента смешанного растворителя были использованы этанол, ацетон и ацетонитрил.

Результаты работы актуальны не только с точки зрения изучения влияния растворителя на скорость реакций, но и при объяснении кинетических закономерностей, наблюдаемых в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ, где полярность микроокружения реагентов является одним из ключевых параметров, определяющих скорость реакции [11, 12].

Экспериментальная часть

Реагенты. Использованные в работе красители фенолфталеин (ФФ), фуксин кислый (ФК), кристаллический фиолетовый (КФ) были взяты из коллекции кафедры физической химии Харьковского Национального Университета имени В. Н. Каразина. Динитрофенолсульфопфталеин (ДНФСФ) и тетранитрофенолсульфопфталеин (ТНФСФ) были синтезированы сотрудниками кафедры физической химии Харьковского Национального Университета имени В. Н. Каразина. Синтез ТНФСФ описан в работе [13], ДНФСФ был синтезирован по аналогичной методике. Идентификация синтезированных нами красителей проведена при помощи рентгеноструктурного анализа, а также ^1H ЯМР спектроскопии. Чистота этих красителей подтверждена данными элементного анализа.

Исходные растворы ДНФСФ и ТНФСФ были приготовлены в ацетонитриле, так как анионы этих красителей вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с водой. Вследствие этого в рабочих растворах, содержащих эти красители, присутствовал ацетонитрил; его объемная доля составляла 4 %.

Использованные органические растворители были очищены по стандартным методикам [14].

Определение констант скорости. В щелочной среде красители ДНФСФ, ТНФСФ, ФФ и ФК существуют в растворе в виде двухзарядных анионов, а КФ – в виде однозарядного катиона. Реакция взаимодействия ионов красителей $(\text{ДНФСФ})^{2-}$, $(\text{ТНФСФ})^{2-}$, $(\text{ФК})^{2-}$, $(\text{КФ})^+$ с гидроксид ионом протекает необратимо, причем порядок реакции по каждому реагенту равен единице [15–19]. Поэтому в условиях избытка гидроксид ионов константу скорости реакции можно рассчитать, исходя из уравнения

$$k' = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{[\text{R}]_0}{[\text{R}]_t} \right), \quad (2)$$

где k' – константа скорости реакции псевдопервого порядка, равная $k' = k[\text{OH}^-]$; k – константа скорости реакции второго порядка; $[\text{OH}^-]$ – концентрация гидроксид ионов; $[\text{R}]_0$ – концентрация иона красителя до начала реакции; $[\text{R}]_t$ – концентрация иона красителя в момент времени t .

Протекание этих реакций сопровождается снижением интенсивности светопоглощения раствора. Исходя из закона Бугера–Ламберта–Бера, уравнение (2) можно преобразовать к виду

$$\ln A_t = \ln A_0 - k't, \quad (3)$$

где A_0 – оптическое поглощение раствора до начала реакции, A_t – оптическое поглощение в момент времени t .

Реакция взаимодействия иона красителя ФФ^{2-} с OH^- протекает обратимо, порядок по каждому реагенту также равен единице [20–23], поэтому в условиях избытка гидроксид ионов константу скорости можно рассчитать, исходя из уравнения

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - (k'_1 + k_2)t, \quad (4)$$

где A_∞ – оптическое поглощение равновесного раствора; k'_1 – константа скорости прямой реакции псевдопервого порядка, $k'_1 = k_1[\text{OH}^-]$; k_1 , k_2 – константа скорости прямой и обратной реакции, соответственно.

Для расчета k_1 необходимо использовать константу равновесия изучаемой реакции K , которая определяется выражением

$$K = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty [\text{OH}^-]}. \quad (5)$$

Откуда

$$k_1 = \frac{k'_1 + k_2}{[\text{OH}^-] + 1/K}. \quad (6)$$

Постоянное значение концентрации ионов OH^- в рабочих растворах КФ, ДНФСФ, ФФ создавалось добавками гидроксида натрия, а в случае ТНФСФ и ФК стандартным боратным буферным раствором, значение рН которого в воде равно 9.18. Концентрация щелочи в рабочих растворах составляла $4.57 \cdot 10^{-3}$, $1.77 \cdot 10^{-2}$, $4.11 \cdot 10^{-2}$ моль/л в случае КФ, ДНФСФ, ФФ, соответственно. Постоянство концентрации OH^- во время протекания реакции в случае использования раствора щелочи справедливо при допущении о полной диссоциации щелочи во всех водно-органических смесях.

В буферном растворе значение $[\text{OH}^-]$ в смешанном водно-органическом растворителе определяется как величиной ионного произведения воды (K_w), так и значением константы диссоциации кислоты, использованной для приготовления буфера. Основываясь на том, что изменения величины K_w и значения рК кислоты, происходящее при изменении состава в водно-органического растворителя, достаточно близки [24, 25], можно считать, что и при использовании буферного раствора концентрация гидроксид иона будет постоянной при изменении состава смешанного растворителя в каждой водно-органической системе. Однако, точное значение $[\text{OH}^-]$ остаётся при этом неопределённым. Поэтому, анализ влияния растворителя на скорость исследованных реакций проведен на основании значений k' .

Для измерения светопоглощения использовался спектрофотометр Hitachi U-2000 с термостатируемой кюветой. Кинетический эксперимент проведен при 25 ± 0.1 °С для ФК, ТНФСФ, КФ и 35 ± 0.1 °С для ДНФСФ и ФФ, выбор температуры обусловлен оптимальным значением скорости взаимодействия данных красителей с гидроксид в исследуемых средах. Относительная погрешность определения константы скорости реакции находится в пределах 5%.

Результаты и их обсуждение

Данные по влиянию изменения состава водно-органических растворителей, содержащих ацетонитрил, этанол или ацетон, на константу скорости псевдопервого порядка реакции присоединения гидроксид иона к карбокатиону красителей представлены на рисунке 1, где k'_s – константа скорости псевдопервого порядка реакции, протекающей в водно-органической системе, k'_w – константа скорости псевдопервого порядка реакции в воде.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при возрастании содержания органического растворителя в смеси до мольной доли ≈ 20 % наблюдается резкое снижение константы скорости реакции нуклеофильного присоединения OH^- к анионным красителям. При дальнейшем увеличении содержания органического растворителя константа скорости практически не меняется. Исключением из этой закономерности является система вода–ацетон для реакции с участием $(\text{ДНФСФ})^{2-}$, где наблюдается ускорение при увеличении содержания ацетона.

В случае взаимодействия катиона КФ^+ с гидроксид ионом константа скорости реакции в целом увеличивается при возрастании доли неводного компонента в смеси. Однако, в системах, содержащих ацетон и ацетонитрил, наблюдается некоторый локальный минимум при небольшом их содержании. Полученные зависимости для щелочного обесцвечивания КФ качественно согласуются с результатами, приведенными в работе [26].

Согласно правилу Хьюза–Ингольда [1], при увеличении содержания органического компонента в смешанном растворителе для реакции присоединения иона OH^- к анионным красителям (ДНФСФ, ТНФСФ, ФФ, ФК) должно наблюдаться замедление, а к катионному (КФ) – ускорение, что в целом, и наблюдается для полученных нами зависимостей. Однако, очевидно, что зависимости для реакции ДНФСФ²⁻ с гидроксид ионом в системе вода–ацетон, и КФ^+ с OH^- в системах вода–ацетон и вода–ацетонитрил не подчиняются этой закономерности.

Для количественной оценки влияния диэлектрической проницаемости растворителя на скорость реакций между ионами используют уравнение Скетчарда (7), согласно которому должна наблюдаться линейная зависимость логарифма константы скорости от обратной диэлектрической проницаемости [1]

$$\frac{\partial \ln k}{\partial (1/D)} = -\frac{z_A z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 k_B T R^\ddagger}, \quad (7)$$

где k – константа скорости, D – диэлектрическая проницаемость растворителя, z_A и z_B – заряды реагирующих частиц, e – заряд электрона, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура, R^\ddagger – радиус активированного комплекса.

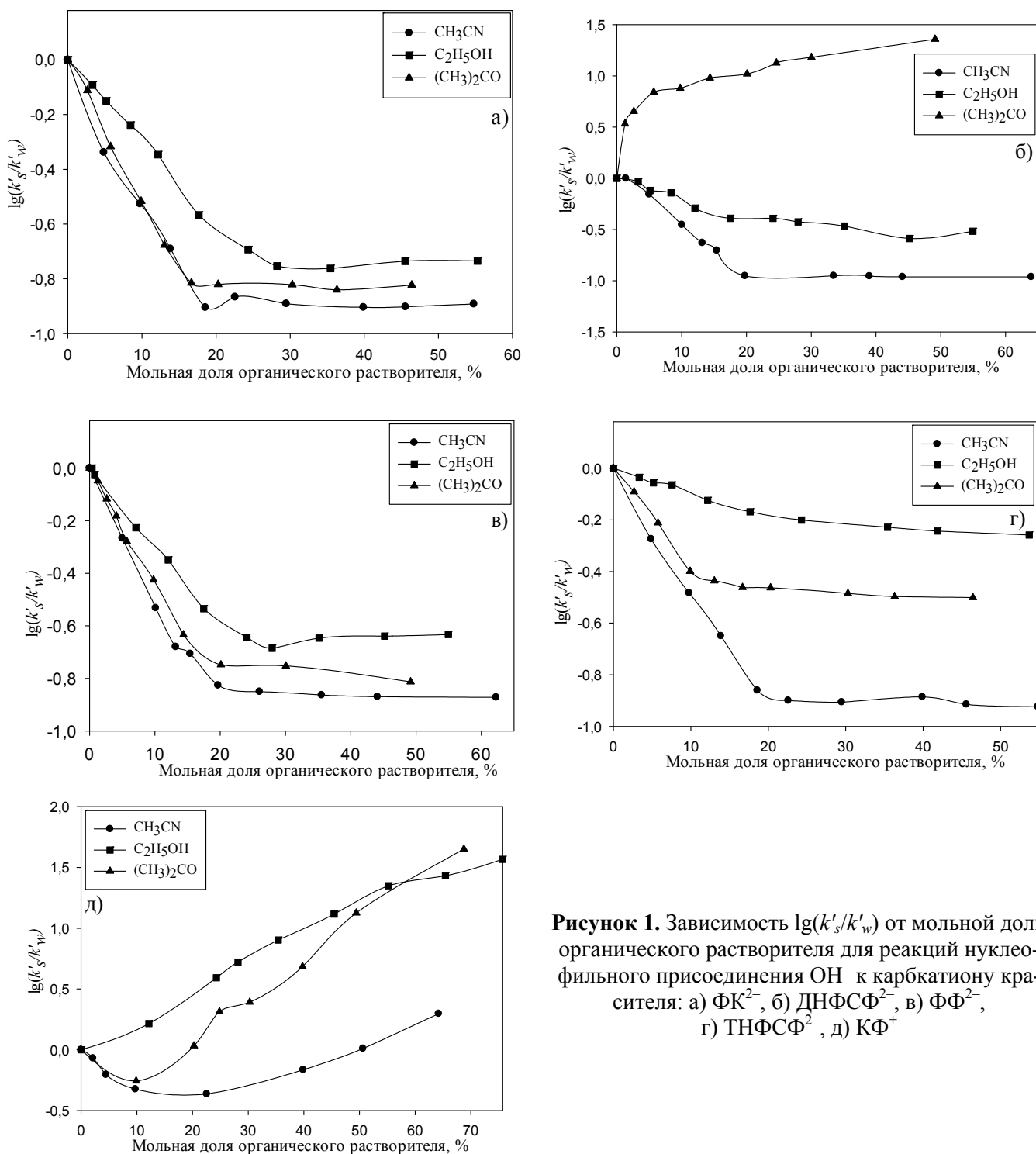


Рисунок 1. Зависимость $\lg(k'_s/k'_w)$ от мольной доли органического растворителя для реакций нуклеофильного присоединения OH^- к карбокатиону красителя: а) ФК^{2-} , б) ДНФСФ^{2-} , в) ФФ^{2-} , г) ТНФСФ^{2-} , д) КФ^+

Была проведена обработка полученных экспериментальных данных по уравнению (7). Значения диэлектрической проницаемости использованных смешанных водно-органических растворителей взяты из справочника [27]. На зависимостях $\lg k' - 1/D$ для анионных красителей при содержании органического компонента более ≈ 20 мольных % наблюдается отклонение от ли-

нейности с выходом на плато, и дальнейшего изменения константы скорости практически не происходит. При этом угловой коэффициент линейных участков этих зависимостей для каждого красителя в разных водно-органических системах отличается.

Для взаимодействия $K\Phi^+$ с OH^- в системе вода–этанол линейная зависимость $\lg k'$ от $1/D$ наблюдается во всей области составов смешанного растворителя, а для систем вода–ацетон и вода–ацетонитрил уравнение (7) не выполняется вообще.

В работе [26] анализ зависимостей скорости реакции $K\Phi$ от состава смешанных водно-органических растворителей, проведенный на основе уравнения Скотчарда, также показал, что для описания эффекта растворителя не достаточно учета только электростатических взаимодействий. Очевидно, что при описании влияния водно-органических растворителей на кинетику исследованных нами реакций этот подход также является недостаточным. Следовательно, необходим учёт специфической сольватации, а также возможности избирательной сольватации реагентов и активированного комплекса одним из компонентов смешанного растворителя.

Среди параметров, описывающих влияние растворителя на скорость реакций, учитывающих как специфическую, так и неспецифическую сольватацию, широкое применение получили спектроскопические эмпирические параметры полярности растворителей, такие как параметр полярности Райхардта и параметры Камлета–Тафта. Следует заметить, что эти параметры характеризуют не столько полярность объемной фазы раствора, а, скорее, полярность микроокружения спектральных зондов, использованных для их определения. Так как состав микроокружения может отличаться от состава объемной фазы, то значения параметров полярности обусловлены также и возможностью избирательной сольватации молекулы-зонда [1, 5–8, 28–32].

При описании влияния растворителя на скорость реакций с помощью $E_T(30)$, как правило, используют уравнение [33]

$$\lg k = \lg k_0 + cE_T(30), \quad (8)$$

где $E_T(30)$ – параметр полярности Райхардта; c – коэффициент, характеризующий вклад $E_T(30)$ в величину константы скорости.

Во многих случаях использование простого однопараметрического уравнения (8) оказывается достаточным для удовлетворительного описания влияния растворителя на различные процессы [1]. Это оказывается возможным, так как параметр $E_T(30)$ одновременно учитывает несколько составляющих общего взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Использование уравнения (8) даёт некоторую первоначальную оценку влияния растворителя на изучаемый процесс, поскольку не позволяет выделить отдельно вклад каждой составляющей процесса сольватации. Для более детального анализа эффектов растворителя лучше использовать мультипараметрические уравнения, включающие определенное число параметров, учитывающих раздельно специфические и неспецифические взаимодействия растворителя с растворенным веществом [30].

Камлет и Тафт в соответствии с принципом линейности свободных энергий, предложили рассчитывать константу скорости как сумму отдельных составляющих, описываемых эмпирическими параметрами растворителя

$$\lg k = \lg k_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta + h\delta_H^2, \quad (9)$$

где π^* – параметр, характеризующий полярность и поляризуемость растворителя, α – параметр, описывающий льюисову кислотность растворителя как акцептора электронной пары, β – параметр, учитывающий льюисову основность растворителя как донора электронной пары; δ – поправочный коэффициент, равный 0 для алифатических растворителей, 0.5 для алифатических растворителей, содержащих несколько атомов хлора, и 1 для ароматических растворителей; δ_H^2 – квадрат параметра растворимости Гильдебранда; s, d, a, b, h – коэффициенты, показывающие вклад соответствующего свойства.

В зависимости от типа исследуемого процесса и растворителя некоторые коэффициенты уравнения (9) могут быть равны нулю. Например, в большинстве случаев анализ экспериментальных данных по константам скорости даёт $h \approx 0$; это означает, что влиянием параметра δ_H^2 можно пренебречь [1, 32]. При использовании только алифатических растворителей коэффициент δ также равен нулю. Следовательно, для описания полученных экспериментальных данных уравнение (9) можно упростить к виду

$$\lg k = \lg k_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta. \quad (10)$$

Для описания влияния этанола, как растворителя, являющегося акцептором электронной пары, и не проявляющего способности быть её донором, необходимо учитывать параметры, характеризующие полярность и льюисову кислотность растворителя: π^* и α . В то же время, для ацетона и ацетонитрила, как растворителей – доноров электронной пары, необходим учёт параметров, характеризующих полярность и льюисову основность, то есть π^* и β . В подобных случаях уравнение (10) можно упростить до уравнения с одним, двумя или тремя параметрами [30].

Значения параметров полярности чистых растворителей и водно-органических смесей, необходимые для проведения анализа кинетических данных по уравнениям (8) и (10), были взяты из работ [34–37]. Значения параметров, соответствующие составам смешанных растворителей, использованным в эксперименте, найдены интерполяцией соответствующих зависимостей параметров от мольной доли органического растворителя в смеси.

Нуклеофильное присоединение ОН⁻ к анионным красителям

1. *Описание зависимости константы скорости псевдопервого порядка от состава смешанного растворителя с помощью параметра полярности Райхардта.* В таблице 1 приведены результаты применения уравнения (8) для описания экспериментальных данных по константам скорости взаимодействия анионных красителей с гидроксид ионом. В большинстве случаев между $\lg k'$ и параметром $E_T(30)$ наблюдается удовлетворительная корреляция, о чём свидетельствуют значения коэффициентов корреляции (R) и относительно небольшие стандартные отклонения полученных коэффициентов уравнения. Анализ данных таблицы 1 свидетельствует, что во всех случаях, за исключением взаимодействия ДНФСФ²⁻ в системе вода–ацетон, получено положительное значение коэффициента c , соответствующее замедлению реакции при уменьшении параметра Райхардта. Отрицательное значение коэффициента c в случае ДНФСФ²⁻ указывает на возрастание скорости реакции при снижении значения параметра $E_T(30)$.

2. *Описание эффектов растворителя на скорость реакции с помощью сольватохромных параметров Камлета – Тафта.* Сольватохромные параметры Камлета – Тафта применялись для описания экспериментальных зависимостей констант скорости от состава смешанного растворителя в корреляционном уравнении (10), включающем одну, две или три переменные. Для всех экспериментальных зависимостей уравнения, представляющие $\lg k'$ зависящим только от одного из параметров Камлета–Тафта, характеризуются коэффициентами корреляции ниже 0.90. Следовательно, для описания полученных зависимостей одного из этих параметров полярности растворителя не достаточно.

Таблица 1. Параметры уравнения (8) для зависимости константы скорости псевдопервого порядка реакций анионных красителей с гидроксид ионом от состава водно-органических смесей

Растворитель	Реакция	Коэффициенты уравнения (8)	R^2
Вода–ацетонитрил	ДНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -12.34(\pm 0.69) + 0.14(\pm 0.01) \cdot E_T(30)$	0.948
	ТНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -11.33(\pm 0.52) + 0.12(\pm 0.01) \cdot E_T(30)$	0.960
	ФК ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -9.87(\pm 0.47) + 0.12(\pm 0.01) \cdot E_T(30)$	0.963
	ФФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -10.37(\pm 0.57) + 0.11(\pm 0.01) \cdot E_T(30)$	0.946
Вода–этанол	ДНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -7.19(\pm 0.24) + 0.062(\pm 0.004) \cdot E_T(30)$	0.960
	ТНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -5.97(\pm 0.07) + 0.039(\pm 0.001) \cdot E_T(30)$	0.993
	ФК ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -8.10(\pm 0.40) + 0.091(\pm 0.007) \cdot E_T(30)$	0.951
	ФФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -8.11(\pm 0.41) + 0.080(\pm 0.007) \cdot E_T(30)$	0.950
Вода–ацетон	ДНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = 2.84(\pm 0.86) - 0.092(\pm 0.015) \cdot E_T(30)$	0.827
	ТНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -6.44(\pm 0.40) + 0.047(\pm 0.007) \cdot E_T(30)$	0.947
	ФК ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -7.71(\pm 0.53) + 0.084(\pm 0.009) \cdot E_T(30)$	0.910
	ФФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -8.25(\pm 0.37) + 0.083(\pm 0.006) \cdot E_T(30)$	0.954

В таблицах 2–4 представлены параметры уравнения (10), учитывающего два или три параметра растворителя. Сравнение коэффициентов корреляции двух- и трехпараметрических уравнений свидетельствует, что они имеют высокие коэффициенты корреляции (за исключением ряда случаев для реакции ДНФСФ²⁻), однако стандартные отклонения полученных коэффици-

ентов трехпараметрических уравнений в большинстве случаев превышают сами значения. Следовательно, для описания полученных зависимостей $\lg k'$ достаточно использовать двухпараметрическое уравнение.

Таблица 2. Параметры уравнения (10) для зависимости константы скорости псевдопервого порядка реакций анионных красителей с гидроксид ионом от состава водно-этанольной смеси

Реакция	Коэффициенты уравнения (10)	R^2
ДНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -6.23(\pm 0.19) + 0.33(\pm 0.15) \cdot \pi^* + 2.15(\pm 0.26) \cdot \alpha$	0.964
	$\lg k' = -3.04(\pm 0.55) + 0.26(\pm 0.32) \cdot \pi^* - 1.57(\pm 0.45) \cdot \beta$	0.828
	$\lg k' = -6.67(\pm 0.71) + 0.29(\pm 0.40) \cdot \beta + 2.75(\pm 0.48) \cdot \alpha$	0.963
	$\lg k' = -6.83(\pm 0.73) + 0.15(\pm 0.15) \cdot \pi^* + 0.403(\pm 0.41) \cdot \beta + 2.69(\pm 0.48) \cdot \alpha$	0.968
ТНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -9.28(\pm 0.05) + 0.11(\pm 0.04) \cdot \pi^* + 1.40(\pm 0.06) \cdot \alpha$	0.995
	$\lg k' = -3.26(\pm 0.31) + 0.15(\pm 0.18) \cdot \pi^* - 1.08(\pm 0.26) \cdot \beta$	0.897
	$\lg k' = -5.13(\pm 0.26) - 0.11(\pm 0.15) \cdot \beta + 1.43(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.989
	$\lg k' = -5.28(\pm 0.20) + 0.11(\pm 0.04) \cdot \pi^* - 0.003(\pm 0.12) \cdot \beta + 1.40(\pm 0.13) \cdot \alpha$	0.992
ФК ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -6.64(\pm 0.13) - 0.17(\pm 0.11) \cdot \pi^* + 3.82(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.990
	$\lg k' = -1.05(\pm 0.58) - 0.12(\pm 0.35) \cdot \pi^* - 3.00(\pm 0.46) \cdot \beta$	0.921
	$\lg k' = -5.61(\pm 0.47) - 0.58(\pm 0.26) \cdot \beta + 2.96(\pm 0.31) \cdot \alpha$	0.997
	$\lg k' = -5.36(\pm 0.28) - 0.24(\pm 0.06) \cdot \pi^* - 0.73(\pm 0.16) \cdot \beta + 3.06(\pm 0.19) \cdot \alpha$	0.999
ФФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -6.87(\pm 0.09) - 0.23(\pm 0.07) \cdot \pi^* + 3.50(\pm 0.11) \cdot \alpha$	0.994
	$\lg k' = -1.65(\pm 0.66) - 0.17(\pm 0.38) \cdot \pi^* - 2.91(\pm 0.56) \cdot \beta$	0.885
	$\lg k' = -6.55(\pm 0.53) - 0.18(\pm 0.31) \cdot \beta + 3.06(\pm 0.35) \cdot \alpha$	0.989
	$\lg k' = -6.23(\pm 0.26) - 2.64(\pm 0.05) \cdot \pi^* - 0.39(\pm 0.16) \cdot \beta + 3.14(\pm 0.17) \cdot \alpha$	0.997

Данные таблицы 2 показывают, что для системы вода–этанол зависимости лучше описываются уравнением, учитывающим параметры π^* и α . Для уравнений, содержащих параметры π^* и β , а также α и β наблюдаются высокие значения коэффициентов корреляции, но стандартные отклонения некоторых параметров в большинстве случаев превышают сами значения. В системах вода–ацетон и вода–ацетонитрил (таблицы 3 и 4) результаты расчетов для всех двухпараметрических уравнений – коэффициенты корреляции и стандартные отклонения коэффициентов регрессии – не позволяют выделить одно из уравнений, которое лучше других описывало бы экспериментальные данные.

Так как в уравнении (10) неспецифические и специфические взаимодействия между смешанным растворителем и реагентами и активированным комплексом рассматриваются раздельно, то это позволяет оценить вклады каждого параметра Камлета–Тафта в изменение константы скорости. Из уравнения (10) следует, что изменение константы скорости псевдопервого порядка при переходе от воды к данному смешанному растворителю определяется выражением

$$\lg \frac{k'_s}{k'_w} = s\Delta\pi^* + a\Delta\alpha + b\Delta\beta, \quad (11)$$

где $\Delta\pi = \pi_s^* - \pi_w^*$, $\Delta\alpha = \alpha_s - \alpha_w$, $\Delta\beta = \beta_s - \beta_w$; нижний индекс w указывает на значение в воде, индекс s указывает на смешанный водно-органический растворитель.

Величины произведений $s\Delta\pi^*$, $a\Delta\alpha$, $b\Delta\beta$ в уравнении (11) соответствуют вкладам каждого из параметров полярности растворителя в изменение константы скорости.

В таблице 5 приведены соответствующие вклады каждого из параметров Камлета–Тафта в изменение константы скорости псевдопервого порядка реакции анионных красителей с ОН⁻, полученные на основе двухпараметрических уравнений при переходе от воды к системам с максимальным содержанием органического компонента, использованным в экспериментальной работе. Данные таблицы показывают, что в системе вода–этанол и вода–ацетонитрил вклад параметра α больше, чем π^* и β . В системе вода–ацетон вклад параметра β всегда больше, чем π^* и α . Значения вкладов параметров, оцененных по уравнению (11), показывают, что специфическая сольватация вносит основной вклад в изменение скорости исследуемых реакций анионных красителей в зависимости от состава смешанного растворителя. Анализ полученных вкла-

дов для систем вода–этанол и вода–ацетонитрил показывает, что значение $a\Delta\alpha$ всегда отрицательно. Это свидетельствует, что скорость реакций снижается с уменьшением способности растворителя выступать в качестве акцептора электронных пар. Для системы вода–ацетон наблюдается отрицательное значение $b\Delta\beta$ во всех случаях кроме реакции ДНФСФ²⁻. Знак «←» в данном случае указывает, что скорость реакций снижается при увеличении способности растворителя выступать в качестве донора электронных пар, положительное значение в случае ДНФСФ²⁻ указывает на увеличение скорости.

Таблица 3. Параметры уравнения (10) для зависимости константы скорости псевдопервого порядка реакций анионных красителей с гидроксид ионом от состава смеси вода–ацетон

Реакция	Коэффициенты уравнения (10)	R^2
ДНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -1.84(\pm 1.20) + 3.23(\pm 2.27) \cdot \pi^* - 3.99(\pm 1.25) \cdot \alpha$	0.857
	$\lg k' = -3.13(\pm 1.54) - 1.31(\pm 1.01) \cdot \pi^* + 3.32(\pm 1.04) \cdot \beta$	0.847
	$\lg k' = -2.77(\pm 1.82) + 2.37(\pm 1.66) \cdot \beta - 1.15(\pm 0.89) \cdot \alpha$	0.847
	$\lg k' = -27.65(\pm 48.69) - 7.79(\pm 171.65) \cdot \pi + 66.52(\pm 125.44) \cdot \beta + 75.93(\pm 150.71) \cdot \alpha$	0.854
ТНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -3.40(\pm 0.18) - 3.11(\pm 0.40) \cdot \pi^* + 2.88(\pm 0.25) \cdot \alpha$	0.972
	$\lg k' = -2.55(\pm 0.26) + 0.21(\pm 0.16) \cdot \pi^* - 2.34(\pm 0.22) \cdot \beta$	0.972
	$\lg k' = -2.61(\pm 0.30) - 2.18(\pm 0.30) \cdot \beta + 0.19(\pm 0.13) \cdot \alpha$	0.967
	$\lg k' = -4.64(\pm 1.48) - 7.88(\pm 5.68) \cdot \pi^* + 3.38(\pm 4.03) \cdot \beta + 7.01(\pm 4.92) \cdot \alpha$	0.964
ФК ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -2.59(\pm 0.23) - 4.84(\pm 0.46) \cdot \pi^* + 4.70(\pm 0.27) \cdot \alpha$	0.993
	$\lg k' = -1.00(\pm 0.33) + 0.46(\pm 0.21) \cdot \pi^* - 3.93(\pm 0.24) \cdot \beta$	0.991
	$\lg k' = -1.15(\pm 0.39) - 3.59(\pm 0.36) \cdot \beta + 0.41(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.992
	$\lg k' = -16.06(\pm 6.20) - 49.70(\pm 20.65) \cdot \pi^* + 33.35(\pm 15.30) \cdot \beta + 45.50(\pm 18.30) \cdot \alpha$	0.995
ФФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -3.71(\pm 0.23) - 3.64(\pm 0.45) \cdot \pi^* + 3.97(\pm 0.25) \cdot \alpha$	0.989
	$\lg k' = -2.43(\pm 0.31) + 0.98(\pm 0.20) \cdot \pi^* - 3.30(\pm 0.22) \cdot \beta$	0.991
	$\lg k' = -2.69(\pm 0.37) - 2.65(\pm 0.34) \cdot \beta + 0.78(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.986
	$\lg k' = -22.90(\pm 4.85) - 71.42(\pm 17.11) \cdot \pi^* + 49.52(\pm 12.50) \cdot \beta + 63.47(\pm 15.01) \cdot \alpha$	0.998

Таблица 4. Параметры уравнения (10) для зависимости константы скорости псевдопервого порядка реакций анионных красителей с гидроксид ионом от состава смеси вода–ацетонитрил

Реакция	Коэффициенты уравнения (10)	R^2
ДНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -7.03(\pm 0.41) - 2.51(\pm 1.73) \cdot \pi^* + 5.60(\pm 1.74) \cdot \alpha$	0.894
	$\lg k' = -3.27(\pm 0.63) + 2.32(\pm 0.27) \cdot \pi^* - 5.10(\pm 0.83) \cdot \beta$	0.978
	$\lg k' = -4.53(\pm 0.93) - 3.33(\pm 1.14) \cdot \beta + 2.54(\pm 0.38) \cdot \alpha$	0.938
	$\lg k' = -0.09(\pm 1.43) + 7.52(\pm 2.21) \cdot \pi^* - 9.34(\pm 1.91) \cdot \beta - 5.89(\pm 2.49) \cdot \alpha$	0.968
ТНФСФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -6.77(\pm 0.26) - 2.44(\pm 0.90) \cdot \pi^* + 5.18(\pm 0.86) \cdot \alpha$	0.952
	$\lg k' = -3.53(\pm 0.40) + 1.94(\pm 0.21) \cdot \pi^* - 4.18(\pm 0.48) \cdot \beta$	0.945
	$\lg k' = -4.80(\pm 0.62) - 2.51(\pm 0.67) \cdot \beta + 2.23(\pm 0.28) \cdot \alpha$	0.967
	$\lg k' = 0.84(\pm 1.83) + 8.23(\pm 2.62) \cdot \pi^* - 9.80(\pm 2.32) \cdot \beta - 7.35(\pm 3.05) \cdot \alpha$	0.988
ФК ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -5.55(\pm 0.20) - 2.74(\pm 0.67) \cdot \pi^* + 5.26(\pm 0.65) \cdot \alpha$	0.971
	$\lg k' = -2.27(\pm 0.23) + 1.72(\pm 0.12) \cdot \pi^* - 4.21(\pm 0.27) \cdot \beta$	0.991
	$\lg k' = -3.41(\pm 0.39) - 2.72(\pm 0.43) \cdot \beta + 1.99(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.982
	$\lg k' = 0.89(\pm 0.62) + 6.28(\pm 0.88) \cdot \pi^* - 8.27(\pm 0.79) \cdot \beta - 5.32(\pm 1.03) \cdot \alpha$	0.998
ФФ ²⁻ +ОН ⁻	$\lg k' = -5.86(\pm 0.28) - 2.78(\pm 0.95) \cdot \pi^* + 5.10(\pm 0.90) \cdot \alpha$	0.933
	$\lg k' = -2.80(\pm 0.31) + 1.65(\pm 0.16) \cdot \pi^* - 4.23(\pm 0.36) \cdot \beta$	0.982
	$\lg k' = -3.75(\pm 0.51) - 2.91(\pm 0.56) \cdot \beta + 1.82(\pm 0.24) \cdot \alpha$	0.971
	$\lg k' = -0.56(\pm 0.79) + 5.18(\pm 1.21) \cdot \pi^* - 7.23(\pm 1.05) \cdot \beta - 4.01(\pm 1.37) \cdot \alpha$	0.992

Сравнение числовых значений эмпирических параметров полярности [34–37], учитывающих специфическую сольватацию, показывает, что наибольшее изменение полярности растворителя происходит в системах, содержащих от 0 до ≈ 20 мольных % органического компонента, а дальнейшее увеличение его содержания незначительно изменяет величины этих параметров.

Вероятно, это и обуславливает наличие изломов на экспериментальных зависимостях констант скорости от состава смешанного растворителя при содержании неводного компонента около 20 мольных %, так как дальнейшее его увеличение практически не изменяет полярность микроокружения ионов красителя.

Нуклеофильное присоединение OH⁻ к катионному красителю КФ

Описание влияния растворителя на скорость присоединения гидроксид иона к катионному красителю (КФ⁺) также было проведено на основании уравнений (8) и (10). Результаты расчетов приведены в таблице 6. Данные таблицы показывают, что однопараметрические уравнения, учитывающие только параметр полярности Райхардта или любой из параметров Камлета–Тафта, неудовлетворительно ($R < 0.90$) описывают наблюдаемые зависимости константы скорости от состава растворителя.

Таблица 5. Вклады параметров Камлета–Тафта в изменение константы скорости псевдопервого порядка реакции анионных красителей с OH⁻

Анион красителя	$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+a\Delta\alpha$		$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+b\Delta\beta$		$\lg(k'_s/k'_w)=a\Delta\alpha+b\Delta\beta$	
	$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$s\Delta\pi$	$b\Delta\beta$	$a\Delta\alpha$	$b\Delta\beta$
Вода–этанол						
ДНФСФ ²⁻	-0.040	-0.49	-0.090	-0.29	-0.60	0.054
ТНФСФ ²⁻	-0.036	-0.30	-0.051	-0.20	-0.31	-0.020
ФК ²⁻	0.057	-0.83	0.039	-0.55	-0.64	-0.11
ФФ ²⁻	0.080	-0.75	0.061	-0.55	-0.65	-0.034
Вода–ацетон						
ДНФСФ ²⁻	-0.83	1.78	0.34	0.61	0.51	0.43
ТНФСФ ²⁻	0.81	-1.28	-0.060	-0.41	-0.090	-0.38
ФК ²⁻	1.18	-2.04	-0.11	-0.74	-0.18	-0.67
ФФ ²⁻	0.94	-1.77	-0.23	-0.60	-0.35	-0.48
Вода–ацетонитрил						
ДНФСФ ²⁻	0.70	-1.88	-0.66	-0.46	-0.86	-0.30
ТНФСФ ²⁻	0.60	-1.68	-0.51	-0.53	-0.75	-0.32
ФК ²⁻	0.70	-1.70	-0.43	-0.52	-0.63	-0.34
ФФ ²⁻	0.77	-1.80	-0.44	-0.52	-0.63	-0.36

Таблица 6. Параметры уравнения (8) и (10) для зависимости константы скорости псевдопервого порядка реакции присоединения гидроксид иона к катиону КФ⁺ от состава водно-органических смесей

Растворитель	Коэффициенты уравнений (8) и (10)	R^2
Вода–этанол	$\lg k' = 6.60(\pm 1.17) - 0.16(\pm 0.02) \cdot E_T(30)$	0.892
	$\lg k' = 2.36(\pm 0.14) - 2.10(\pm 0.07) \cdot \pi^* - 2.70(\pm 0.18) \cdot \alpha$	0.998
	$\lg k' = -1.52(\pm 0.51) - 2.24(\pm 0.24) \cdot \pi^* + 2.13(\pm 0.54) \cdot \beta$	0.979
	$\lg k' = 2.24(\pm 6.17) + 1.04(\pm 3.75) \cdot \beta - 5.14(\pm 3.98) \cdot \alpha$	0.739
	$\lg k' = 2.43(\pm 0.58) - 2.10(\pm 0.08) \cdot \pi^* - 0.05(\pm 0.36) \cdot \beta - 2.74(\pm 0.38) \cdot \alpha$	0.998
Вода–ацетон	$\lg k' = 4.30(\pm 2.28) - 0.12(\pm 0.04) \cdot E_T(30)$	0.607
	$\lg k' = 4.34(\pm 0.65) - 10.30(\pm 1.49) \cdot \pi^* + 3.18(\pm 0.95) \cdot \alpha$	0.978
	$\lg k' = 4.92(\pm 0.55) - 6.29(\pm 0.33) \cdot \pi^* - 2.56(\pm 0.52) \cdot \beta$	0.988
	$\lg k' = 5.26(\pm 0.65) - 5.89(\pm 0.72) \cdot \beta - 4.82(\pm 0.29) \cdot \alpha$	0.984
	$\lg k' = 5.05(\pm 0.62) - 4.31(\pm 3.22) \cdot \pi^* - 3.63(\pm 1.82) \cdot \beta - 1.53(\pm 2.47) \cdot \alpha$	0.989
Вода–ацетонитрил	$\lg k' = -3.03(\pm 1.76) - 0.0039(\pm 0.0301) \cdot E_T(30)$	0.003
	$\lg k' = -2.19(\pm 0.56) - 4.64(\pm 2.24) \cdot \pi^* + 3.54(\pm 2.20) \cdot \alpha$	0.489
	$\lg k' = 0.56(\pm 1.11) - 1.72(\pm 0.52) \cdot \pi^* - 3.69(\pm 1.27) \cdot \beta$	0.711
	$\lg k' = 1.80(\pm 1.17) - 5.31(\pm 1.33) \cdot \beta - 2.01(\pm 0.48) \cdot \alpha$	0.791
	$\lg k' = 7.29(\pm 0.59) + 9.70(\pm 0.94) \cdot \pi^* - 13.03(\pm 0.80) \cdot \beta - 12.68(\pm 1.04) \cdot \alpha$	0.992

Экспериментальные зависимости $\lg k'$ от состава водно-этанольной системы хорошо описываются двухпараметрическим уравнением, учитывающим параметры π^* и α . В смешанных растворителях, содержащих ацетон, полученные зависимости констант скорости псевдопервого порядка удовлетворительно описываются уравнениями, учитывающими два параметра полярности растворителя в различных их сочетаниях. Анализируя значения коэффициентов корреляции уравнений (8) и (10), полученных для системы вода-ацетонитрил, можно утверждать, что в этом случае для описания экспериментальной зависимости $\lg k'$ необходим учет всех трех параметров Камлета-Тафта. Значения вкладов параметров полярности в изменение константы скорости реакции КФ, рассчитанные по уравнению (11), приведены в таблице 7. Анализ величин $s\Delta\pi^*$, $a\Delta\alpha$ и $b\Delta\beta$ (таблица 7) показывает, что в системе вода-ацетонитрил изменение константы скорости так же, как и в случае анионных красителей, обусловлено влиянием специфической сольватации. Однако, для систем вода-этанол и вода-ацетон величина $s\Delta\pi^*$ имеет наибольшее значение, что показывает преобладание вклада неспецифической сольватации.

Таблица 7. Вклады параметров Камлета-Тафта в изменение константы скорости псевдопервого порядка реакции катионного красителя КФ⁺ с ОН⁻

Вода-этанол		Вода-ацетон						Вода-ацетонитрил		
$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+a\Delta\alpha$		$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+a\Delta\alpha$		$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+b\Delta\beta$		$\lg(k'_s/k'_w)=a\Delta\alpha+b\Delta\beta$		$\lg(k'_s/k'_w)=s\Delta\pi+a\Delta\alpha+b\Delta\beta$		
$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$s\Delta\pi$	$b\Delta\beta$	$a\Delta\alpha$	$b\Delta\beta$	$s\Delta\pi$	$a\Delta\alpha$	$b\Delta\beta$
0.90	0.63	3.37	-1.79	2.06	-0.41	2.71	-0.95	-2.69	-1.58	4.56

Влияние полярности среды на константу скорости является одним из основных факторов, обуславливающих мицеллярные эффекты в кинетике реакций нуклеофильного присоединения гидроксид иона к ионам трифенилметановых красителей, наблюдаемые при связывании ионов трифенилметановых красителей мицеллами [11, 12]. Полученные в работе результаты можно использовать для объяснения влияния среды в кинетическом мицеллярном эффекте. Тогда можно утверждать, что он обусловлен не только диэлектрической проницаемостью в месте локализации иона красителя, но и возможностью специфических взаимодействий.

Выводы

Проведенный корреляционный анализ показал, что использование сольватохромных параметров полярности растворителей позволяет удовлетворительно описывать экспериментальные данные по зависимости констант скорости реакций трифенилметановых красителей с гидроксид ионом от состава смешанного растворителя.

Анализ результатов расчетов, проведенных с использованием параметров полярности Камлета-Тафта, свидетельствует, что в большинстве изученных систем специфическая сольватация вносит основной вклад в изменение констант скорости в зависимости от состава растворителя.

Так как сольватохромные параметры полярности растворителя учитывают как специфическую, так и избирательную сольватацию, то полученная корреляция показывает, что изменение константы скорости, происходящее при изменении состава водно-органического растворителя, обусловлено изменением полярности микроокружения реагентов и активированного комплекса.

Литература

1. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
2. Amis E. S., La Mer V. K. // J. Am. Chem. Soc. 1939. Vol.61, No.4. P.905-913.
3. Amis E. S., Price J. B. // J. Phys. Chem. 1943. Vol.47, No.4. P.338-348.
4. Quinlan J. E., Amis E. S. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol.71, No.16. P.4187-4191.
5. Katiyar S. S. // Trans. Faraday Soc. 1970. Vol.66. P.2305-2312.
6. Fathalla M. F. // J. Solut. Chem. 2011. Vol.40, No.7. P.1258-1270.
7. Ghosh K. K., Patle S. K. // Indian J. Chem. 2002. Vol.41A. P.758-762.

8. Bhuvaneshwari D. S., Elango K. P. // *International J. Chem. Kinetics*. 2007. Vol.39, No.12. P.657–663.
9. Katritzky A. R., Fara D. C., Yang H., Tamm K. // *Chem. Rev.* 2004. Vol.104, No.1. P.175-198.
10. Marcus Y. // *Chem. Soc. Rev.* 1993. Vol.22, No.6. P.409–416.
11. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. *Успехи химии*. 1973. Т.42, Вып.10. С.1729–1756.
12. Buurma N. J. *Kinetic medium effects on organic reactions in aqueous colloidal solutions*. // *Adv. Phys. Org. Chem. Academic Press*, 2009. Vol.43. P.1–37.
13. Mchedlov-Petrosyan N. O., Roshchyna K. V., Shekhovtsov S. V., Eltsov S. V., Zozulia O. S., Omelchenko I. V., Shishkin O. V. // *Color. Technol.* 2015. Vol.131. P.1–9.
14. Armarego W. L. F., Christina C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*, 7 th ed. Elsevier, 2013. 1002 p.
15. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol.81, No.17. P.4540–4542.
16. Рощина Е. В., Ельцов С. В., Мчедлов-Петросян Н. О. // *Укр. Хим. Журн.* 2013. Т.79, № 9. С.25–30.
17. Samiey B., Dalvand Z. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. Vol.46, No.1. P.60–70.
18. Samiey B., Dalvand Z. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. Vol.46, No.11. P.651–661.
19. Roshchyna K. V., Eltsov S. V., Laguta A. N., Mchedlov-Petrosyan N. O. // *J. Molecular Liquids*. 2015. Vol.201. P.77–82.
20. Chen D. T. Y., Laidler K. J. // *Can. J. Chem.* 1959. Vol.37, No.3. P.599–642.
21. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A*. 2011. Vol.115, No.22. P.5560–5567.
22. Лагута А. Н., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету*. 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.127–135.
23. Лагута А. Н., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету*. 2014. №1136. Хімія. Вип. 24 (47). С.19–30.
24. Panichajakul C. C., Woolley E. M. // *Anal. Chem.* 1975. Vol. 47, No.11. P.1861–1863.
25. Gutbezahl B. B., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. Vol.75, No.3. P.565–574.
26. Mandal U., Sen S., Das K., Kundu K.K. // *Can. J. Chem.* 1986. Vol.64, No.2. P.300–307.
27. Афанасьев В. Н., Ефремова Л. С., Волкова Т. В. *Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть I. Иваново, 1988. 216 с.*
28. Marcus Y. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1994. Vol.5. P.1015–1021.
29. Marcus Y. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1994. Vol.8. P.1571–1758.
30. Reichardt C. // *Chem. Rev.* 1994. Vol.94, No.8. P.2319–2358.
31. Ghosh K. K., Satnami M. L., Sinha D., Vaidya J. // *J. Molecular Liquids*. 2005. Vol.116. P.55–60.
32. Kamlet M. J., Abboud J. L. M., Abraham M. H., Taft R. W. // *J. Org. Chem.* 1983. Vol.48, No.17. P. 2877–2887.
33. Reichardt C. // *Pure Appl. Chem.* 1982. Vol.54, No.10. P.1867–1884.
34. Park J. H., Jang M. D., Kim D. S., Carr P. W. // *J. Chromatogr.* 1990. Vol.513. P.107–116.
35. Schneider H., Badrieh Y., Migron Y., Marcus Y. // *Z. Phys. Chem.* 1992. Bd.177. S.143–156.
36. Marcus Y., Migron Y. // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol.95, No.1. P.400–406.
37. Krygowski T. M., Wrona P. K., Zielkowska U., Reichardt C. // *Tetrahedron*. 1985. Vol.41, No.20. P.4519–4527.

References

1. Reichardt C., Welton T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. 4th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
2. Amis E. S., La Mer V. K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1939. Vol.61, No.4. P.905–913.
3. Amis E. S., Price J. B. // *J. Phys. Chem.* 1943. Vol.47, No.4. P.338–348.
4. Quinlan J. E., Amis E. S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol.71, No.16. P.4187–4191.
5. Katiyar S. S. // *Trans. Faraday Soc.* 1970. Vol.66. P.2305–2312.
6. Fathalla M. F. // *J. Solut. Chem.* 2011. Vol.40, No.7. P.1258–1270.
7. Ghosh K. K., Patle S. K. // *Indian J. Chem.* 2002. Vol.41A. P.758–762.
8. Bhuvaneshwari D. S., Elango K. P. // *International J. Chem. Kinetics*. 2007. Vol.39. No.12. P.657–663.

9. Katritzky A. R., Fara D. C., Yang H., Tamm K. // Chem. Rev. 2004. Vol.104, No.1. P.175-198.
10. Marcus Y. // Chem. Soc. Rev. 1993. Vol.22, No.6. P.409-416.
11. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskiy A. K. // Uspehi khimii. 1973. Vol.52, No.10. P.1729-1756. [in Russian]
12. Buurma N. J. Kinetic medium effects on organic reactions in aqueous colloidal solutions. //Adv. Phys. Org. Chem. Academic Press, 2009. Vol.43. P.1-37.
13. Mchedlov-Petrosyan N. O., Roshchyna K. V., Shekhovtsov S. V., Eltsov S. V., Zozulia O. S., Omelchenko I. V., Shishkin O. V. // Color. Technol. 2015. Vol.131. P.1-9.
14. Armarego W. L. F., Christina C. L. L. Purification of laboratory chemicals, 7 th ed. Elsevier, 2013.1002 p.
15. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol.81, No.17. P.4540-4542.
16. Roshchina E.V., Eltsov S.V., Mchedlov-Petrosyan N. O. // Ukrain. Chem. J. 2013. Vol.79, № 9. С.25-30. (In Russian)
17. Samiey B., Dalvand Z. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. Vol.46, No.1. P.60-70.
18. Samiey B., Dalvand Z. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. Vol.46, No.11. P.651-661.
19. Roshchyna K. V., Eltsov S. V., Laguta A. N., Mchedlov-Petrosyan N. O. // J. Molecular Liquids. 2015. Vol.201. P.77-82.
20. Chen D. T. Y., Laidler K. J. // Can. J. Chem. 1959. Vol.37, No.3. P.599-642.
21. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // J. Phys. Chem A. 2011. Vol.115, No.22. P.5560-5567.
22. Laguta A. N., Eltsov S. V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. №1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P.127-135. (In Russian)
23. Laguta A. N., Eltsov S. V. // Visn. Hark. nac. univ. 2014. №1136. Ser. Him. Issue 24 (47). P.19-30. (In Russian).
24. Panichajakul C. C., Woolley E. M. // Anal. Chem. 1975. Vol. 47, No.11. P.1861-1863.
25. Gutbezahl B. B., Grunwald E. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol.75, No.3. P.565-574.
26. Mandal U., Sen S., Das K., Kundu K.K. // Can. J. Chem. 1986. Vol.64, No.2. P.300-307.
27. Afanasyev V. N. Efremova L. S., Volkova T. V. Physico-chemical properties of the binary solvent. Aqueous-based systems. Part I. Ivanovo, 1988. 216 p. (In Russian).
28. Marcus Y. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1994. Vol.5. P.1015-1021.
29. Marcus Y. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1994. Vol.8. P.1571-1758.
30. Reichardt C. // Chem. Rev. 1994. Vol.94, No.8. P.2319-2358.
31. Ghosh K. K., Satnami M. L., Sinha D., Vaidya J. // J. Molecular Liquids. 2005. Vol.116. P.55-60.
32. Kamlet M. J., Abboud J. L. M., Abraham M. H., Taft R. W. // J. Org. Chem. 1983. Vol.48, No.17. P. 2877-2887.
33. Reichardt C. // Pure Appl. Chem. 1982. Vol.54, No.10. P.1867-1884.
34. Park J. H., Jang M. D., Kim D. S., Carr P. W. // J. Chromatogr. 1990. Vol.513. P.107-116.
35. Schneider H., Badrieh Y., Migron Y., Marcus Y. // Z. Phys. Chem. 1992. Bd.177. S.143-156.
36. Marcus Y., Migron Y. // J. Phys. Chem. 1991. Vol.95, No.1. P.400-406.
37. Krygowski T. M., Wrona P. K., Zielkowska U., Reichardt C. // Tetrahedron. 1985. Vol.41, No.20. P.4519-4527.

Поступила до редакції 11 лютого 2016 р.

А. М. Лагута, С. В. Ельцов. Вплив розчинника на кінетику нуклеофільного приєднання гідроксид іона до трифенілметанових барвників.

Спектрофотометричним методом визначено константи швидкості реакцій нуклеофільного приєднання гідроксид іона до іонів деяких трифенілметанових барвників: динітрофенолсульфоталеїну, тетранітрофенолсульфоталеїну, фенолфалеїну, фуксину кислого та кристалічного фіолетового у змішаних водно-органічних розчинниках, що містять етанол, ацетон або ацетонітрил. Визначено, що ефекти розчинника на швидкість досліджених реакцій в цілому узгоджуються з правилом Х'юза-Інгольда. Кількісна оцінка отриманих залежностей швидкості реакції була проведена за рівнянням Скетчарда, що враховує тільки діелектричну проникність розчинника, а також на основі принципу лінійності вільних енергій сольватації (ЛВЕС) з

урахуванням сольватохромних параметрів полярності розчинника Райхардта або Камлета–Тафта. Результати розрахунків свідчать, що для опису впливу складу змішаного розчинника на швидкість реакції однієї лише діелектричної проникності, як характеристики полярності розчинника, що враховує тільки неспецифічну сольватацію, недостатньо. Встановлено, що отримані залежності констант швидкості задовільно описуються кореляційними рівняннями, побудованими за принципом ЛВЕС. Аналіз коефіцієнтів цих рівнянь показав, що вплив складу змішаного розчинника на швидкість реакцій в основному визначається внеском специфічної сольватації.

Ключові слова: трифенілметановий барвник, константа швидкості, водно-органічний розчинник, сольватація, правило Х'юза–Інгольда, параметр Райхардта, параметри Камлета–Тафта.

A. N. Laguta, S. V. Eltsov. Solvent effect on the kinetics of nucleophilic addition of hydroxide ion to triphenylmethane dyes.

Spectrophotometric method has been used for the determination of the rate constants of reactions of nucleophilic addition of hydroxide ion to ions of certain triphenylmethane dyes: dinitrophenolsulfophthalein, tetranitrophenolsulfophthalein, phenolphthalein, acid fuchsin and crystal violet in a mixed aqueous–organic solvents containing ethanol, acetone or acetonitrile. It has been determined that the solvent effects on the rate of the reactions are generally consistent with the Hughes–Ingold rule. Quantitative treatment of the rate constants dependence was carried out by Scatchard equation that takes into account only the influence of the dielectric constant of the solvent, as well as the principle of the linear solvation energy relationships (LSER), taking into account Reichardt or Kamlet–Taft solvatochromic parameters of solvent polarity. Results of calculations show that the using of the solvent dielectric constant (DC) only is not sufficient for the describing of the kinetic effect of the mixed solvent composition. This is observed because DC takes into account only nonspecific solvation. It has been found that the dependences of the rate constants are satisfactorily described by the correlation equations based on the LSES principle. An analysis of the coefficients of these equations shows that the influence of the mixed solvent composition on the reaction rate is mainly determined by the contribution of the specific solvation.

Keywords: triphenylmethane dye, rate constant, aqueous–organic solvent, solvation, Hughes–Ingold rule, Reichardt parameter, Kamlet–Taft parameters.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016

УДК 544.182.5

L₁-РЕГУЛЯРИЗАЦИЯ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ. n-ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ С УЧЕТОМ ДВУКРАТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ**М. И. Бердник, В. В. Иванов**

Обсуждается возможность использования L₁-регуляризации в описании структуры волновой функции многоэлектронной системы. На примере анализа конфигурационного состава полуэмпирической теории связанных кластеров включающей двукратные возбуждения (CCD) и теории возмущений Меллера-Плессет второго порядка (MP2) показана возможность ранжирования списка электронно-возбужденных конфигураций. Это дает возможность получения последовательного набора приближений к точному решению заданной теории. Продемонстрирована качественная схожесть получаемых регуляризованных решений для вышеуказанных теорий.

Ключевые слова: теория связанных кластеров, теория возмущений Меллера-Плессет, L₁-регуляризация, т-спраженные системы.

Введение

Использование регуляризирующего параметра является распространенным приемом статистики при решении некорректных (*ill-posed*) задач, которые характеризуются наличием плохо обусловленных или даже вырожденных матриц. Так, в методе наименьших квадратов (*Least Squares*, **LS**), регуляризация по Тихонову (в англоязычной литературе *ridge*-регрессия) заключается в добавлении к минимизируемой функции штрафной добавки [1,2]:

$$\beta_{ridge} = \arg \min_{\beta} \left\{ \|Y - X\beta\|_2^2 + \lambda \|\beta\|_2^2 \right\}. \quad (1)$$

Здесь β – искомые **LS** коэффициенты регрессии, X – матрица предикторов, а Y – вектор содержащий аппроксимируемые величины. Штрафная функция в методе Тихонова выбирается в виде квадрата евклидовой нормы (**L**₂):

$$\|\beta\|_2^2 = \beta^+ \beta = \sum_i \beta_i^2. \quad (2)$$

Параметр $\lambda \geq 0$ в (1) регулирует «силу» штрафной функции. В литературе имеется множество примеров использования (1) в самых разных научно-технических задачах (см. например [3,4]). Достаточно малая величина λ позволяет получить численно устойчивые решения задачи **LS**, однако не приводит к упрощению системы предикторов.

Лишь сравнительно недавно было обнаружено, [5], что использование в качестве штрафной функции **L**₁ нормы β (модуль) приводит к сокращению предикторного набора. **LS** вариант этого метода получил название **LASSO** (*Least Absolute Selection and Shrinkage Operator*) [5,6]:

$$\beta_{LASSO} = \arg \min_{\beta} \left\{ \|Y - X\beta\|_2^2 + \lambda \|\beta\|_1 \right\}, \quad (3)$$

$$\|\beta\|_1 = \sum_i |\beta_i|, \quad \lambda \geq 0. \quad (4)$$

Альтернативная форма задачи (3) соответствует минимизации нормы $\|Y - X\beta\|_2^2$ с учетом ограничения $\sum_i |\beta_i| \leq \tau$. Здесь величина τ – наперед заданное пороговое значение **L**₁–нормы.

Следует отметить, что несмотря на формальную схожесть (1) и (3) алгоритмическая сложность решения этих задач существенно различается. Так, нахождение β_{ridge} в терминах X , Y и λ ведет к хорошо известному простому матричному выражению. Но расчет (3), с учетом формы представления модуля в $\|\beta\|_1$, приводит к итерационной процедуре для β , которая может быть реализована в виде градиентного метода, или в виде процедуры типа самосогласования. Некоторые реализации метода **LASSO** в задаче построения регрессионных моделей биоактивности были рассмотрены нами. Вместе с тем, сравнительный детальный анализ различных способов нахождения β_{LASSO} все еще не сделан (смотри, однако, Интернет ресурс [7]).

L_1 -регуляризация, по нашему мнению, может оказаться полезной и для квантовой химии. Видится, по меньшей мере, два прикладных аспекта:

1) L_1 -решения позволяют представить волновую функцию в компактном виде. Это дает возможность интерпретировать громоздкий набор электронно-возбужденных конфигураций включающий сотни тысяч (а часто и более) членов.

2) L_1 -решения, полученные в рамках некоего приближенного метода, позволят сортировать компоненты волновой функции по их «значимости» и сформировать требуемый набор функций. Например, в случае многоконfigurационного приближения, появляется возможность формирования списка электронно-возбужденных конфигураций требуемого размера. Далее, этот набор конфигураций можно будет использовать в точных методах (CASSCF и мультиреференсные теории). На сегодняшний день в этих методах практикуется предварительный «ручной» отбор активных конфигураций.

В настоящей работе предпринята первая попытка применения L_1 -регуляризации к квантово-химической задаче (см. однако [8]). Этот подход удобно было реализовать в рамках достаточно простой низко-уровневой теории. Для этих целей подходит метод Меллера-Плессет (MP2), или, что заметно сложнее, низший уровень теории связанных кластеров с учетом лишь двукратных возбуждений (*Coupled Cluster Doubles, CCD*). В настоящей статье описаны тестовые расчеты L_1 -регуляризованных решений уравнений CCD (L_1 -CCD) и метода MP2 (L_1 -MP2, как частный случай L_1 -CCD расчета). Метод L_1 -CCD реализован нами в π -электронном (гамильтониан Попла-Паризера-Парра, PPP) варианте, что дает возможность тестировать его при расчете структурно-различных молекул. Основная цель работы – анализ вкладов двукратно-возбужденных конфигураций в зависимости от параметра регуляризации, λ .

Формулировка задачи L_1 -CCD

Волновая функция стандартного метода CCD [9,10] может быть представлена следующим образом:

$$|\Psi_{CCD}\rangle = \exp(T_2)|0\rangle = \left(1 + T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots\right)|0\rangle. \quad (5)$$

В этом выражении $|0\rangle$ означает референсный Хартри-Фоковский (*Hartree-Fock, HF*) детерминант, а кластерный оператор T_2 , генерирующий суперпозицию двукратно-возбужденных конфигураций $|J\rangle$ относительно $|0\rangle$, выражается через матрицу амплитуд t :

$$T_2 = \sum_J t_J |J\rangle. \quad (6)$$

Форма (5) предполагает так называемую «промежуточную» нормировку волновой функции $|\Psi_{CCD}\rangle$:

$$\langle 0 | \Psi_{CCD} \rangle = 1. \quad (7)$$

Таким образом, норма $\|t\|$ может уменьшаться до нуля, что удобно при использовании L_1 -регуляризации.

Решения уравнений теории CCD обычно находят путем проектирования уравнения Шредингера, с гамильтонианом H , на набор двукратно-возбужденных конфигураций $\{|J\rangle\}$:

$$A_J(t) = \langle J | H - E_{CCD} | \Psi_{CCD} \rangle_C = \langle J | H | \Psi_{CCD} \rangle_C = 0. \quad (8)$$

Нижний индекс «C» означает, что учитываются лишь связанные «connected» термы. При этом компоненты разложения, которые включают энергию системы (E_{CCD}), аннулируются, что и составляет содержание теоремы о связанных кластерах [11]. Детальные выражения для (8) легко получить, используя диаграммную технику (см. например [12]).

L_1 -регуляризованное выражение для общей квантовомеханической модели может быть получено из соотношения Рэлея:

$$W^{(\lambda)} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle + \lambda |\Psi|_1. \quad (9)$$

Формально, модуль волновой функции можно представить следующим образом:

$$|\Psi|_1 = \langle \Psi | \text{sign}(\Psi) \rangle. \quad (10)$$

Но детальное выражение для $|\Psi|_1$ существенно зависит от выбранного представления волновой функции. Для многоконфигурационного метода CCD, согласно (5,6), норма (10) может быть представлена в виде:

$$|\Psi|_1 = \sum_J t_J \text{sign}(t_J) + \sum_{J>I} t_J t_I \text{sign}(t_J t_I) = \sum_J |t_J| + \sum_{J>I} |t_J t_I|. \quad (11)$$

Исходя из (9), с учетом (11), выражение для субградиента*, с точностью до нормировочного члена для первого слагаемого, можно представить в виде:

$$\partial W^{(\lambda)} = (H - E_{L_1\text{-CCD}}) |\Psi\rangle + \lambda |\text{sign}(\Psi)\rangle. \quad (12)$$

Уравнение для амплитуд метода L₁-CCD также можно получить путем проектирования. При этом первому члену выражения (12), согласно (8), соответствует

$$\Delta_J = \langle J | H | \Psi_{L_1\text{-CCD}} \rangle_C. \quad (13)$$

Таким образом, для J-компоненты субградиента можно записать:

$$\partial W_J^{(\lambda)} = \Delta_J + d_J. \quad (14)$$

Это выражение включает регуляризирующий член в представлении «soft threshold» (см. например [6,14]):

$$d_J = \lambda \langle J | \text{sign}(\Psi_{\text{CCD}}) \rangle, \quad (15)$$

$$d_J = \begin{cases} \lambda \text{sign}(t_J), & \text{if } |t_J| > 0, \\ +\lambda, & \text{if } t_J = 0, \& \Delta_J < -\lambda, \\ -\lambda, & \text{if } t_J = 0, \& \Delta_J > +\lambda, \\ 0, \Delta_J = 0, & \text{if } t_J = 0, \& -\lambda \leq \Delta_J \leq +\lambda. \end{cases} \quad (16)$$

С учетом (14) и (15) итерационная схема нахождения регуляризированных L₁-CCD решений для амплитуды при конфигурации |J⟩ может быть записана следующим образом:

$$t_J^{(k+1)} = t_J^{(k)} - \xi \partial W_J^{(\lambda)} / \Delta \varepsilon_J. \quad (17)$$

Здесь Δε_J – изменение одноэлектронных энергий МО, которые соответствуют переходу |0⟩ → |J⟩, а индекс k – номер итерации. ξ – параметр итерационного шага. Критерий остановки процесса (17) – достаточная малость нормы субградиента, $|\partial W_J^{(\lambda)}| < \eta$. Довольно жесткий критерий остановки, η ~ 10⁻¹⁰, гарантирует строгое «обнуление» некоторых, наименее значимых, при данной величине λ, кластерных амплитуд t_J

Расчеты π-систем

В тестовых расчетах мы использовали π-электронное приближение Попла-Паризера-Парра (ППП) [15,16]. Использовалась идеализированная геометрия. При этом предполагается, что длина –С–С– связи равна 1.4 Å. Для циклических фрагментов использовалась геометрия правильного многоугольника. Стандартный резонансный интеграл пары связанных атомов (μ, ν):

$$\beta_0 = \langle \mu | H | \nu \rangle = -2.274 \text{ эВ}. \quad (18)$$

Двухцентровые кулоновские интегралы вычислялись по формуле Оно [17]:

$$\Gamma_{\mu\nu} = \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = \frac{\zeta\Gamma}{\sqrt{1 + (\Gamma \cdot R_{\mu\nu})^2}}, \quad \Gamma = \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle, \quad (19)$$

* О соответствующих задачах оптимизации см. например [13].

где $R_{\mu\nu}$ — межъядерное расстояние, а одноцентровый кулоновский интеграл для углерода $\Gamma = 11.13$ эВ. Параметр ζ гарантирует соответствие размерностей величин, входящих в формулу (19).

Тестовые расчеты были проделаны для следующих двух молекул (рис. 1). Молекула **A** (аналог калицена) практически интересна в связи со значительными нелинейно-оптическими характеристиками [18]. Молекула нафталина (**B**) выбрана как типичный представитель π -сопряженных систем.

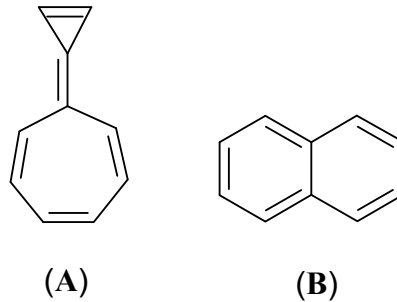


Рисунок 1. Тестовые системы

Для обозначения молекулярных орбиталей систем (**A**) и (**B**) использовались симметричные обозначения (**HF**) решений. В соответствии с этим последовательность **HF** орбиталей по энергии может быть представлена следующим образом:

$$\mathbf{A}: 1b_1^2 2b_1^2 1a_2^2 3b_1^2 4b_1^2 2a_2 3a_2 5b_1 4a_2 6b_1$$

$$\mathbf{B}: 1b_{3u}^2 1b_{1g}^2 1b_{2g}^2 2b_{3u}^2 1a_u^2 2b_{1g} 2b_{2g} 3b_{3u} 2a_u 3b_{2g}$$

Двукратно-возбужденные конфигурации, которые возникают в теории **CCD**, соответствуют промотированию двух электронов с занятых на вакантные МО. Например, переход пары электронов с НОМО орбитали на LUMO, в молекуле **A**, $(4b_1)_\alpha(4b_1)_\beta \rightarrow (2a_2)_\alpha(2a_2)_\beta$, порождает двукратно-возбужденную конфигурацию, обозначенную как $\left| \begin{smallmatrix} 2a_2 & 2\bar{a}_2 \\ 4b_1 & 4\bar{b}_1 \end{smallmatrix} \right\rangle$ (спин-орбитали с «чертой» соответствуют β -спину).

При введении регуляризирующего параметра в **CCD** расчет, величины амплитуд монотонно падают (рис. 2, молекула **A**). Причем для разных амплитуд, с разными весами в исходном **CCD** расчете, скорость уменьшения модулей амплитуд оказывается различной. На приведенной зависимости можно видеть, что с увеличением регуляризирующего параметра величина соответствующая второй по значимости амплитуде (возбуждение НОМО-LUMO) $(4b_1)_\beta(4b_1)_\alpha \rightarrow (2a_2)_\alpha(2a_2)_\beta$ быстро падает при росте λ , в то время как изначально небольшие амплитуды, которые соответствуют переходам $(3b_1)_\alpha(3b_1)_\beta \rightarrow (2a_2)_\alpha(2a_2)_\beta$ и $(1a_2)_\alpha(1a_2)_\beta \rightarrow (2a_2)_\alpha(2a_2)_\beta$ уменьшаются значительно медленнее. В конечном счете, при величине $\lambda \sim 0.7$, остается лишь три амплитуды в линейной части (5). Таким образом, соответствующая волновая функция принимает вид:

$$\left| \Psi_{L_1-CCD}(\lambda \sim 0.7) \right\rangle \approx |0\rangle + c_1 \left| \begin{smallmatrix} 5b_1 & 5\bar{b}_1 \\ 4b_1 & 4\bar{b}_1 \end{smallmatrix} \right\rangle + c_2 \left| \begin{smallmatrix} 3a_2 & 3\bar{a}_2 \\ 1b_1 & 1\bar{b}_1 \end{smallmatrix} \right\rangle + c_3 \left| \begin{smallmatrix} 2a_2 & 2\bar{a}_2 \\ 1a_2 & 1\bar{a}_2 \end{smallmatrix} \right\rangle + n. c. \quad (20)$$

Здесь *n. c.* обозначает совокупность нелинейных компонент, порождаемых указанными амплитудами, согласно (5). Исходя из рис. 2 очевидно, что величины амплитуд соотносятся следующим образом $|c_1| \gg |c_2| \approx |c_3|$. Функцию (20) можно интерпретировать как простейшее представление волновой функции **CCD** для данной системы.

В связи с тем, что в различных методах величины амплитуд могут быть различными при отсутствии регуляризирующей добавки, общий вид зависимостей амплитуд от λ также может быть различен. Из рис. 4 можно видеть, что первая по величине амплитуда $(1a_u)_\alpha(1a_u)_\beta \rightarrow (2b_{1g})_\alpha(2b_{1g})_\beta$ убывает быстрее, чем вторая по величине $(2b_{3u})_\alpha(1a_u)_\alpha \rightarrow (2b_{1g})_\alpha(2b_{2g})_\alpha$. В зависимости же, полученной методом **L₁-MP2** (рис. 3), отношение величин данных амплитуд противоположное уже в исходном расчете, когда $\lambda = 0$. Однако, относительная скорость их изменения остается такой же, как и в **L₁-CCD**. Из приведенных

зависимостей (рис. 3, рис. 4) можно также видеть, что в обоих методах одинаковые по причинам спиновой и пространственной симметрии амплитуды $(1b_{2g})_{\alpha}(1a_u)_{\beta} \rightarrow (3b_{3u})_{\alpha}(2b_{1g})_{\beta}$, $(1a_u)_{\alpha}(1b_{2g})_{\beta} \rightarrow (2b_{1g})_{\alpha}(3b_{3u})_{\beta}$ остаются одинаковыми и при сканировании λ . Таким образом, симметрия волновой функции системы, при внесении регуляризирующей добавки, не нарушается.

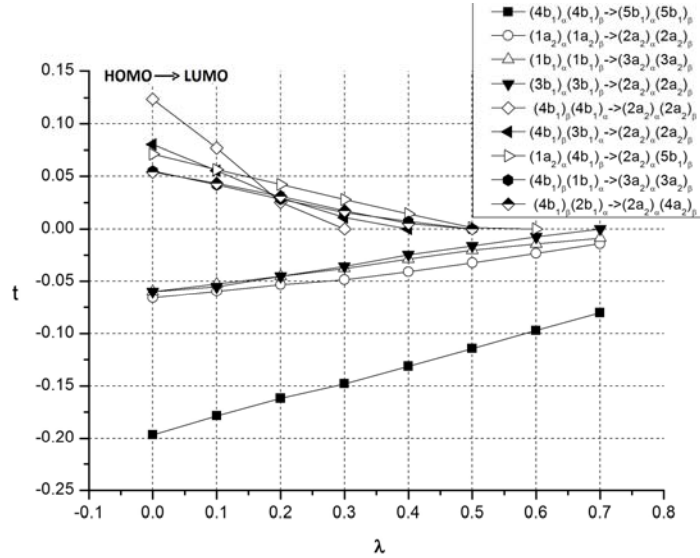


Рисунок 2. Зависимость амплитуд от величины регуляризирующего параметра λ для молекулы А. Расчет L₁-CCD.

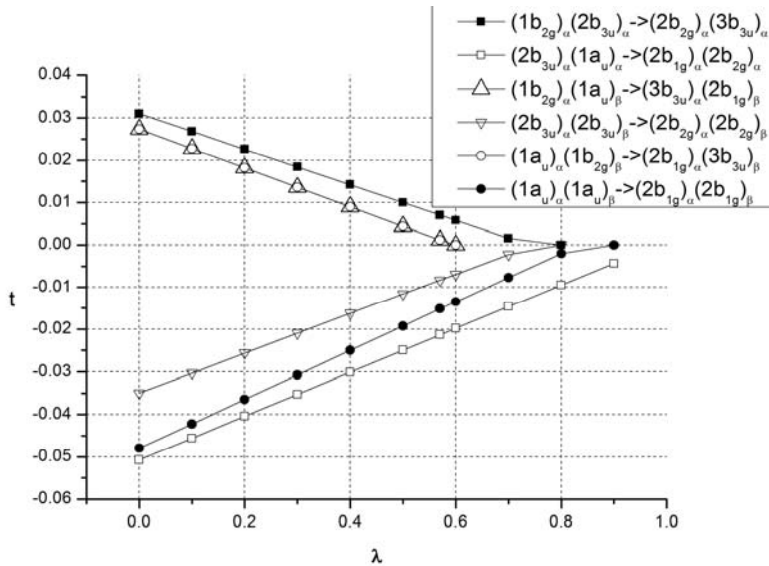


Рисунок 3. Зависимость величины амплитуд от величины регуляризирующего параметра λ для молекулы нафталина (В). Расчет L₁-MP2.

В целом, исходя из рис. 4 одно из простейших представлений волновой функции CCD имеет вид:

$$\begin{aligned} |\Psi_{L_1-CCD}(\lambda \sim 0.7)\rangle \approx & |0\rangle + c_1 \left(\left| \begin{matrix} 2b_{1g} 2b_{2g} \\ 2b_{3u} 1a_u \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} 2\bar{b}_{1g} 2\bar{b}_{2g} \\ 2\bar{b}_{3u} 1\bar{a}_u \end{matrix} \right\rangle \right) + c_2 \left| \begin{matrix} 2b_{1g} 2\bar{b}_{1g} \\ 1a_u 1\bar{a}_u \end{matrix} \right\rangle + c_3 \left| \begin{matrix} 2b_{2g} 2\bar{b}_{2g} \\ 2b_{3u} 2\bar{b}_{3u} \end{matrix} \right\rangle \\ & + c_4 \left(\left| \begin{matrix} 2b_{2g} 3b_{3u} \\ 1b_{2g} 2b_{3u} \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} 2\bar{b}_{2g} 3\bar{b}_{3u} \\ 1\bar{b}_{2g} 2\bar{b}_{3u} \end{matrix} \right\rangle \right) + \text{н. с.} \end{aligned} \quad (21)$$

где $|c_1| > |c_2| > |c_3| > |c_4|$.

Из того же рисунка видно, что простейшая волновая функция, при $\lambda \approx 0.9$, кроме референсного состояния, включает лишь одну (пространственную) двукратно-возбужденную конфигурацию:

$$\left| \Psi_{L_1-CCD}(\lambda \sim 0.9) \right\rangle \approx |0\rangle + c_1 \left(\left| \begin{matrix} 2b_{1g} & 2b_{2g} \\ 2b_{3u} & 1a_u \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} 2\bar{b}_{1g} & 2\bar{b}_{2g} \\ 2\bar{b}_{3u} & 1a_u \end{matrix} \right\rangle \right), \quad (22)$$

Это практически соответствует методу ограниченного конфигурационного взаимодействия при условии независимого варьирования коэффициента c_1 .

Сечения, полученные при различных значениях параметра λ , позволяют построить сжатые списки конфигураций, определяющие различные уровни приближений к точной волновой функции.

Любопытно, что во всех рассмотренных нами примерах, при достаточно больших λ , ненулевыми оказались амплитуды при одних и тех же конфигурациях как в методе **L₁-MP2** так и в методе **L₁-CCD** (сравни рис. 3. и рис. 4.). Указанное обстоятельство позволяет надеяться на то, что выводы из анализа многоэлектронной волновой функции, на основе низкоуровневой теории, могут быть полезными при конструировании более сложных подходов.

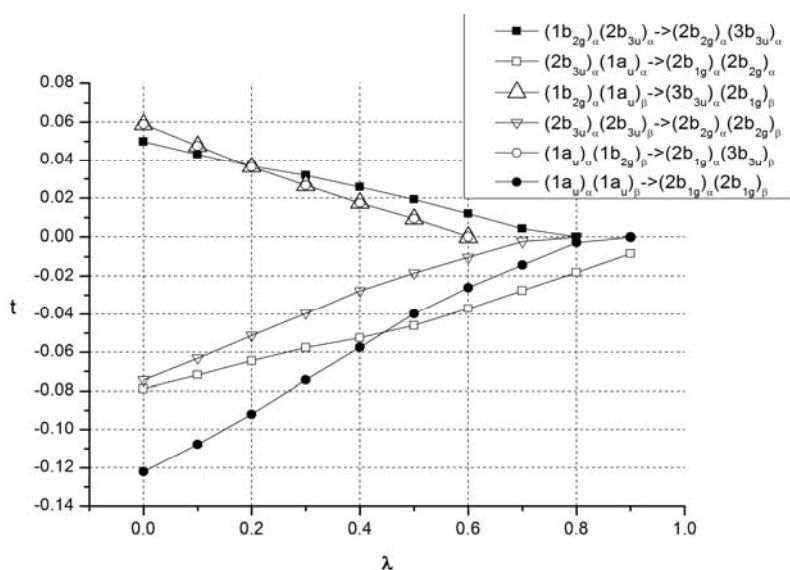


Рисунок 4. Зависимость величины амплитуд от величины регуляризирующего параметра λ для молекулы нафталина. Расчет **L₁-CCD**.

Заключение

Современная квантовая химия предлагает широкий арсенал вычислительных средств, которые с той или иной точностью способны воспроизвести нужную физико-химическую величину. Вместе с тем имеется определенный недостаток в методах интерпретации расчетных данных и волновых функций содержащих сотни тысяч (и более) конфигураций. Предложенный в настоящей работе подход может оказаться полезным как в интерпретации расчетных данных, так и в формировании активного пространства конфигураций в теориях, которые нуждаются в таком предварительном отборе. Мы убеждены, что **L₁**-решения могут быть полезны, поскольку дают альтернативную точку зрения на строение сложной многоэлектронной волновой функции. В дальнейшем предполагается применение этого подхода в построении мультиреференсной теории.

В заключение отметим, что уравнения **L₁-CCD** реализованы в базе молекулярных орбиталей, поэтому описанный метод, и соответствующая программа, применимы и в рамках неэмпирического расчета. В этом случае наборы одноэлектронных и двухэлектронных интегралов, а также молекулярные орбитали, могут быть получены в результате **XФ** расчета, с помощью программы **GAMESS** [19].

Литература / References

1. Tikhonov A. N., Arsenin V. Y. Solutions of ill-posed problems. New York, John Wiley & Sons, 1977. – 270 p.
2. Morozov V. A. Regulation Methods for ill-posed problems, CRC Press, 1993. – 273 c.
3. Binkers D., Dodge Y. Alternative Methods of Regression. New York.: John Wiley & Sons, 1993. – 228 p.
4. Chatterjee S., Hadi A. S. Regression Analysis by Example, J. Wiley & Sons.– 2006.– 375 p.
5. Tibshirani R. // J. Roy. Statist. Soc. 1996. – B58, № 1. – P. 267–288.
6. Hastie T., Tibshirani R., Wainwright M., Statistical Learning with Sparsity. The Lasso and Generalizations, CRC Press., 2015. 335 p.
7. Schmidt M. Least Squares Optimization with L₁-Norm Regularization // CS542B Project Report. – 2005, 12 p. WEB page: http://www.cs.ubc.ca/~schmidtm/Documents/2005_Notes_Lasso.pdf.
8. Ozoliņš V., Lai R., Caflisch R., and Osher S. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – V. 111(5). – P.1691–1696.
9. Cizek J., Paldus J. // Int. J. Quant. Chem. – 1971. – V. 5. – P. 359-379.
10. Bartlett R. J. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1981. – V. 32. – P. 359-401.
11. Brueckner K. A. // Phys. Rev. – 1955. – V. 100, № 1. – P. 36-45.
12. Bartlett R. J., Purvis G. D. // Int. J. Quant. Chem. – 1978. – V.14. – P. 561-581.
13. Bahamani S. Algorithms for Sparsity-Constrained Optimization. Springer, 2014. – 107 p.
14. Donoho D. L. // IEEE Transactions on Information Theory. – 1995. – V. 41, N 3.– P. 613-627.
15. Pariser R., Parr R. G. // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – P. 466-471.
16. Pople J. A. // Trans. Faraday Soc. – 1953. – V.49. – P. 1375-1385.
17. Onho K. // Theor. Chim. Acta. – 1964. – V. 2. – P. 219-227.
18. Zakharov A. B., Ivanov V. V. Adamowicz L. // J. Phys. Chem. C – 2014.– V. 118. – P. 8111-8121.
19. Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 1. – P. 1347-1363.

Поступила до редакції 26 лютого 2016 р.

М. І. Бердник, В. В. Іванов. L₁-регуляризація в квантовій хімії. π-електронна теорія зв'язаних кластерів з урахуванням двократних збуджень.

Обговорюється можливість використання L₁-регуляризації в описі будови хвильової функції багатоелектронної системи. На прикладі аналізу конфігураційного складу напівемпіричної теорії зв'язаних кластерів, що включає двократні збудження (CCD), та теорії збуджень Меллера-Плессет другого порядку (MP2), показана можливість ранжування списку електронно-збуджених конфігурацій. Це дає можливість отримання послідовного ряду наближень до точного розв'язку обраної теорії. Продемонстровано якісну схожість регуляризованих рішень вищевказаних теорій.

Ключові слова: теорія зв'язаних кластерів, теорія збуджень Меллера-Плессет, L₁-регуляризація, π-спряжені системи.

M. I. Berdnyk, V. V. Ivanov. L₁-regularization in quantum chemistry. The π-electron coupled cluster doubles theory.

The possibility of using of L₁-regularization in description of the many electron wave function structure has been discussed. The analysis of the configurational structure in semiempirical coupled cluster doubles theory (CCD) and second order Moller-Plesset perturbation theory (MP2) is presented as an example. The ranging lists of electron excited configurations as an approximation to exact solution of certain approach can be obtained. The qualitative similarity of regularized solutions for the above mentioned theories is demonstrated.

Keywords: coupled cluster theory, Moller-Plesset perturbation theory, L₁-regularization, π-conjugated systems.

УДК 544.362

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ. ТЕСТОВЫЕ РАСЧЕТЫ

Н. О. Онижук, В. В. Иванов, Ю. В. Холин, А. В. Пантелеймонов

Представлены результаты тестовых неэмпирических расчетов pK_a , основанных на различных термодинамических циклах. Рассматривались неорганические системы содержащие до четырех атомов. Приведенные данные позволяют сделать вывод о принципиальной важности учета эффектов электронной корреляции на уровне функционала V3LYP. Базис с двукратным расщеплением валентной оболочки, включающий один набор поляризационных и диффузных функций, достаточен для адекватного описания малых систем с широким интервалом pK_a .

Ключевые слова: pK_a , квантовая химия, термодинамический цикл.

Введение

Современный уровень компьютерной техники и наличие соответствующих программных средств (Gaussian [1], GAMESS [2]) позволяют проводить квантовохимические расчеты ряда важных физико-химических характеристик молекул. Среди них – константы диссоциации (K_a) кислот в водной среде, для которых в последние годы проведено множество расчетов (см., например, книгу [3] и ссылки в ней). Для теоретических оценок pK_a ранее использовались полуэмпирические методы. Известно также множество эмпирических QSAR^{*)} моделей (см., например, [4-6]), которые обычно используются при оценке биоактивности молекул. Но в последние годы значительная масса расчетов базируется на неэмпирических (*ab initio*) методах квантовой химии [7]. Такие расчеты основываются на известном термодинамическом соотношении

$$K_a = \exp(-\Delta G_{aq} / RT), \quad pK_a = -\log K_a. \quad (1)$$

Здесь величина K_a выражается через свободную энергию Гиббса реакции диссоциации кислоты в водной среде, ΔG_{aq} .

Таким образом, адекватная *ab initio* оценка pK_a гарантируется достаточно точным расчетом свободной энергии ΔG_{aq} . Решение этой задачи представляет собой сложную проблему, поскольку для такого вычисления нужны надежные оценки ряда расчетных (а часто и экспериментальных) параметров, связанных с особенностями вычислительного метода. Кроме того, для расчета ΔG_{aq} можно использовать несколько термодинамических циклов (некоторые из них описаны в работах [3,8,9]). Практический выбор одного из циклов следует обосновать оценочными тестовыми расчетами.

В целом, на фоне обильных публикаций результатов неэмпирических расчетов pK_a , характерно отсутствие систематических исследований о влиянии метода и базиса АО на оценки искомой величины. Хотя современная квантовая химия предлагает широкий спектр методов и базисов, которые – в пределе – гарантируют точное решение уравнения Шредингера, тем не менее, при расчете конкретных систем приходится ограничиваться практически реализуемыми подходами. Их тестирование должно быть составной частью расчетов pK_a .

При этом необходимо подчеркнуть то обстоятельство, что традиционное поляризационно-континуальное описание эффектов неспецифической сольватации является лишь весьма приближенной моделью, совершенно не предполагающей точного описания характеристик реальной системы.

К сожалению, в современной научной литературе этим вопросам не всегда уделяется должное внимание. Как правило, в публикациях лишь приводят данные, полученные при расчете тем или иным методом в определенном базисе. А иногда даже не описывают использованный термодинамический цикл.

Перечисленные обстоятельства побудили нас провести ряд тестовых расчетов pK_a в разных базисах и методах. Были выбраны четыре небольшие (не более четырех атомов в молекуле ки-

^{*)} QSAR – Quantitative Structure-Activity Relationship.

слоты) системы с различными значениями pK_a (экспериментальные величины находятся в интервале от 9.2 до -1). Выбор расчетных методов и базисов определялся принципиальной возможностью их применения к практически интересным системам, содержащим множество тяжелых атомов.

Вычислительные схемы

Оценки геометрии, энергетических характеристик молекул и параметры их взаимодействия с растворителем проводили с помощью программы Gaussian 09 [1]. При расчетах использовали метод Хартри-Фока (Hartree-Fock, **HF**), теорию функционала плотности (DFT, функционал **B3LYP**) и многочастичную теорию возмущений Меллера-Плессетт второго порядка (**MP2**)[†]. В качестве базисов были отобраны распространенные Попловские базисы, реализованные во всех современных квантовохимических программах – 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) и 6-311++G(2d,2p). Эффекты сольватации учитывали в рамках метода **COSMO** (Conductor Like Screening Model) [10]. Наши расчеты показали, что использование различных вариантов поляризационно-континуальной модели (PCM) с реалистичным выбором полости не приводит к существенным различиям в оценках энергетических параметров сольватируемой системы (для водных растворов). Оптимальность геометрий молекул, ионов и комплексов контролировали по отсутствию мнимых частот колебаний. Свободные энергии Гиббса получали для стандартной температуры 298 К.

В результате расчетов получили значения энергии Гиббса для стандартного состояния 1 атм.

Для перевода полученных значений в стандартное состояние 1 моль/л согласно с [11] вводили поправку

$$\Delta G^* = \Delta G^\circ + RT \ln(RT)^{\Delta n}, \quad (2)$$

где Δn – изменение числа молей вещества при реакции, ΔG° – изменение энергии Гиббса для стандартного состояния 1 атм, а ΔG^* соответствует стандартному состоянию 1 моль/л.

Для теоретической оценки pK_a использовали два подхода. Первый основан на рассмотрении реакции диссоциации кислоты, второй – взаимодействия кислоты с гидроксид-анионом.

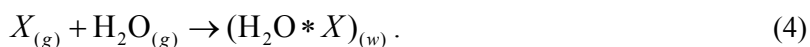
Диссоциация кислоты. Схемы I и II (рис. 1) соответствуют простейшим описаниям реакции отщепления иона водорода. Различия заключаются в моделях сольватации.

В первом случае (схема I) энергия Гиббса для сольватации (ΔG_{sol}) частиц рассчитывается в рамках поляризационной модели **COSMO**:



где $X_{(g)}$ – частица в газовой фазе, $X_{(w)}$ – сольватированная частица.

Во втором случае (схема II) при расчете **COSMO** явно учитывается молекула воды. Таким образом, $\Delta G'_{sol}$ для частицы X описывает такую реакцию:



Значения pK_a находили как

$$pK_a = \frac{\Delta G_{aq}}{RT \ln 10}, \quad (5)$$

в котором ΔG_{aq} имеет вид (см., например, [4])

$$\Delta G_{aq} = \Delta G_{gas} + \Delta \Delta G_{sol}, \quad (6)$$

$$\Delta G_{gas} = G_{gas}(H^+) + G_{gas}(A^-) - G_{gas}(HA). \quad (7)$$

Для приведения к стандартному состоянию 1 моль/л вводили поправку (2). Величина энергии Гиббса сольватации $\Delta \Delta G_{sol}$ в выражении (6), (рис. 1, схема I) определяется как суммарный эффект:

$$\Delta \Delta G_{sol} = \Delta G_{sol}(H^+) + \Delta G_{sol}(A^-) - \Delta G_{sol}(HA). \quad (8)$$

[†] *Общий обзор квантовохимических методов расчета см., например, в [12].*

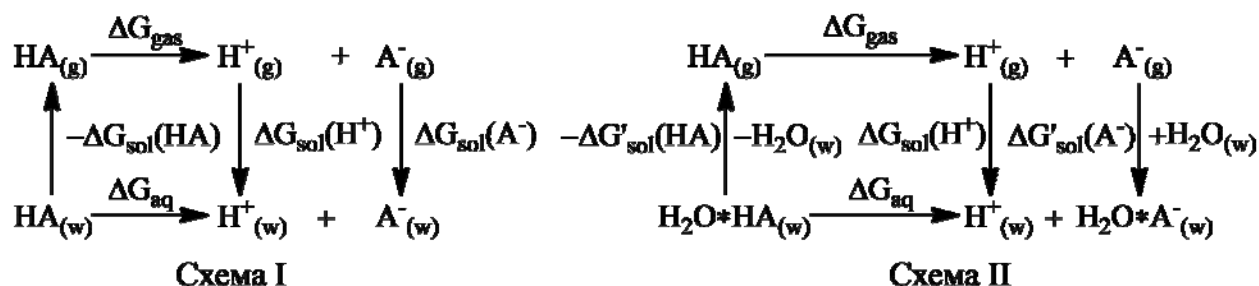


Рисунок 1. Термодинамические циклы диссоциации. Схема I – учет сольватации лишь в рамках континуальной модели. Схема II – с явным учетом взаимодействия молекулярной формы кислоты и ее аниона с молекулой воды.

С учетом (3) и (4) схема II отличается от схемы I заменой $\Delta G_{sol}(X)$ на $\Delta G'_{sol}(\text{H}_2\text{O} * X)$, где $X = \text{A}^-, \text{HA}$.

В качестве энергии сольватации протона, $\Delta G_{sol}(\text{H}^+)$ использовали экспериментальную величину -265.9 ккал/моль для стандартного состояния протона в газовой фазе и ионов водорода растворе 1 моль/л [13]. Энергию Гиббса для свободного протона невозможно получить при квантово-химических расчетах. Эту величину оценивают методами статистической физики. Внутренняя энергия идеального одноатомного газа равна $(3/2)RT$; энтальпия катиона водорода $H^\circ(\text{H}^+) = (5/2)RT = 1.48$ ккал/моль. В рамках теории Сакура-Тетроде [14] значение энтропийного фактора $TS(\text{H}^+) = 7.76$ ккал/моль при 298 К и 1атм. Тогда величина энергии Гиббса равна $G^\circ(\text{H}^+) = H - TS = -6.26$ ккал/моль для стандартного состояния в 1 атм.

Реакция кислоты с гидроксид-ионом. Схемы III и IV, основанные на взаимодействии молекулы кислоты с гидроксид-ионом, приведены на рис. 2. Различия между ними, как и в случае схем I и II (рис. 1), в наличии молекулы воды при расчете сольватации в цикле IV. В этом случае значение pK_a можно вычислить по формуле [15]

$$pK_a = \frac{\Delta G'_{aq}}{RT \ln 10} + pK_w + \log[\text{H}_2\text{O}], \quad (9)$$

где $[\text{H}_2\text{O}] = 55.34$ моль/л – концентрация воды в водных растворах, а K_w – ионное произведение воды.

$$\Delta G'_{aq} = \Delta G'_{gas} + \Delta \Delta G_{sol}, \quad (10)$$

$$\Delta G'_{gas} = G_{gas}(\text{H}_2\text{O}) + G_{gas}(\text{A}^-) - G_{gas}(\text{HA}) - G_{gas}(\text{OH}^-). \quad (11)$$

Значения $\Delta \Delta G_{sol}$ находили по формуле

$$\Delta \Delta G_{sol} = \Delta G_{sol}(\text{A}^-) + \Delta G_{sol}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_{sol}(\text{HA}) - \Delta G_{sol}(\text{OH}^-). \quad (12)$$

Хотя поляризационно-континуальный расчет молекулы H_2O в среде воды показал результат, близкий к экспериментальному (отклонение ~ 1 ккал/моль), расчеты иона OH^- в водной среде, однако, дают заниженную на 11-18 ккал/моль величину $\Delta G_{sol}(\text{OH}^-)$. Поэтому, для соблюдения эквивалентной точности величин, входящих в разностное выражение (12), для $\Delta G_{sol}(\text{OH}^-)$ и для $\Delta G_{sol}(\text{H}_2\text{O})$ мы использовали экспериментальные значения -104.7 ккал/моль [16] и -6.32 ккал/моль [13], соответственно.

Результаты и обсуждение

Цианистоводородная кислота, HCN. Расчет константы диссоциации HCN показал довольно хорошее согласие с экспериментальными данными. Различные методы дали весьма разные оценки pK_a . Наилучшие результаты продемонстрировал метод **B3LYP** в базисах с наличием диффузных орбиталей (табл. 1). Вместе с тем, расчет методом **HF** для схем III-IV показал явно неадекватный результат. При этом разброс для четырех схем оказался довольно велик. Тем не

мнее, и метод **V3LYP**, и метод **HF** лучшие результаты показали при расчете в рамках схемы II, т. е. при расчете неспецифической сольватации для частицы с одной молекулой воды. Дополнительное расщепление валентной оболочки и добавление поляризационных функций не слишком сильно влияет на точность расчета pK_a . Однако наличие диффузных орбиталей является критически важным. Примечательно, что результаты метода **MP2** заметно уступают результатам, полученным в методе **V3LYP**.

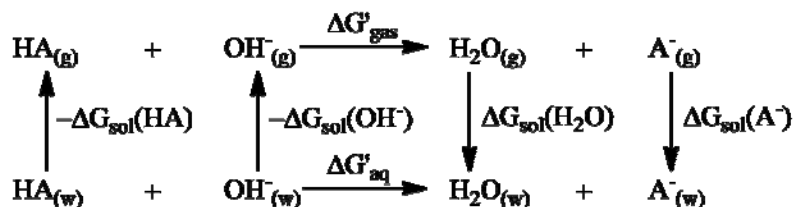


Схема III

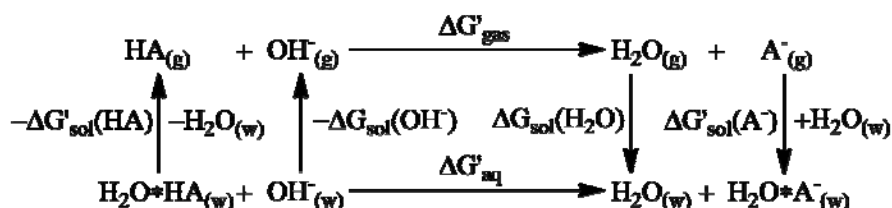


Схема IV

Рисунок 2. Термодинамические циклы, основанные на реакции кислоты с гидроксид-ионом. Схема III – без учета взаимодействия кислоты и её аниона с молекулой воды, схема IV – с учетом такого взаимодействия.

Следует отметить, что, по-видимому, основная доля ошибки возникала при расчете сольватации частиц. Отклонение от экспериментальной величины $\Delta G'_{gas}$, полученной из базы данных NIST [17], составляло лишь 0 – 1.9 ккал/моль для всех расчетов, которые проводились с учетом диффузных орбиталей.

Таблица 1. Значения pK_a кислоты HCN в водном растворе, полученные по схемам I-IV.

Метод	Базис	pK_a , схемы расчета			
		I	II	III	IV
HF	6-31G(d,p)	20.83	18.61	-4.97	-7.20
	6-31++G(d,p)	11.38	10.90	5.46	4.98
	6-311++G(d,p)	11.39	10.89	5.16	4.67
	6-311++G(2d,2p)	11.53	10.96	4.63	4.06
DFT/V3LYP	6-31G(d,p)	24.67	19.63	-2.78	-7.83
	6-31++G(d,p)	11.96	9.58	13.24	10.86
	6-311++G(d,p)	11.84	9.80	12.76	10.72
	6-311++G(2d,2p)	11.91	9.82	12.13	10.04
MP2	6-31G(d,p)	26.22	22.14	-1.34	-5.42
	6-31++G(d,p)	13.62	11.79	14.80	12.98
	6-311++G(d,p)	13.25	11.65	12.59	10.99
	6-311++G(2d,2p)	12.19	10.41	12.66	10.88
Экспериментальное значение [18]		9.21			

Азидоводородная кислота, HN₃. Для кислоты HN₃ вычисленные оценки pK_a существенно расходятся с экспериментом (табл. 2). Методы **HF** и **MP2** ни в одной схеме расчета не привели к адекватным результатам. Это связано, по-видимому, с ошибкой расчета энергии частиц в га-

зовой фазе. Отклонения расчетного ΔG_{gas} от экспериментального, описанного в базе данных NIST [17], составляли 8-12 ккал/моль для расчетов в базисах с учетом диффузных орбиталей. Метод **V3LYP** дал слегка завышенные результаты по схеме II (pK_a в пределах 5.2-6.3), остальные схемы оказались менее точными. Поскольку отклонения расчетных значений ΔG_{gas} от соответствующих экспериментальных величин составляли лишь 0.2-1.1 ккал/моль, ошибка метода связана с погрешностью учета энергии сольватации. Дважды и трижды валентно-расщепленный базис с диффузными функциями дает примерно одинаковые оценки при разных поляризационных добавках. Таким образом, усложнение базиса оказывает не столь значительное влияние на результаты расчета, однако различие в значениях вычисленных pK_a более значительно, чем в случае HCN.

Таблица 2. Значения pK_a кислоты HN_3 в водном растворе, полученные по схемам I-IV.

Метод	Базис	pK_a , схемы расчета			
		I	II	III	IV
HF	6-31G(d,p)	20.73	18.53	-5.08	-7.28
	6-31++G(d,p)	14.21	13.01	8.29	7.09
	6-311++G(d,p)	14.98	13.72	8.76	7.49
	6-311++G(2d,2p)	15.59	13.77	8.69	6.87
DFT/V3LYP	6-31G(d,p)	16.75	13.38	-10.71	-14.08
	6-31++G(d,p)	7.70	5.26	8.98	6.55
	6-311++G(d,p)	7.96	5.76	8.88	6.68
	6-311++G(2d,2p)	8.71	6.29	8.93	6.51
MP2	6-31G(d,p)	11.37	7.74	-16.19	-19.81
	6-31++G(d,p)	2.48	0.37	3.67	1.56
	6-311++G(d,p)	3.90	1.53	3.25	0.88
	6-311++G(2d,2p)	3.19	1.04	3.66	1.51
Экспериментальная величина [19]		4.74			

Таблица 3. Значения pK_a кислоты HNCO в водном растворе, полученные по схемам I-IV.

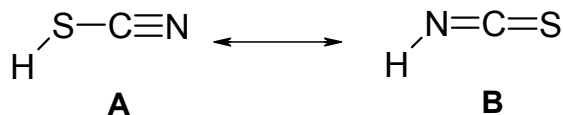
Метод	Базис	Рассчитанное pK_a			
		I	II	III	IV
HF	6-31G(d,p)	15.22	13.09	-10.59	-12.72
	6-31++G(d,p)	8.56	7.42	2.64	1.50
	6-311++G(d,p)	9.06	7.75	2.84	1.52
	6-311++G(2d,2p)	9.68	8.21	2.78	1.31
DFT/V3LYP	6-31G(d,p)	17.71	12.46	-9.75	-15.00
	6-31++G(d,p)	7.81	4.88	9.09	6.16
	6-311++G(d,p)	8.08	5.19	9.00	6.11
	6-311++G(2d,2p)	8.65	5.08	8.87	5.30
MP2	6-31G(d,p)	15.47	11.34	-12.08	-16.21
	6-31++G(d,p)	7.81	4.88	9.00	6.06
	6-311++G(d,p)	7.39	5.07	6.74	4.41
	6-311++G(2d,2p)	6.54	2.94	7.02	3.42
Экспериментальная величина [20]		3.47			

Циановая кислота, HNCO. Расчет pK_a циановой кислоты показал большую согласованность различных расчетов, чем в случае азидоводорода, однако почти все оценки оказались завышенными (см. табл. 3). Наибольшую близость к экспериментальным данным обеспечила схема IV в методе **MP2** при базисе 6-311++G(2d,2p), что является, скорее, исключением, так как для всех

остальных расчетных методов наилучшим образом проявила себя схема II. Методы **B3LYP** и **MP2** показали близкие результаты, **HF** оказался неадекватным. Вновь подтверждена критическая значимость наличия в базе диффузных орбиталей.

Расхождение между расчетной и экспериментальными величинами энергии Гиббса для диссоциации в газовой фазе не превышало 1.8 ккал/моль. Таким образом, основная причина погрешности в расчете pK_a – недостаточно точный учет энергии сольватации.

Тиоциановая кислота, HNCS. При расчете константы диссоциации роданистоводородной кислоты необходимо учитывать, что в растворе кислота существует в виде двух таутомерных форм



Расчеты выполнили для обоих таутомеров. При этом было обнаружено, что в методе **B3LYP** содержание таутомера **A** не превышает десятитысячных долей процента. Методы **MP2** и **HF** показали несколько большие значения, однако и здесь содержание таутомера **A** остается лишь в пределах 4.5 % для **HF** и 0.3% для **MP2**. Поэтому мы приводим данные только для диссоциации таутомера (**B**). Экспериментальные величины демонстрируют заметный разброс значений pK_a (табл. 4). **B3LYP** и **MP2** качественно верно описывают систему, однако разброс оценок оказывается значителен. При этом необходимо учесть и тот факт, что погрешность оценки ΔG_{gas} для **MP2** довольно велика – до 4 ккал/моль.

В целом, можно ожидать, что для сильных кислот расчет не дает точной оценки по причине дисбаланса в точности описания сольватации молекулярной и диссоциированной форм.

Таблица 4. Значения pK_a кислоты HNCS (таутомер B) и процентное содержание таутомера A (в последнем столбце).

Метод	Базис	Расчитанное значение pK_a				% (A)
		I	II	III	IV	
HF	6-31G(d,p)	-3.30	-2.98	-29.11	-28.79	0.74
	6-31++G(d,p)	-6.26	-5.11	-12.18	-11.04	1.17
	6-311++G(d,p)	-6.08	-5.20	-12.31	-11.43	4.38
	6-311++G(2d,2p)	-5.86	-3.78	-12.76	-10.68	3.03
DFT/B3LYP	6-31G(d,p)	4.61	2.13	-22.84	-25.33	$5 \cdot 10^{-6}$
	6-31++G(d,p)	-0.27	-2.90	1.01	-1.62	$7 \cdot 10^{-5}$
	6-311++G(d,p)	-0.26	-3.32	0.66	-2.40	$2 \cdot 10^{-4}$
	6-311++G(2d,2p)	0.31	-1.99	0.53	-1.77	$1.5 \cdot 10^{-4}$
MP2	6-31G(d,p)	2.53	0.86	-25.03	-26.69	0.15
	6-31++G(d,p)	-1.88	-4.33	-0.70	-3.15	0.19
	6-311++G(d,p)	-1.38	-3.75	-2.04	-4.40	0.04
	6-311++G(2d,2p)	-2.79	-4.93	-2.31	-4.46	0.31
Экспериментальные оценки		-1.1 (см. [21]); -1.85 (см. [22]); -1.4 (см. [23])				

Выводы

Несмотря на значительный прогресс прикладной квантовой химии, решение ряда актуальных физико-химических задач связано с большими сложностями при практических вычислениях. Среди таких задач – расчет констант диссоциации молекул в среде. Точное описание геометрии молекул, вычисления энергии Гиббса диссоциации в газовой фазе и эффектов неспецифической сольватации являются в совокупности, необходимыми условиями адекватного расчета pK_a . Представленные в статье данные позволяют сделать несколько выводов.

1. Метод Хартри-Фока не в состоянии обеспечить надежное оценивание pK_a .

2. Для расчета представленных систем успешным оказывается дважды валентно-расщепленный базис при наличии диффузных и поляризационных функций, 6-31++G(d,p).
3. Расчет методом DFT **B3LYP** показал лучшее соответствие экспериментальным данным, чем **MP2**. Даже расчет диссоциации в газовой фазе приводил к заметным ошибкам в методе **MP2**.
4. Из рассмотренных четырех термодинамических схем наиболее удачной представляется схема II – прямая диссоциация с расчетом неспецифической сольватации комплекса «частица-молекула воды».

Для того чтобы выяснить устойчивость квантовохимических оценок физико-химических параметров с учетом среды, необходимы систематические расчеты в различных базисах. Использование теории DFT также открывает ряд вопросов относительно выбора обменно-корреляционного функционала. В настоящей работе мы использовали наиболее популярный из них – **B3LYP**. Сколь-нибудь систематическое исследование применимости иных функционалов не представляется возможным ввиду их обилия. Тем не менее, в дальнейшем интересно проанализировать результаты новых гибридных функционалов (M05, M06, M06-2X, M06-HF и т.д.) которые также должны приводить к адекватным результатам.

Литература / References

1. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E. и др. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
2. Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T. и др. // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 1. – P. 1347-1363.
3. Shields G. C., Seybold P. G. Computational Approaches for the Prediction of pKa Values. QSAR in Environmental and Health Sciences. New York: CRC Press. – 2014 – 142 p.
4. Jover J, Bosque R., and Sales J. // QSAR Comb. Sci. – 2008. – N 10. – P. 1204-1215.
5. Meloun M., Bordovská S. // Anal Bioanal Chem. – 2007. – V. 389. – P. 1267-1281.
6. Milletti F., Storchi L, Sforza G. Cruciani G. // J. Chem. Inf. Model. – 2007. – V. 47. – P. 2172-2181.
7. Alongi K. S., Shields G. C. // Annual Reports in Comp. Chem. 2010. – V. 6. – P. 113-137.
8. Pliego J. R. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 367. – P. 145-149.
9. Kelly C. P., Cramer C. J., Truhlar D. G. // J. Phys. Chem. A – 2006. – V. 110, №7. – P. 2493-2499.
10. Klamt A., Schuurmann G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1993. – V. 2, №5. – P. 799-805.
11. Liptak M. D., Gross K. C., Seybold P. G., Feldgus S., and Shields G. C. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124, № 22. – P. 6421-6427.
12. Cramer C. J. Essentials of Computational Chemistry. Theory and Models. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Ltd. – 2004 – 596 p.
13. Camaioni D. M., Schwerdtfeger C. A. // J. Phys. Chem. A – 2005. – V. 109, № 47. – P. 10795-10797.
14. McQuarrie D. M. Statistical Mechanics. New York: Harper and Row – 1970 – 641 p.
15. Brown T. N., Mora-Diez N. // J. Phys. Chem. B – 2006. – V. 110, № 18. – P. 9270-9279.
16. Kelly C. P., Cramer C. J., Truhlar D. G. // J. Phys. Chem. B 2006 – V. 110, № 32 – P. 16066-16081.
17. Bartmess J. E. Negative Ion Energetics Data. <http://webbok.nist.gov>.
18. Ang K. P. // J. Chem. Soc. – 1959 – P. 3822-3825.
19. Cotton F. A. and Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. New York: John Wiley and Sons, Inc. – 1962. – 170 p.
20. Dräger, M. and Gattow, G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1968. – V. 7 – P. 868–879.
21. Covington A. K. and Matheson R. A. // J. Solution Chem. – 1976. – V. 5 – P. 781-786.
22. Morgan T. D. B., Stedman G. and Whincup P. A. E. // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 4813-4822.
23. Tribalat S., Caldero J. // Bull. Soc. Chim. France. – 1966. – № 2. – P. 774-775.

Поступила до редакції 03 березня 2016 р.

М. О. Оніжук, В. В. Іванов, Ю. В. Холін, А. В. Пантелеймонов. Квантовохімічні оцінки констант дисоціації. Тестові розрахунки.

Представлено результати тестових неемпіричних розрахунків pK_a , що основані на різних термодинамічних циклах. Досліджувались неорганічні системи що включають не більше чотирьох атомів. Наведені дані дозволяють зробити висновок про принципове значення врахування ефектів електронної кореляції на рівні функціоналу B3LYP. Базис с двократним розщепленням валентного шару, що включає один набір поляризаційних та дифузних функцій, є достатнім для адекватного опису малих систем із широким інтервалом pK_a .

Ключові слова: pK_a , квантова хімія, термодинамічний цикл.

M. O. Onizhuk, V. V. Ivanov, Y. V. Kholin, A. V. Panteleimonov. Quantum chemical evaluation of dissociation constants. Test calculations.

The results of nonempirical pK_a calculations, based on different thermodynamic cycles, are presented. The inorganic systems which include up to four atoms have been investigated. The obtained data lead to conclusion about vital importance of taking into account of electron correlation effects at the B3LYP functional level. The double-zeta basis set with one set of polarization and diffuse functions is enough for adequate estimations of small systems with wide pK_a interval.

Keywords: pK_a , quantum chemistry, thermodynamic cycle.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016

УДК 544.77.022.532+544.723.23+004.942

ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ИОНА ТЕТРАПРОПИЛАММОНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В. С. Фарафонов, А. В. Лебедь

Методом молекулярно-динамического моделирования изучено поведение иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия. Обнаружен факт прочной адсорбции иона на поверхности мицеллы. Вычислен коэффициент диффузии иона в чистой воде и на поверхности мицеллы. Установлено снижение подвижности иона после адсорбции.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, тетрапропиламмоний, мицелла, адсорбция, молекулярно-динамическое моделирование, коэффициент диффузии.

Введение

Известно, что в мицеллярных растворах изменяются свойства растворенных веществ. Характерными примерами являются изменение скоростей реакций между веществами, сдвиг протолитических равновесий, изменение спектров поглощения красителей и др. В частности, имеется обширный массив экспериментальных данных по влиянию мицеллярных сред на сдвиг протолитических и таутомерных равновесий различных индикаторных красителей, прежде всего трифенилметанового и ксантенового рядов [1]. Обнаруженные закономерности трактуются с привлечением представлений о локализации молекул красителя в определенной части двойного электрического слоя мицелл и соответствующем влиянии электрического потенциала на сдвиг равновесий. Однако экспериментальное изучение особенностей локализации молекул красителя в мицеллах либо чрезвычайно затруднено, либо невозможно. Поэтому для подробного изучения этого вопроса имеет смысл использовать молекулярно-динамическое (МД) моделирование, позволяющее отслеживать как геометрические, так и динамические параметры каждого компонента моделируемой системы. Несмотря на то, что МД моделированию растворов ПАВ посвящено значительное количество литературы, исследований поведения других молекул в этих растворах немного. В связи с этим нами запланировано изучение особенностей адсорбции ряда индикаторных красителей на поверхности мицелл ионогенных ПАВ методом молекулярно-динамического моделирования. Данная работа является вступительной частью такого исследования. Целью работы является подтверждение адекватности используемых потенциальных моделей и параметров моделирования на примере МД исследования «самосборки» мицеллы и адсорбции катиона поверхностью мицеллы анионного ПАВ. В работе представлены результаты МД исследования самоорганизации мицеллы додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (далее ДСН) в водном растворе и адсорбции иона тетрапропиламмония $N(C_3H_7)_4^+$ (далее NPr_4^+) на поверхности мицеллы.

Следует отметить, что системы похожего состава (мицеллы додецилсульфатов NMe_4^+ , NEt_3^+ , NPr_4^+ и NBu_4^+) были изучены с помощью МД моделирования в недавней статье Liu и др. [2]. Авторы получили распределение ионов вокруг мицеллы, размеры мицеллы и многие другие характеристики системы. Однако в ней не изучались динамические свойства ионов, такие как коэффициент диффузии, которым в первую очередь посвящена данная статья.

Потенциальные модели

На сегодняшний день уже имеется значительное число работ, посвященных исследованию растворов ДСН с помощью МД моделирования. Детализация, с которой в них описан ион DS^- , варьируется от моделей, в которых каждый атом задан явно, до моделей с объединенными атомами (где группы CH_2 и CH_3 представлены одним псевдоатомом) и coarse-grained моделей (где один псевдоатом соответствует 3-4 группам). Сравнительный обзор этих потенциальных моделей приведен в [3]. В подавляющем большинстве работ использовались либо модели coarse-grained, либо модели с объединенными атомами. Такие упрощенные модели обеспечивают значительное ускорение расчетов (поскольку ячейка для моделирования очень большая и содер-

жит десятки тысяч атомов), однако их использование не гарантирует корректное воспроизведение взаимодействий растворенное вещество–ПАВ. Поэтому в настоящей работе (и в планируемых будущих исследованиях) мы приняли решение использовать полноатомную модель иона ДС^- , в которой также предусмотрена возможность вращения частей молекулы вокруг ковалентных связей. В литературе на сегодняшний день имеется несколько работ, где используются потенциальные модели иона ДС^- , отвечающие таким требованиям. Указанные модели очень похожи и имеют лишь небольшие отличия, все они созданы на основе широко используемого силового поля AMBER [4]. Это силовое поле тщательно оптимизировано для моделирования органических веществ и биомолекул в водных растворах, и корректно воспроизводит их свойства. Нами была выбрана модель, параметры которой приведены в [5] (точечные заряды на атомах перечислены в [3]). Параметры иона Na^+ , совместимые с этой моделью ДС^- , также взяты из [5]. Для молекул воды применялась модель SPC/E.

Для обеспечения совместимости, модель для иона NPr_4^+ было предпочтительным не брать из литературы, а получить ее таким же способом, как и модель иона ДС^- . В дальнейшем по такому алгоритму можно будет строить однотипные согласованные модели для молекул (ионов) других ПАВ и красителей, в т.ч. для тех, для которых нет литературных данных. Отметим, что аналогичный подход использовался и в [2].

Для построения модели NPr_4^+ была выполнена квантово-химическая оптимизация геометрии иона методом DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP в базисном наборе 6-31G. Этот относительно небольшой базисный набор воспроизводит геометрию иона с достаточной для МД моделирования точностью при небольших вычислительных затратах. Влияние растворителя (воды) было учтено с помощью модели поляризуемого континуума (PCM). Полученные длины связей приведены в табл. 1 (C_α обозначены атомы C, связанные с атомом N). Валентные углы были приняты тетраэдрическими (109.5°). Затем при оптимальной геометрии иона в расширенном базисном наборе 6-31+G(d) были вычислены распределения электронной плотности и электростатического потенциала в занимаемом ионом пространстве. Описанные расчеты велись в программе FireFly [6] (основана на исходном коде GAMESS (US) [7]). На основе этих данных методом RESP [8] были вычислены точечные заряды на атомах (табл. 2; C_β обозначен второй от атома N атом C, C_γ — третий). Сущность метода заключается в том, чтобы путем размещения точечных зарядов воспроизвести заданное распределение электростатического потенциала с минимальной погрешностью. При вычислении было наложено требование равенства точечных зарядов на химически эквивалентных атомах. Назначенные атомам иона типы из силового поля AMBER также приведены в табл. 2.

Таблица 1. Длины связей в потенциальной модели иона NPr_4^+ .

Связь	Длина, нм
N– C_α	0.153
C_α –C	0.153
C_α –H	0.109
C–C	0.153
C–H	0.109

Таблица 2. Параметры атомов в потенциальной модели иона NPr_4^+ .

Атом	Тип атомов в AMBER	Точечный заряд, e
N	N3	0.0336
C_α	CT	0.0213
H при C_α	HP	0.0594
C_β	CT	0.078
H при C_β	H1	0.0162
C_γ	CT	-0.1328
H при C_γ	H1	0.0413

Параметры и порядок моделирования

Моделирование состояло из трех этапов: самосборка мицеллы, уравнивание и три продуктивных прогона. Использовался программный пакет GROMACS 5.0 [9], одним из отличительных качеств которого является тщательная оптимизация для расчетов систем с большим числом частиц. На всех этапах использовались периодические граничные условия, временной шаг составлял 2 фс, электростатические взаимодействия рассчитывались методом PME, температура поддерживалась равной 298 К при помощи термостата Берендсена. Радиусы обрезания электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий равнялись 1.0 нм.

Исходная конфигурация системы представляла собой заполненную водой кубическую ячейку с ребром 7.2 нм. В ней на равных интервалах были размещены 80 ионов DS^- и Na^+ , образуя прямоугольный слой (рис. 1А). Выбор числа молекул ПАВ обусловлен следующими соображениями. Как следует из литературы, при моделировании «самосборки» мицелл, в состав мицеллы входят все помещенные в МД ячейку молекулы (ионы) ПАВ, причем такой результат получается для разных ПАВ и не зависит от уровня используемых потенциальных моделей. Таким образом, агрегационное число (АЧ) ПАВ в мицелле автоматически равно числу взятых для моделирования молекул (ионов) ПАВ. Экспериментальные данные для ДСН [10] свидетельствуют, что при концентрациях, не слишком превышающих ККМ, АЧ составляет 55-70, а форма мицеллы близка к сферической. Именно поэтому в подавляющем большинстве МД исследований мицелл ДСН используют АЧ из этого интервала (чаще всего 60). В нашем исследовании размер МД ячейки и число молекул воды соответствовали концентрации ПАВ около 0,1 моль/л (для сравнения, ККМ ДСН составляет 0,0087 моль/л [4]), а концентрация добавленной соли составила около 1.3 ммоль/л. В [10] показано, что в таких условиях АЧ достигает 80, что и послужило основанием для нашего выбора исходного числа молекул ПАВ.

На первом этапе система моделировалась при постоянном давлении в течение 5 нс (использовался баростат Берендсена), что оказалось достаточным для самопроизвольной сборки ионов DS^- в мицеллу. На втором этапе полученная мицелла с окружающей ее водой были помещены в большую ячейку воды с ребром 11 нм. Затем были добавлены ионы NPr_4^+ и Cl^- . Число молекул воды составляло более 42 тысяч. Система моделировалась при постоянном давлении в течение 1 нс для уравнивания. Из конечной конфигурации путем генерации случайных скоростей были получены еще две конфигурации, которые затем также уравнивались 1 нс.

Полученные три конфигурации стали исходными для трех продуктивных прогонов. Они проводились при постоянном объеме в течение 15–30 нс. Большие длительности прогонов обусловлены низкой подвижностью исследуемого иона и спецификой вычисления коэффициента диффузии (см. ниже).

Для вычисления характеристик иона NPr_4^+ в растворе без мицеллы также было проведено моделирование одиночного иона в ячейке воды с ребром 6.5 нм в течение 5 нс при тех же параметрах, что и описанные выше моделирования.

Результаты и обсуждение

Известно, что мицеллы ПАВ с повышенным числом агрегации имеют несферическую форму. До некоторого предела АЧ (как правило, несколько сотен) эта форма является компактной и напоминает эллипсоид. Для оценки формы образованной в результате самосборки мицеллы были вычислены ее размеры (в направлении главных осей инерции). Они составили в среднем $5.2 \times 4.6 \times 3.8$ нм, что соответствует компактной упаковке и согласуется с экспериментальными данными [10].

Чтобы выяснить локализацию иона относительно мицеллы, была построена зависимость расстояния от центра масс иона до поверхности мицеллы от времени (рис. 2). Расстояние до поверхности вычислялось как расстояние до ближайшего атома, принадлежащего иону DS^- . Видно, что в течение некоторого времени (1–15 нс, в зависимости от начальной конфигурации) ион движется в растворе на удалении от мицеллы, затем он приближается к мицелле и все последующее время остается на расстоянии $d = 0.21$ нм от нее. Продуктивный прогон останавливался, когда ион оставался на таком расстоянии более 13 нс. Поскольку в используемых потенциальных моделях ван-дер-Ваальсовы взаимодействия описаны потенциалом Леннарда-Джонса,

минимальное расстояние между двумя атомами, при котором они начинают отталкиваться, вычисляется по формуле

$$d_0 = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \cdot 2^{1/6}, \quad (1)$$

где σ_1 и σ_2 — параметры потенциала Леннард-Джонса для этих атомов. Для атомов Н в NPr_4^+ и ДС^- $d_0 = \frac{0.247 \text{ нм} + 0.265 \text{ нм}}{2} \cdot 2^{1/6} = 0.29 \text{ нм}$. Сравнение d с d_0 показывает, что ион NPr_4^+ прибли-

жается к мицелле вплотную, без промежуточного слоя воды, преодолевая межмолекулярные силы отталкивания. Это свидетельствует об адсорбции NPr_4^+ в слое Штерна мицеллы ДСН (рис. 1Б). В свою очередь то, что ион не десорбируется в течение длительного времени, говорит о значительной энергетической выгоды адсорбции.

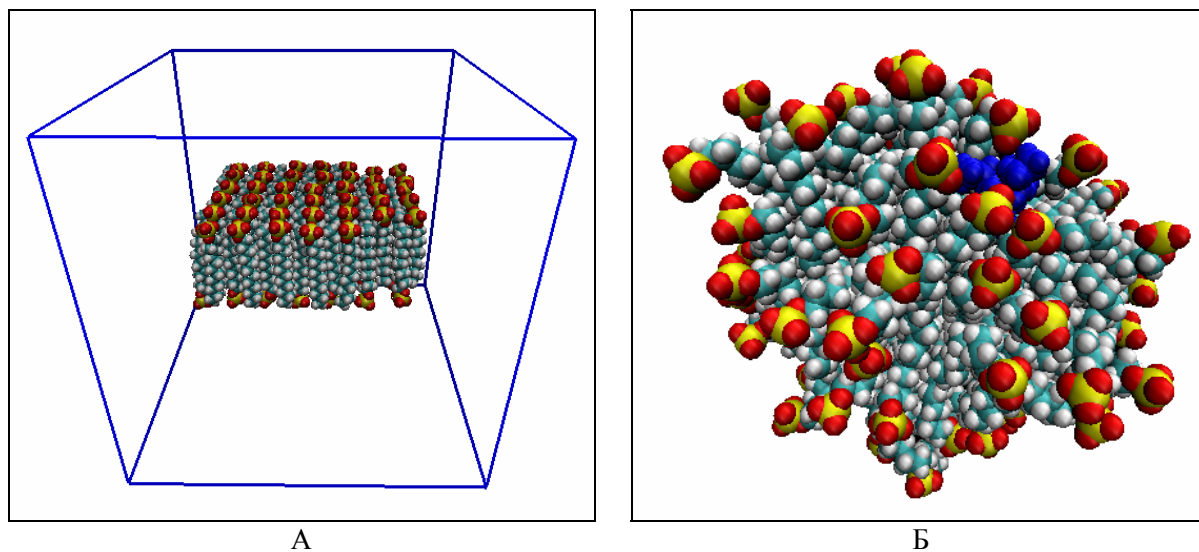


Рисунок 1. А: Начальная конфигурация для самосборки мицеллы; Б: Адсорбированный на мицелле ДСН ион NPr_4^+ (выделен синим цветом). Другие ионы и вода не показаны.

Для оценки подвижности иона после адсорбции был вычислен его коэффициент диффузии и сопоставлен с таковым в чистой воде. Для этого использовалось уравнение Эйнштейна:

$$\langle (\Delta r(t))^2 \rangle = 6Dt, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии, t — интервал времени, $\Delta r(t)$ — среднее смещение частицы за интервал t . Из него следует, что зависимость $\langle (\Delta r(t))^2 \rangle$ линейна, а искомый коэффициент является ее угловым коэффициентом, умноженным на 6. Однако зависимости, полученные из результатов МД моделирования, как правило, имеют изгибы при больших t . Поэтому для вычисления D используются только начальные участки зависимостей, близкие к прямой линии. В работе использовался участок 100–800 пс для частицы в чистой воде и на поверхности мицеллы и 100–400 пс для частицы до адсорбции (этот расчет возможно провести только по короткому интервалу, потому что адсорбция происходит относительно быстро). Полученные зависимости приведены на рис. 3, значения D — в табл. 3.

Таблица 3. Коэффициенты диффузии иона NPr_4^+ в разных условиях.

Условия	Чистая вода	Раствор ДСН (до адсорбции)	Поверхность мицеллы
$D, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	1.2	1.0	0.2

Видно, что коэффициент диффузии иона в мицеллярном растворе до адсорбции близок к таковому в чистой воде, что свидетельствует о практически свободном движении иона. Некоторое замедление объясняется наличием в растворе ионов Na^+ в большой концентрации. После адсорбции коэффициент диффузии уменьшается в 5 раз.

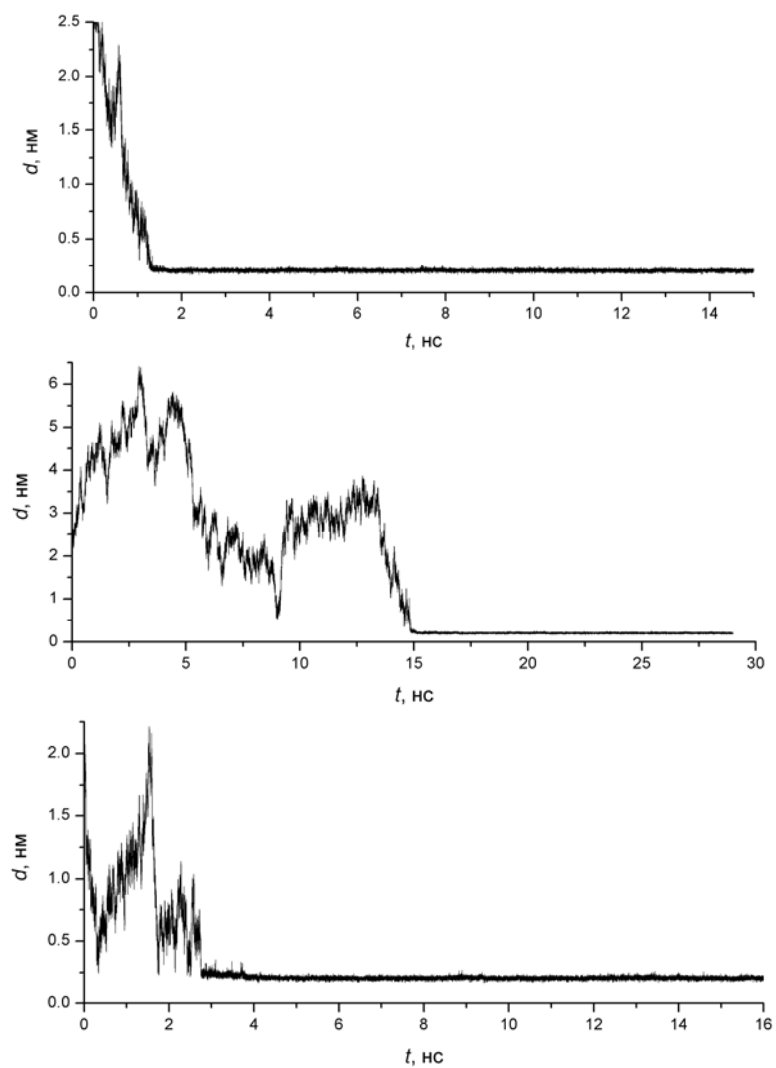


Рисунок 2. Зависимость расстояния ион–мицелла от времени для трех продуктивных прогонов.

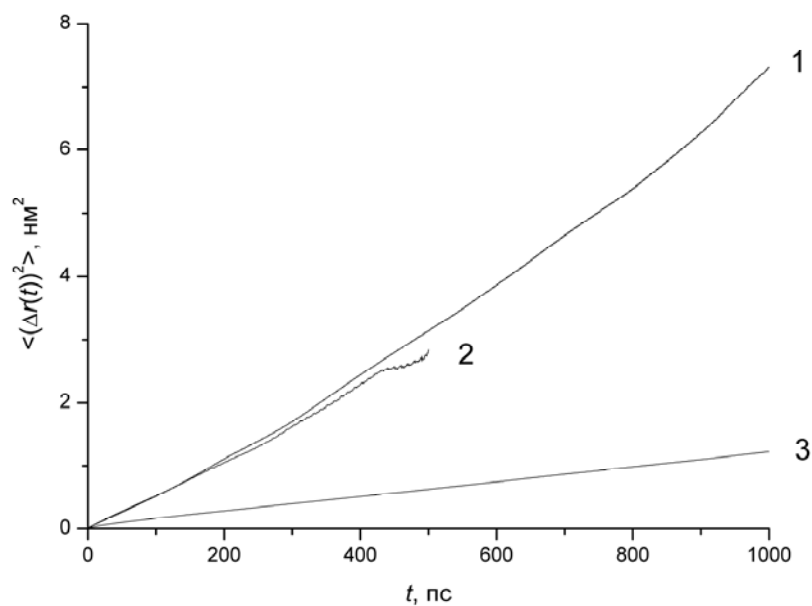


Рисунок 3. Зависимость среднеквадратичного смещения иона NPr_4^+ от времени в разных условиях. 1 — в чистой воде; 2 — в мицеллярном растворе до адсорбции; 3 — на поверхности мицеллы (усреднение по трем продуктивным прогонам).

Выводы

Методом молекулярно-динамического моделирования изучено поведение иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия. Обнаружено, что ион прочно адсорбируется на поверхности мицеллы (в ее слое Штерна). При этом подвижность иона значительно снижается.

Полученные результаты подтверждают адекватность использованного подхода и потенциальных моделей. В будущем предполагается провести подобное исследование поведения других частиц (в частности, молекул трифенилметановых и бетаиновых красителей) в мицеллярных растворах ДСН и других ПАВ.

Литература

1. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. // Харьков: Издательство Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. 2004. 326 с.
2. Liu G., Zhang H., Liu G., Yuan S., Liu C. Tetraalkylammonium interactions with dodecyl sulfate micelles: a molecular dynamics study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol.18. P.878-885.
3. Roussel G., Michaux C., Perpete E.A. Multiscale molecular dynamics simulations of sodium dodecylsulfate micelles: from coarse-grained to all-atom resolution. // *J. Mol. Model.* 2014. Vol.20. P.2469.
4. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A. Development and Testing of a General Amber Force Field. // *J. Comput. Chem.* 2004. Vol.25, No.9. P.1157–1174.
5. Yan H., Yuan S.L., Xu G.Y., Liu C.B. Effect of Ca²⁺ and Mg²⁺ Ions on Surfactant Solutions Investigated by Molecular Dynamics Simulation. // *Langmuir.* 2010. Vol.26, No.13. P.10448-10459.
6. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
7. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol.14. P.1347–1363.
8. Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W., Kollman P.A. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol.97, No.40. P.10269–10280.
9. 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.
10. Grieser F., Drummond C.J. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques. // *J. Phys. Chem.* 1988. Vol.92. P.5580-5593.

References

1. Mchedlov-Petrosyan N.O. Differencirovanie sily organicheskikh kislot v istinnyh i organizovannyh rastvorah. // Harkov: Izdatelstvo Harkovskogo nacionalnogo universiteta imeni V.N. Karazina. 2004. 326 s.
2. Liu G., Zhang H., Liu G., Yuan S., Liu C. Tetraalkylammonium interactions with dodecyl sulfate micelles: a molecular dynamics study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol.18. P.878-885.
3. Roussel G., Michaux C., Perpete E.A. Multiscale molecular dynamics simulations of sodium dodecylsulfate micelles: from coarse-grained to all-atom resolution. // *J. Mol. Model.* 2014. Vol.20. P.2469.
4. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A. Development and Testing of a General Amber Force Field. // *J. Comput. Chem.* 2004. Vol.25, No.9. P.1157–1174.
5. Yan H., Yuan S.L., Xu G.Y., Liu C.B. Effect of Ca²⁺ and Mg²⁺ Ions on Surfactant Solutions Investigated by Molecular Dynamics Simulation. // *Langmuir.* 2010. Vol.26, No.13. P.10448-10459.
6. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. // J. Comput. Chem. 1993. Vol.14. P.1347–1363.
- Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W., Kollman P.A. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. // J. Phys. Chem. 1993. Vol.97, No.40. P.10269–10280.
- 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.
- Grieser F., Drummond C.J. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques. // J. Phys. Chem. 1988. Vol.92. P.5580-5593.

Поступила до редакції 10 березня 2016 р.

В.С. Фарафонов, О.В. Лебідь. Вивчення локалізації іона тетрапропіламонію у міцелярному розчині додецилсульфату натрію методом молекулярно-динамічного моделювання.

Методом молекулярно-динамічного моделювання вивчена поведінка іона тетрапропіламонію у міцелярному розчині додецилсульфату натрію. Виявлений факт міцної адсорбції іона на поверхні міцели. Обчислений коефіцієнт дифузії іона у чистій воді та на поверхні міцели. Встановлено зниження рухливості іона після адсорбції.

Ключові слова: додецилсульфат натрію, тетрапропіламоній, міцела, адсорбція, молекулярно-динамічне моделювання, коефіцієнт дифузії.

V.S. Farafonov, A.V. Lebed. Investigating localization of a tetrapropylammonium ion in a micellar solution of sodium dodecylsulfate by means of molecular dynamics simulation.

Localization of a tetrapropylammonium ion in a micellar solution of sodium dodecylsulfate has been investigated by means of molecular dynamics simulation. Strong adsorption of the ion on the micelle surface was revealed. Diffusion coefficient of the ion in pure water and on the micelle surface were calculated. Decreasing the mobility of the ion after adsorption was found.

Keywords: sodium dodecylsulfate, tetrapropylammonium, micelle, adsorption, molecular dynamics simulation, diffusion coefficient.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016

УДК 539.192

ОСОБЕННОСТИ ДЕНДРИТНОГО РОСТА МОНОСЛОЕВ N-АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ АЛАНИНА НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Е. С. Карташинская, Ю. Б. Высоцкий

Показано, что рост температуры и уменьшение длины углеводородной цепи ПАВ сказывается на увеличении содержания бесконечных «линейных» 1D-кластеров, приводя к дендритности образующегося монослоя на межфазной поверхности вода/воздух. Преимущественное образование ассоциатов на основе димеров с «параллельным» ориентированием гидрофильных «голов» ПАВ, приводящее к формированию «линейных» 1D-кластеров, связано с потерей СН•••НС-взаимодействий при «последовательном» ориентировании молекул с объемными гидрофильными частями, несмотря на практически равные дестабилизирующие вклады обоих типов взаимодействий «голов» в энергию Гиббса кластеризации.

Ключевые слова: неионогенные ПАВ, температурный эффект, дендритная структура.

Введение

2D-Монослои различных классов поверхностно-активных соединений являются хорошими модельными системами для изучения большого числа проблем в физической химии, биологии, биохимии. Одной из них является вопрос соотношения между структурой кристаллической решетки образующихся монослоев и их морфологией, что интересно с точки зрения материаловедения [1]. На структуру монослоев ПАВ оказывает влияние большое число факторов, в частности, температурные условия проведения эксперимента [2-4], pH субфазы, а также наличие в ней добавок органической или неорганической природы [5-7]. С развитием методов микроскопии [8, 9, 10] стало возможным исследовать не только фазовые переходы в монослоях, но и получать информацию относительно формы и структуры их доменов, полученных при варьировании условий кластерообразования соответствующих соединений.

Большое количество работ посвящено экспериментальному исследованию морфологии дифильных монослоев. Среди них можно отметить работы Hoffmann и соавт. [11], исследовавших монослои гомо- и гетерохиральных N-ацилпроизводных аминокислот в зависимости от свойств водной субфазы (pH, наличие ионов металлов в ней). Авторы объясняют морфологические особенности гомохиральных доменов ПАВ с позиции модели их электростатического роста. В целом, образование дендритных структур характерно для любых систем, где рост кластеров определяется диффузионным механизмом [12, 13]. Отметим, что дендритную структуру монослоев хирального ПАВ D-миристоилаланина Akamatsu и соавт. [14] объясняют в рамках теории микрорастворимости. В работе Miller и Möhwald [15], посвященной исследованию структуры монослоев фосфолипидов, морфологию доменов последних объясняют с позиции диффузионной модели с примесями, поскольку данные исследования были проведены с использованием красителей с помощью поляризационной флуоресцентной микроскопии. Следует сказать также, что морфологические особенности доменов, образующихся в процессе формирования 2D-пленок различных классов ПАВ, также зависят от строения молекул исследуемого класса дифильных соединений. Так, в работах [16, 17] была показана зависимость формы доменов гидроксистеариновой кислоты от положения ОН-группы относительно гидрофобного радикала молекулы. А исследования [18, 19] показали, что на форму доменов карбоновых кислот влияет наличие в их гидрофобных цепях двойных связей, а также их конформационные особенности. Также различная структура доменов характерна для энантиомерно чистых и рацемических монослоев ПАВ [20].

Целью настоящей работы является квантово-химический анализ влияния температуры и длины цепи на морфологические особенности протекания кластеризации неионогенных ПАВ на примере левовращающих стереоизомеров N-ацилпроизводных аланина с длиной алкильной цепи от 8 до 17 метиленовых фрагментов на межфазной поверхности вода/воздух.

Модель и методы проведения расчетов

Предпосылкой к применению квантово-химического подхода относительно морфологии пленок ПАВ явились работы, посвященные изучению температурной зависимости энергии Гиббса кластеризации [21, 22], на основе которой можно определить пороговую температуру, ниже которой ПАВ с заданной длиной цепи способны самопроизвольно образовывать 2D-монослой. Необходимым условием для оценки «температурного эффекта» является знание вкладов межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и взаимодействий между гидрофильными «головами» ПАВ в энтальпию и энтропию кластеризации, величина которых также зависит от температуры. Эта температурная зависимость может быть учтена в нескольких схемах с различной степенью их теоретической обоснованности. В данной работе использована наиболее упрощенная схема, позволяющая использовать величины упомянутых вкладов, определенных лишь для одной температуры. Величина соответствующих вкладов для N-ацилпроизводных аланина была оценена с помощью аддитивной схемы. Данная схема была построена нами для оценки термодинамических параметров кластеризации 2D-пленок неионогенных ПАВ в предыдущей работе [23]. Она основана на анализе значений термодинамических параметров кластеризации малых ассоциатов в зависимости от длины цепи. Аналогично 2D-монослоям разработанный подход может быть применен и к определению энергии Гиббса кластеризации «линейных» 1D-кластеров при различных температурах. Это дает возможность рассчитать относительное количество одномерных или двумерных бесконечных кластеров при той или иной температуре для ПАВ с заданной длиной цепи и таким образом оценить морфологию образующихся пленок.

В данной работе для оценки морфологических особенностей пленок ПАВ мы используем расчетные значения термодинамических параметров кластеризации левовращающих стереоизомеров N-ацилпроизводных аланина на поверхности раздела фаз вода/воздух. Эти параметры были рассчитаны ранее [23] с использованием квантово-химического программного пакета Морас2000 в рамках полуэмпирического метода PM3 [24]. Использование данного метода в серии работ, посвященных изучению поведения различных классов ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух, обусловлено его параметризацией по теплотам образования [25, 26]. Кроме того данный метод содержит в себе атом-атомные потенциалы, позволяющие в определенной мере учитывать дисперсионное взаимодействие молекул при расчете Ван-дер-ваальсовских кластеров. Несмотря на то, что метод PM3 переоценивает силы $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между гидрофобными цепями молекул ПАВ) [27], все же он адекватно воспроизводит термодинамические и структурные параметры кластеризации различных классов неионогенных дифильных соединений (см., например, [28-30]).

Используемые в данной работе расчетные значения термодинамических параметров кластеризации N-ацилпроизводных аланина были получены в рамках квантово-химической модели, детально описанной нами ранее [31]. Согласно данной схеме было рассмотрено поведение одиннадцати классов дифильных соединений (насыщенных и монооксиэтилированных спиртов, тиоспиртов, аминов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот, α -амино- и α -гидроксикислот, амидов карбоновых кислот и замещенных меламина). Для N-ацилпроизводных аланина в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3 были рассчитаны их термодинамические параметры кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух при нескольких температурах: 288 К, 293 К и 298 К, что позволяет провести анализ влияния данного фактора на морфологические особенности образующихся монослоев.

Результаты и обсуждение

Геометрические параметры элементарных ячеек 2D-пленок N-ацилпроизводных аланина. Рассмотрим вначале геометрию элементарных ячеек гомохиральных монослоев N-ацилпроизводных аланина, фрагмент которых схематически приведен на рис. 1. Здесь красным пунктиром обозначены структурные типы гомохиральных димеров, формирующие данный тип пленки, в p и q-направлениях распространения монослоя на межфазной поверхности. Молекулы мономеров обозначены квадратом и буквой S, что соответствует левовращающему стереоизомеру. Стрелкой обозначен вектор, условно проведенный через центры атомов азота амидной связи и углерода метильной группы аланина и направленный от азота к углероду. На-

правление данных векторов было принято условно для определения взаимного ориентирования «голов» мономеров в димерах и более крупных кластерах в p и q -направлениях распространения монослоя. В соответствии с таким обозначением, структуры димеров ПАВ условно разделены на два типа – с «параллельной» (p) и «последовательной» (s) взаимной ориентацией «голов». Структура «последовательных» и «параллельных» димеров для N-ацилпроизводных аланина приведена на рис. 2 и соответствует ассоциатам, построенным на основе наиболее энергетически предпочтительных конформаций мономеров. Описанные структуры димеров формируют косоугольную элементарную ячейку 2D-монослоев. Геометрические параметры элементарной ячейки, полученные в рамках метода РМЗ, составили: $a=4.65\text{\AA}$, $b=6.20\text{\AA}$, $\theta=100^\circ$ и угол наклона гидрофобных цепей ПАВ относительно нормали к межфазной поверхности $t=47^\circ$ [23]. Полученные значения, хорошо согласуются с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа: $a=4.93\text{\AA}$, $b=5.64\text{\AA}$, $\theta=104^\circ$, $t=46^\circ$ [20].

Термодинамические параметры образования бесконечных 1D и 2D-кластеров N-ацилпроизводных аланина. В нашей предыдущей работе [23] для оценки термодинамических параметров пленкообразования рассматриваемых ПАВ с описанной выше элементарной ячейкой были построены ряды малых кластеров с длиной цепи 8-17 углеродных атомов. Для мономеров и малых ассоциатов в рамках метода РМЗ были рассчитаны их энтальпия и энтропия образования, что в дальнейшем позволило рассчитать значения термодинамических параметров кластеризации для рассматриваемых кластеров. Корреляционный анализ зависимостей термодинамических параметров кластеризации ассоциатов позволил определить значение вкладов парных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализующихся между гидрофобными цепями молекул, и взаимодействий между гидрофильными частями. Близость вкладов $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий для малых кластеров разной размерности позволила объединить все частные корреляционные зависимости в общую и разработать аддитивную схему. Согласно этой схеме значения термодинамических параметров кластеризации замещенных алканов могут быть представлены через сумму вкладов, вносимых парными $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействиями и взаимодействиями между гидрофильными частями молекул ПАВ. После некоторых преобразований выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации, приходящиеся на одну молекулу мономера бесконечных 2D-кластеров дифильных соединений, будут описываться линейными зависимостями вида:

$$\Delta H_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_{a,\infty}/m, \quad \Delta S_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta S} + U_{\Delta S} \cdot K_{a,\infty}/m. \quad (1)$$

Здесь $K_{a,\infty}/m$ – число межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных кластеров, которое зависит от длины углеводородной цепи замещенных алканов (n) и структурных особенностей кластеров. Коэффициенты $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta H}$ и $V_{\Delta S}$, $U_{\Delta S}$ – это значения вкладов взаимодействий «голов» и межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий соответственно, приходящихся на один мономер рассматриваемых пленок в энтальпию и энтропию кластеризации. Эти вклады зависят от класса ПАВ, температуры и структурных особенностей конформеров, формирующих кластер.

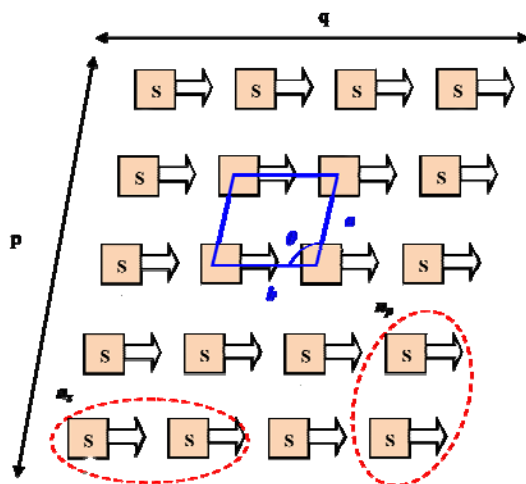


Рисунок 1. Схематический фрагмент гомохирального монослоя N-ацилпроизводных аланина

Значения вкладов межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий и взаимодействий гидрофильных частей ПАВ, а также зависимости числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных кластеров, от длины цепи N-ацилпроизводных аланина при 288 К приведены в табл. 1. На основе этих данных не представляет затруднений рассчитать значение энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер бесконечных 1D и 2D-кластеров при 288 К, воспользовавшись выражением:

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_{a,\infty}/m - V_{\Delta S} \cdot T - U_{\Delta S} \cdot T \cdot K_{a,\infty}/m. \quad (2)$$

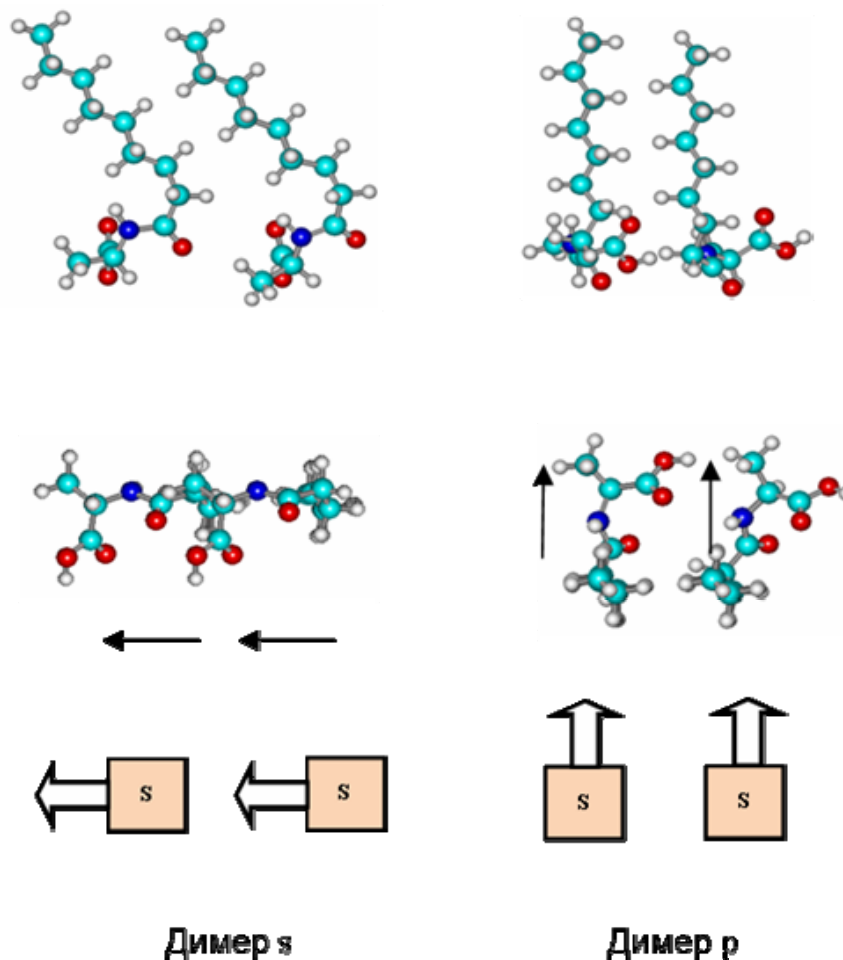


Рисунок 2. Геометрические структуры димеров N-ацилпроизводных аланина, построенные на основе наиболее энергетически выгодной структуры мономера (число метиленовых фрагментов $n=8$).

Таблица 1. Значения коэффициентов для расчета термодинамических параметров кластеризации, приходящихся на один мономер N-ацилпроизводных аланина при 288 К.

Тип бесконечного кластера	$K_{a,\infty}/m$ *	$\Delta H_{288,\infty}^{Cl}$, кДж/моль		$\Delta S_{288,\infty}^{Cl}$, Дж/(моль·К)	
		$V_{\Delta H} \pm \Delta V_{\Delta H}$	$U_{\Delta H} \pm \Delta U_{\Delta H}$	$V_{\Delta S} \pm \Delta V_{\Delta S}$	$U_{\Delta S} \pm \Delta U_{\Delta S}$
1D-кластер в p-направлении	$\{(n-1)/2\}$	-9.10 ± 1.00	-10.25 ± 0.14	-115.0 ± 6.7	-22.36 ± 1.0
1D-кластер в q-направлении	$\{(n-3)/2\}$	-5.19 ± 0.89	-10.25 ± 0.14	-99.5 ± 6.0	-22.36 ± 1.0
2D-кластер	$\{(n-3)/2\} + \{(n-1)/2\}$	-14.29 ± 1.89	-10.25 ± 0.14	-214.43 ± 12.7	-22.36 ± 1.0

* $\{\dots\}$ обозначает целую часть числа

Поскольку ранее [23] расчет термодинамических параметров кластеризации для N-ацилпроизводных аланина был выполнен для трех температур 288 К, 293 К и 298 К, то были получены соответствующие значения вкладов для формул (1) (см. табл. 2), позволяющие рассчитать $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$ при этих температурах и построить температурные зависимости $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$. Полученные зависимости для бесконечных 1D и 2D-кластеров N-ацилпроизводных аланина с длиной углеводородной цепи от 10 до 25 метиленовых фрагментов представлены на рис. 3 и указывают на следующую закономерность. Для короткоцепочечных молекул характерно предпочтительное образование «линейных» 1D-кластеров по сравнению с 2D-пленкой. При этом «линейные» кластеры в r-направлении распространения монослоя, состоящие из «параллельных» димеров, являются более энергетически выгодными, чем кластеры на основе «последовательных» димеров. Вклад того или иного взаимодействия «голов» ПАВ в димере в энергию Гиббса определяется балансом вкладов соответствующих взаимодействий в энтальпию и энтропию кластеризации. Например, для рассматриваемых производных аланина вклад взаимодействий между гидрофильными частями ПАВ «последовательных» димеров в энтальпию и энтропию кластеризации является большим по модулю, чем вклад соответствующего взаимодействия «параллельно» расположенных гидрофильных частей. В итоге вклады «параллельных» и «последовательных» взаимодействий гидрофильных групп в энергию Гиббса кластеризации являются практически одинаковыми. При этом чуть большей предпочтительностью отличаются «последовательные» взаимодействия «голов» производных аланина. Для других ПАВ может наблюдаться иная картина, когда меньший вклад в энергию Гиббса кластеризации вносят взаимодействия, реализующиеся между гидрофильными частями в «параллельных» димерах, чем в «последовательных». Однако, в большинстве случаев для рассмотренных нами ранее классов ПАВ положительный вклад «параллельных» взаимодействий гидрофильных групп в величину энергии Гиббса является меньшим, чем «последовательных» взаимодействий (как, например, в случае α -гидроксикарбоновых кислот [28]).

Таблица 2. Значения коэффициентов для расчета термодинамических характеристик, приходящихся на одну молекулу мономера пленок N-ацилпроизводных аланина.

Тип бесконечного кластера	$\Delta H_{(T),\infty}^{Cl}/m$, кДж/моль		$\Delta S_{(T),\infty}^{Cl}/m$, Дж/(моль·К)	
	$V_{\Delta H}$	$U_{\Delta H}$	$V_{\Delta S}$	$U_{\Delta S}$
T=288 К				
1D (p)	-9.10	-10.25	-114.97	-22.36
1D (q)	-5.19	-10.25	-99.45	-22.36
2D	-14.29	-10.25	-214.43	-22.36
T=293 К				
1D (p)	-10.32	-10.06	-119.09	-21.74
1D (q)	-6.21	-10.06	-102.91	-21.74
2D	-16.53	-10.06	-222.00	-21.74
T=298 К				
1D (p)	-8.98	-10.26	-114.57	-21.41
1D (q)	-5.06	-10.26	-99.02	-21.41
2D	-14.05	-10.26	-213.59	-21.41

На основе температурных зависимостей энергии Гиббса кластеризации представляется возможным рассчитать процентное соотношение «линейных» 1D и 2D-монослоев, содержащихся в пленке дифильных веществ. Для этого воспользуемся предложенным и апробированным нами ранее подходом к оценке «температурного эффекта» кластеризации ПАВ [21].

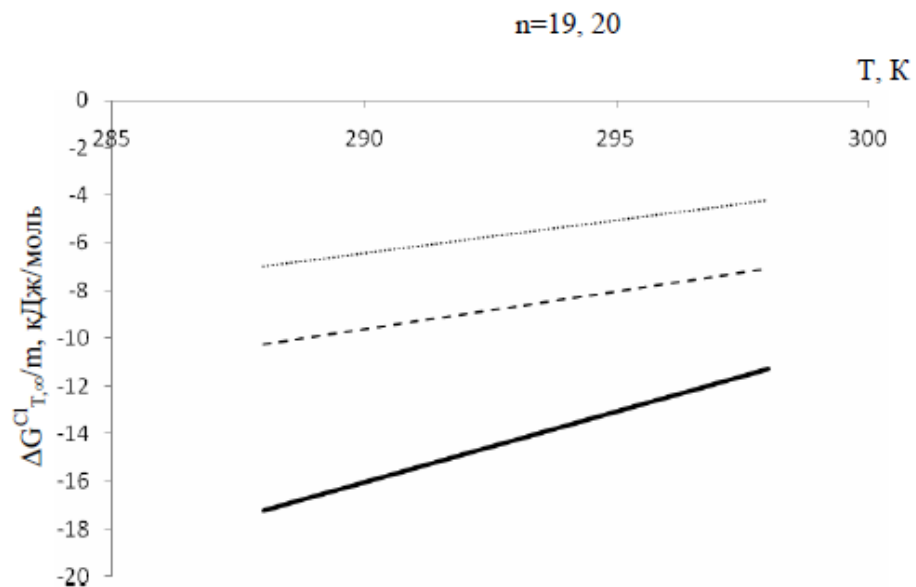
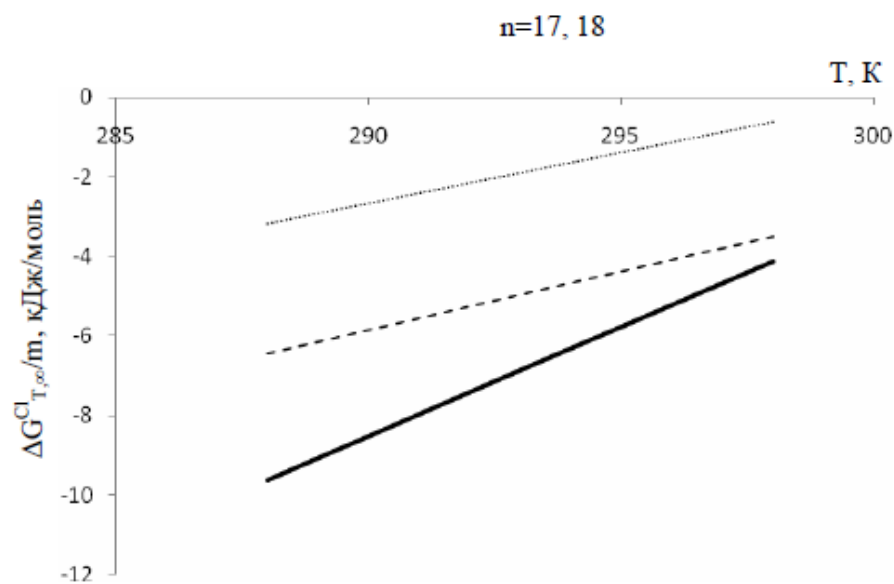
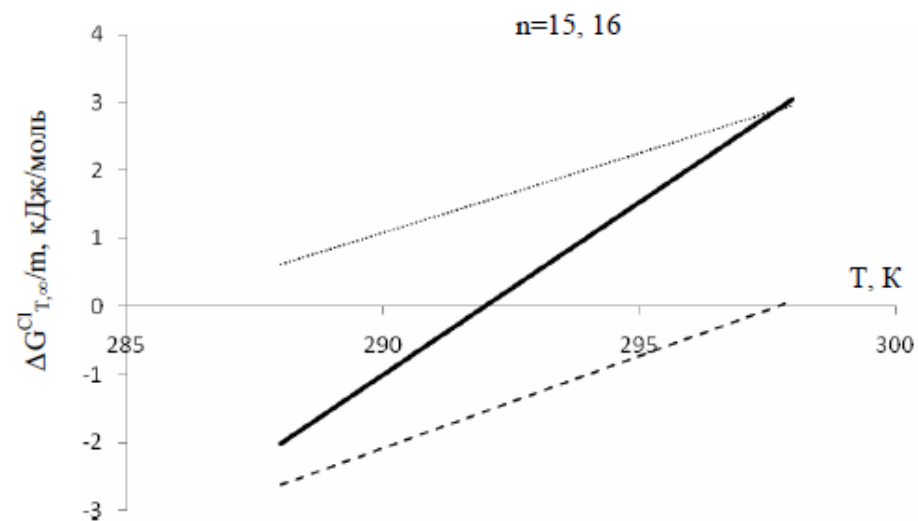
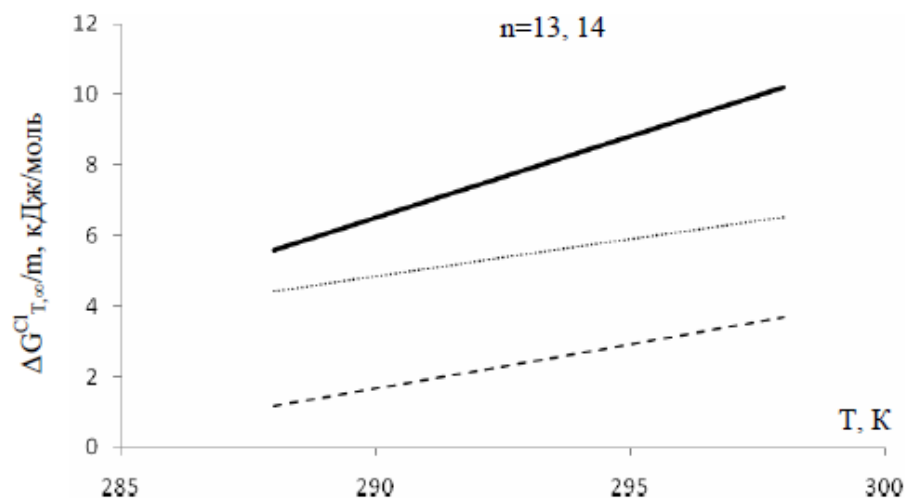


Рисунок 3. Зависимость энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер бесконечного кластера N-ацилпроизводных аланина, от температуры: зависимости для 2D-пленки обозначены сплошной линией, для 1D линейных кластеров в r и q-направлениях распространения монослоя пунктирной и точечной линией соответственно.

Температурная зависимость термодинамических и структурных параметров кластеризации ПАВ. Как видно из данных табл. 2, значения коэффициентов $U_{\Delta H}$, $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta S}$ и $V_{\Delta S}$, участвующие в выражениях (1) и (2), зависят от температуры. Поэтому при описании температурной зависимости энергии Гиббса кластеризации есть несколько различных возможностей учета данного фактора, которые можно реализовать в нижеприведенных схемах по мере их теоретического упрощения. Основная идея схемы 1 состоит в использовании температурных зависимостей энтальпии и энтропии кластеризации малых ассоциатов (димеров, тетрамеров), определенных через коэффициенты разложения теплоемкости (a , b , c'). Они, в свою очередь, как это было сделано для ΔH_{298}^{Cl} и ΔS_{298}^{Cl} , должны быть разложены на вклады от гидрофильных частей взаимодействующих молекул ПАВ и СН \cdots НС-взаимодействий. Значения ΔH_{298}^{Cl} , ΔS_{298}^{Cl} , a , b и c' должны быть также разложены по вкладам от взаимодействия «голов» ПАВ и СН \cdots НС-взаимодействий. Ввиду отсутствия справочных данных для значений коэффициентов разложения теплоемкости (a , b , c') исследуемого класса ПАВ не представляется возможным применить эту схему расчета. Поэтому упрощение схемы 1 можно провести несколькими путями:

- соответствующие коэффициенты при T , T^2 , T^3 , $T \ln T$, $K_a T$, $K_a T^2$ и $K_a T \ln T$ могут быть найдены с помощью регрессионного анализа данных для ΔG_T^{Cl} при всех имеющихся температурах (288 К, 293 К, 298 К) (схема 2);
- для каждой из температур могут быть построены регрессионные зависимости для определения энтальпии и энтропии кластеризации малых кластеров (схема 3);
- температурной зависимостью коэффициентов для расчета энтальпии и энтропии кластеризации можно пренебречь и использовать значения необходимых коэффициентов, найденных при одной из возможных температур, а зависимость энергии Гиббса кластеризации от температуры учитывать только при помощи сомножителя T во втором слагаемом формулы (2).

Ранее в работах [21, 22] мы продемонстрировали, что две последние схемы 3 и 4 корректно описывают температурную зависимость термодинамических параметров кластеризации. При этом погрешность описания $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$ в случае α -амино- и α -гидроксикислот в рамках рассматриваемых схем 3 и 4 составила 0,2-0,6 кДж/моль соответственно по сравнению с результатами расчетов, произведенными по аддитивной схеме в [28]. Это позволяет использовать значения $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$, полученные в рамках наиболее упрощенной схемы 4, для расчетов мольных долей (процентов) одномерных и двумерных монослоев ПАВ, исследование которых ранее проводилось только при одной температуре, как правило, 298 К. Результаты расчетов согласно схемы 4 для N-ацилпроизводных аланина проиллюстрированы на рис. 4. Как можно видеть на приведенном графике, чем длиннее гидрофобная цепь ПАВ и ниже температура, тем в большем количестве пленка содержит 2D-кластеры. С ростом температуры и укорочением длины цепи молекул увеличивается содержание одномерных кластеров на основе «параллельных» и «последовательных» димеров, причем получающийся монослой имеет более разветвленное (дендритное) строение в r -направлении.

Например, N-ацилпроизводные аланина с длиной цепи $n=15-16$ метиленовых фрагментов в интервале температур 278-298 К формируют преимущественно смесь, состоящую из двумерного кластера (63,79 – 18,94%) и «линейного» 1D-кластера в r -направлении (29,97 – 61,68%) (Рис. 4). В q -направлении 1D-кластер образуется незначительно (в пределах 6,24 – 19,38%). При увеличении длины цепи ПАВ до 17-18 углеродных атомов преимущество так же остается за образованием смеси «линейных» кластеров в r -направлении и 2D-кластеров, при этом содержание последних уже доходит до 91% при наименьшей из рассматриваемых температур. В то время как для высшей температурной границы характерно почти 1,5-кратное превышение совместного содержания «линейных» кластеров в r и q -направлении по сравнению с содержанием двумерных кластеров. Для соединений с $n>20$ во всем температурном интервале происходит преимущественное образование двумерных пленок (57,86 – 99,99%).

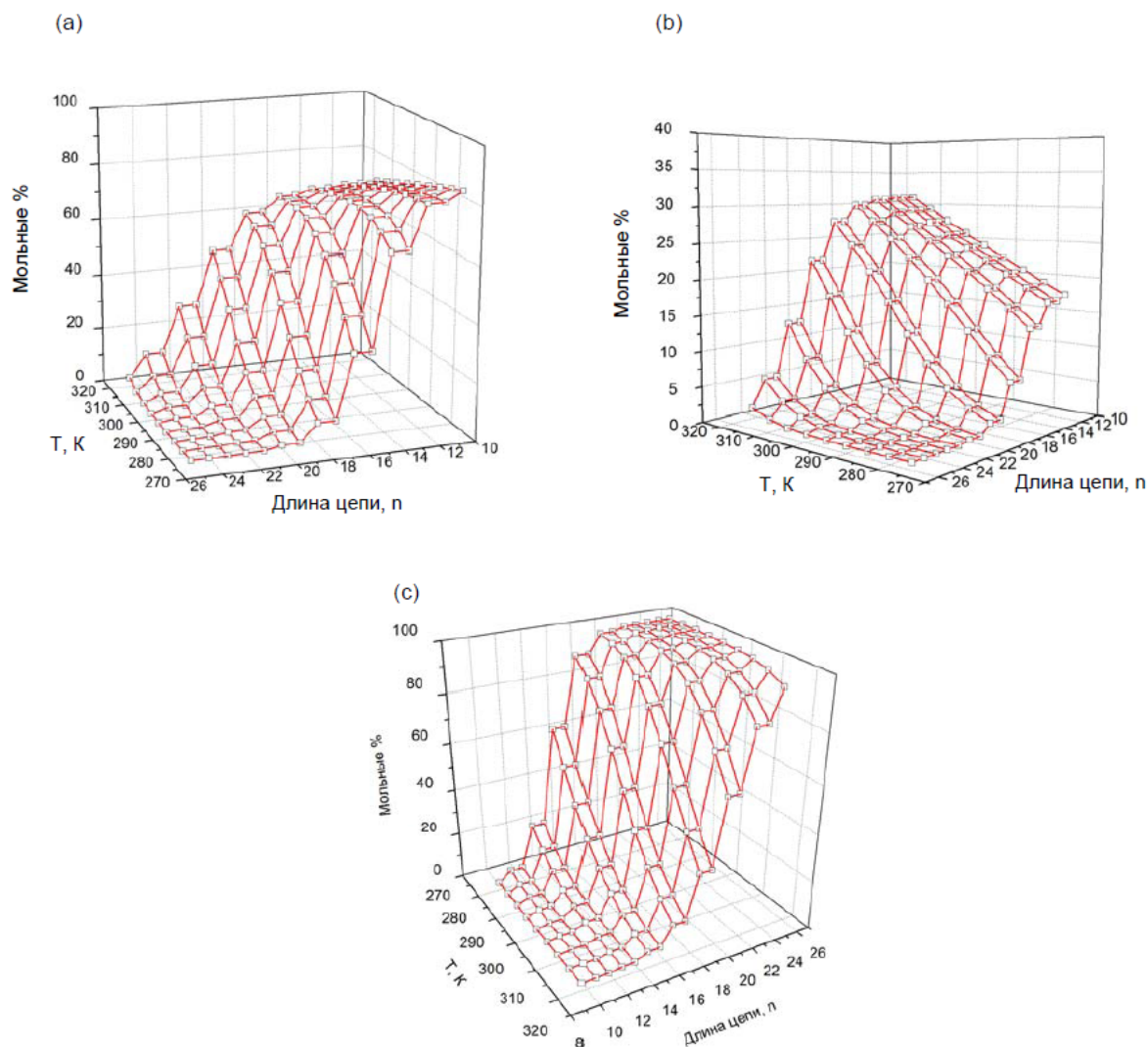


Рисунок 4. Зависимость содержания кластеров при формировании пленки N-ацилпроизводных аланина, рассчитанной в рамках схемы 4: а) 1D-кластеры в r-направлении распространения монослоя; б) 1D-кластеры в q-направлении распространения монослоя; в) 2D-кластеры.

Следует также обратить внимание на то, что зависимости на рис. 4 имеют ступенчатый характер, который обусловлен следующим фактором. Зависимость числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер рассматриваемых кластеров $K_{a,\infty}/m$, носит ступенчатый характер от длины цепи (см. табл.1), что отражается на характере изменения $\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m$ от n .

Таким образом, полученные расчетные данные для N-ацилпроизводных аланина хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований монослоев различных ПАВ методом брюстеровской микроскопии. В работе [2] авторы исследовали структуру монослоев нервоновой кислоты, диоктадециламина, этилстеарата и этилпальмитата и выявили, что образование монослоев данными ПАВ имеет ярко выраженный ориентационный порядок с образованием дендритов. При этом, как можно видеть на рис. 5, дендритность образующегося монослоя для ПАВ с заданной длиной цепи увеличивается с ростом температуры проведения эксперимента.

Структура 2D-пленок при 298 и 303 К была исследована Hoffmann и сотр. [11] для N-гексадецил-L-аланина. Авторы выявили, что, хотя полученные для монослоев П-А-изотермы практически идентичны, морфологические отличия образующихся монослоев существенны. При 298 К сразу же после процедуры введения ПАВ на поверхность воды наблюдается образо-

вание кристаллических «островков» размером в несколько миллиметров, сосуществующих с более мелкими лучеподобными структурами. С ростом поверхностного давления образуется однородный кристаллический монослой. Иная структура монослоя характерна для более высокой температуры 303 К. После процедуры нанесения ПАВ происходит образование изогнутых дендритных доменов, похожих на «крюки», которые исчезают по истечении 30 минут. Однако с увеличением поверхностного давления они появляются снова и уплотняются в более структурированный монослой, который, тем не менее, имеет дендритную структуру. В работе [32] была также выявлена дендритная структура монослоя N-гексадецил-L-аланина при чуть более высокой температуре 308 К. Таким образом, предсказанная нами на основе расчетных данных тенденция дендритного роста доменов ПАВ при повышении температуры подтверждается имеющимся экспериментом.

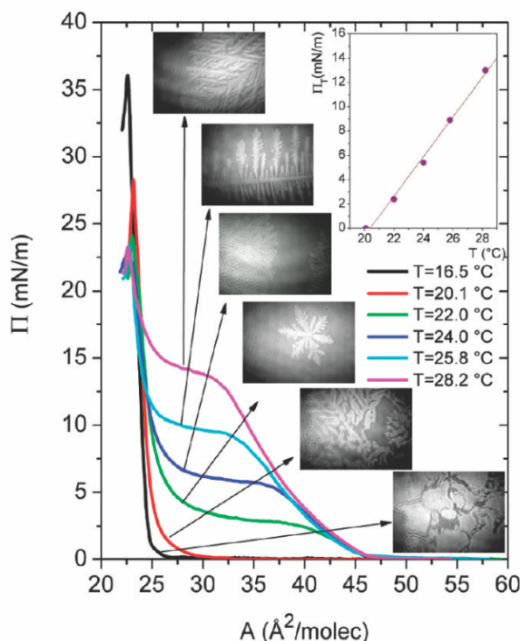


Рисунок 5. Фотографии структуры монослоев нервоновой кислоты при различных температурах, полученные с помощью микроскопии Брюстера. Воспроизведено из работы [2]. © American Chemical Society, 2010, подпись к рисунку: *Π-A-изотермы монослоев нервоновой кислоты при различных температурах (pH=5.7 - 5.8) и фотографии, полученные с помощью микроскопии Брюстера, для фазового перехода жидкорастянутый-жидкоконденсированный монослой. Внутренний рисунок: температурная зависимость равновесного давления фазового перехода.*

Существует довольно много теорий для описания процесса образования дендритных структур. Для монослоев были разработаны механизм, основанный на эффекте Марангони [33], и 2D-диффузионный механизм [34]. Первый подход описывает разветвленные структуры нерегулярной дендритной формы, второй же позволяет объяснить образование анизотропных форм путем введения параметра, описывающего силу анизотропии поверхностного натяжения. Для того чтобы ввести анизотропию, должна существовать направленная сила между взаимодействующими молекулами ПАВ, приводящая к предпочтительному росту структур в определенном направлении. Поскольку $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействия энергетически и структурно идентичны в обоих r и q -направлениях распространения монослоя, то решающую роль в образовании дендритных структур будет играть взаимодействие между гидрофильными частями ПАВ. Например, в случае образования монослоев N-гексадецил-L-аланина авторы [13] полагают, что за образование дендритных монослоев отвечают направленные амид-амидные H-связи между полярными «головами» производных N-ацил-аминокислот. Следует также учесть тот факт, что число парных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между молекулами ПАВ в кластерах в r и q -направлениях могут различаться и приводить к большей энергетической предпочтительности образования кластера в том направлении распространения пленки, в котором это число больше. В работе [35] мы показали, как зависит число $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между гидрофобными

цепями от геометрических размеров гидрофильной части ПАВ. Так, с увеличением геометрических размеров гидрофильной части молекулы ПАВ возникает необходимость в вертикальном сдвиге взаимодействующих молекул друг относительно друга во избежание их взаимного наложения. Это вызывает потерю одного или нескольких $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между гидрофобными цепями по сравнению с максимально возможным их числом для димеров ПАВ с заданной длиной. Такая потеря $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий вместе большим дестабилизирующим вкладом взаимодействий «голов» в димерах в одном из направлений распространения монослоя приводит к анизотропности роста пленки. В результате наблюдается преимущественное образование кластеров на основе более энергетически предпочтительных димеров с образованием «линейных» 1D-кластеров.

Такой подход к описанию дендритного роста кластеров ПАВ можно подтвердить, зная структуру элементарной ячейки 2D-монослоя. Как правило, энантиомерные дифильные молекулы образуют пленки с косоугольной элементарной ячейкой [11], где одна из сторон несколько больше второй. Тогда угол между двумя линейными кластерами в дендритной структуре, приведенной на рис. 6, можно определить как острый угол между p и q -направлениями элементарной ячейки монослоя ($180^\circ - \theta$). Для α -гидроксикислот этот острый угол составит 85° , для α -аминокислот - 77° , для N-ацилпроизводных аланина - 75° . Действительно, как зафиксировано авторами [11], угол между двумя основными ветвями «крюка», образующими дендритную структуру N-ацилпроизводных аланина, составляет 65° . Кроме того, на основе геометрии косоугольной элементарной ячейки можно объяснить хиральность доменов ПАВ, когда разветвление происходит лишь в одном из направлений той или иной ветви «крюка».

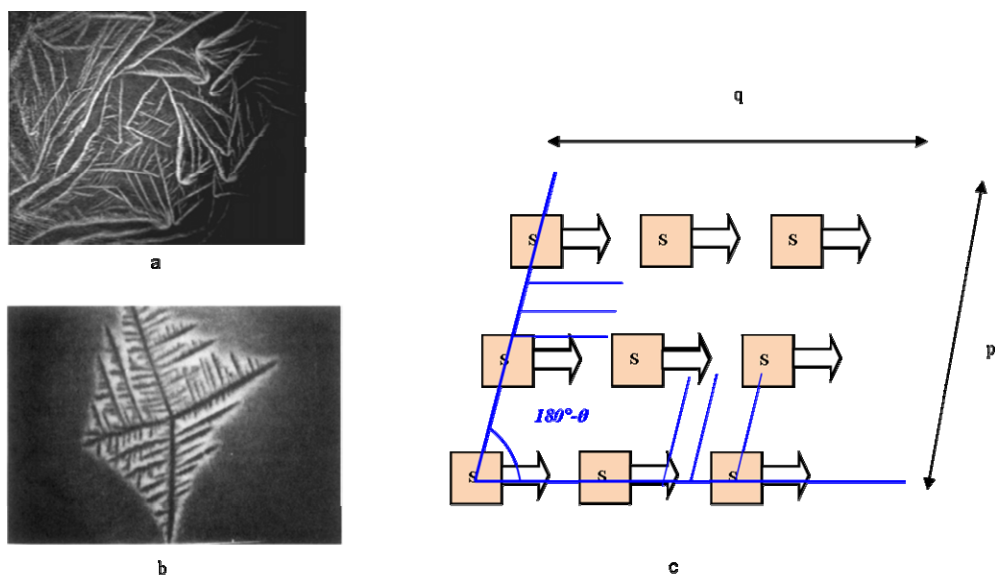


Рисунок 6. Структура дендритных кластеров ПАВ: а) фотография N-гексадецил-L-аланина на чистой водной поверхности ($\text{pH}=2$, $T=303\text{ K}$), полученная с помощью микроскопии Брюстера [11]; б) фотография N-тетрадецил-D-аланина на чистой водной поверхности ($\text{pH}=2$, $T=289,5\text{ K}$), полученная с помощью флуоресцентной микроскопии [14]; в) схема образования дендритных структур для левовращающих ПАВ.

Выводы

На примере левовращающих стереоизомеров N-ацилпроизводных аланина рассмотрена температурная зависимость морфологии пленок неионогенных дифильных соединений на межфазной поверхности вода/воздух. Установлено, что рост температуры и уменьшение длины углеводородной цепи ПАВ приводит к увеличению содержания бесконечных «линейных» 1D-кластеров, что сказывается на дендритности получаемого монослоя. Полученные результаты отвечают имеющимся экспериментальным данным [2]. Кластеризация ПАВ протекает анизотропно с преимущественным образованием «линейных» одномерных кластеров на основе димеров с «параллельной» ориентацией функциональных групп. Это связано с тем, что несмот-

ря на изоэнергетичность вкладов в энергию Гиббса кластеризации взаимодействий «параллельно» и «последовательно» расположенных гидрофильных «голов» ПАВ в *p* и *q*-направлениях распространения монослоя, в «последовательных» димерах реализуется меньшее число межмолекулярных СННС-взаимодействий ввиду стерических затруднений при ориентировании довольно объемных гидрофильных частей мономеров. Такой подход хорошо согласуется с результатами Брюстеровской микроскопии по структуре монослоев ПАВ при различных температурах [11, 32, 35], когда угол между основными ветвями дендритных кластеров соответствует углу между сторонами элементарной косоугольной ячейки монослоя, указывая на предпочтительность образования ассоциатов в одном из возможных направлений.

Литература

1. Weidemann, G.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D.; Bringezu, F.; De Meijere, K.; Möhwald, H. *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, 148-153.
2. Gutierrez-Campos, A.; Diaz-Leines, G.; Castillo, R. *J. Phys. Chem. B.* 2010, 114, 5034-5046.
3. Hossain, Md. M.; Iimura, K.; Kato, T. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 298, 348-355.
4. Islam, N.; Kato, T. *Langmuir.* 2003, 19, 7201-7205.
5. Johann, R.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D.; Möhwald, H. *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 2957-2965.
6. Shih, M.C.; Bohanon, T.M.; Mikrut, J.M.; Zschack, P.; Dutta, P. *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 1556-1559.
7. Kundu, S.; Langevin, D. *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2008, 325, 81-85.
8. Vollhardt, D. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2014, 19, 183-197.
9. Stine, K. *J. Brewster Angle Microscopy. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials: John Wiley & Sons, Ltd.,* 2012.
10. Schwartz, D. K.; Knobler, C. M. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 8849-8851.
11. Hoffmann, F.; Stine, K. J.; Hühnerfuss, H. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 240 - 252.
12. Witten, T. A.; Sander, L. M. *Phys. Rev. Lett.* 1981, 47, 1400-1403.
13. Witten, T. A.; Sander, L. M. *Phys. Rev. B.* 1983, 27, 5686-5697.
14. Akamatsu, S.; Bouloussa, O.; To, K.; Rondelez, F. *Phys. Rev. A.* 1992, 46, R4504-4507.
15. Miller, A.; Möhwald, H. *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 4258-4265.
16. Crisofolini, L.; Fontana, M.P.; Boga, C.; Konovalov, O. *Langmuir.* 2005, 21, 11213-11219.
17. Vollhardt, D.; Siegel, S.; Cadenhead, D. A. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 17448-17456.
18. Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, 6805-6812.
19. Iimura, K.; Yamauchi, Y.; Tsuchiya, Y.; Kato, T. *Langmuir.* 2001, 17, 4602 - 4609.
20. Nandi, N., Vollhardt, D. *Chem. Rev.* 2003, 103, 4033-4075.
21. Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller, R. *J. Phys. Chem. B.* 2012, 116, 8996 - 9006.
22. Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 11623-11628.
23. Фомина, Е.С.; Высоцкий, Ю.Б. *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія.* 2014, 2, 19-31.
24. Stewart, J. J. *МОРАС 2000.00 Manual.* Tokyo : Fujitsu Limited, 1999.
25. Соловьев, М.Е.; Соловьев, М.М. *Компьютерная химия.* М.: СОЛОН-Пресс, 2005, 536 с.
26. Stone, A. J. *The theory of intermolecular force.* Oxford: Clarendon Press, 1996.
27. Csonka, G.I.; Angyan, J.C.; Csonka, G.I. *J. Mol. Struct. (Theochem.).* 1997, 393, 31-38.
28. Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu. B.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller, R. *Soft Matter.* 2013, 9, 7601-7616.
29. Vysotsky, Yu. B.; Belyaeva, E. A.; Fomina, E. S.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 3187-3199.
30. Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu.B.; Belyaeva, E.A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V.B.; Miller, R. *J. Phys. Chem. C.* 2014, 118, 4122-4130.
31. Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A.; Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R. *J. Phys. Chem. C.* 2012, 116, 26358-26376.
32. Parazak, D. P.; Uang, J. Y.-J.; Turner, B.; Stine, K. J. *Langmuir.* 1994, 10, 3787-3793.
33. Bruinsma, R.; Rondelez, F.; Levine, A. *Eur. Phys. J. E.* 2001, 6, 191-200.
34. Brener, E.; Muller-Krumbhaar, H.; Temkin, D.; Abel, T. *Physica A.* 1998, 249, 73-81.

35. Vysotsky, Yu. B.; Kartashynska, E.S.; Belyaeva, E. A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller R. J. Phys. Chem. C. 2015, 119, 5523–5533.

References

1. Weidemann, G.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D.; Bringezu, F.; De Meijere, K.; Möhwald, H. J. Phys. Chem. B. 1998, 102, 148-153.
2. Gutierrez-Campos, A.; Diaz-Leines, G.; Castillo, R. J. Phys. Chem. B. 2010, 114, 5034-5046.
3. Hossain, Md. M.; Iimura, K.; Kato, T. J. Colloid Interface Sci. 2006, 298, 348–355.
4. Islam, N.; Kato, T. Langmuir. 2003, 19, 7201-7205.
5. Johann, R.; Brezesinski, G.; Vollhardt, D.; Möhwald, H. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 2957-2965.
6. Shih, M.C.; Bohanon, T.M.; Mikrut, J.M.; Zschack, P.; Dutta, P. J. Chem. Phys. 1992, 96, 1556-1559.
7. Kundu, S.; Langevin, D. Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 2008, 325, 81–85.
8. Vollhardt, D. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2014, 19, 183-197.
9. Stine, K. J. Brewster Angle Microscopy. Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials: John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
10. Schwartz, D. K.; Knobler, C. M. J. Phys. Chem. 1993, 97, 8849-8851.
11. Hoffmann, F.; Stine, K. J.; Hühnerfuss, H. J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 240 - 252.
12. Witten, T. A.; Sander, L. M. Phys. Rev. Lett. 1981, 47, 1400-1403.
13. Witten, T. A.; Sander, L. M. Phys. Rev. B. 1983, 27, 5686-5697.
14. Akamatsu, S.; Bouloussa, O.; To, K.; Rondelez, F. Phys. Rev. A. 1992, 46, R4504-4507.
15. Miller, A.; Möhwald, H. J. Chem. Phys. 1987, 86, 4258-4265.
16. Crisofolini, L.; Fontana, M.P.; Boga, C.; Konovalov, O. Langmuir. 2005, 21, 11213-11219.
17. Vollhardt, D.; Siegel, S.; Cadenhead, D. A. J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 17448-17456.
18. Vollhardt, D. J. Phys. Chem. C. 2007, 111, 6805-6812.
19. Iimura, K.; Yamauchi, Y.; Tsuchiya, Y.; Kato, T. Langmuir. 2001, 17, 4602 - 4609.
20. Nandi, N., Vollhardt, D. Chem. Rev. 2003, 103, 4033-4075.
21. Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller, R. J. Phys. Chem. B. 2012, 116, 8996 – 9006.
22. Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 11623-11628.
23. Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu.B. Naukovi praci DonNTU. Seriya: Himiya i himichna tehnologiya. 2014, 2, 19-31.
24. Stewart, J. J. MOPAC 2000.00 Manual. Tokyo : Fujitsu Limited, 1999.
25. Solov'ev, M. E.; Solov'ev, M. M. Komp'yuternaya himiya (in Russian). Moscow: SOLON-Press, 2005, 536 p.
26. Stone, A. J. The theory of intermolecular force. Oxford: Clarendon Press, 1996.
27. Csonka, G.I.; Angyan, J.C.; Csonka, G.I. J. Mol. Struct. (Theochem.). 1997, 393, 31-38.
28. Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu. B.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller, R. Soft Matter. 2013, 9, 7601-7616.
29. Vysotsky, Yu. B.; Belyaeva, E. A.; Fomina, E. S.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller R. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 3187-3199.
30. Fomina, E.S.; Vysotsky, Yu.B.; Belyaeva, E.A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V.B.; Miller, R. J. Phys. Chem. C. 2014, 118, 4122-4130.
31. Vysotsky, Yu. B.; Fomina, E. S.; Belyaeva, E. A.; Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R. J. Phys. Chem. C. 2012, 116, 26358-26376.
32. Parazak, D. P.; Uang, J. Y.-J.; Turner, B.; Stine, K. J. Langmuir. 1994, 10, 3787-3793.
33. Bruinsma, R.; Rondelez, F.; Levine, A. Eur. Phys. J. E. 2001, 6, 191-200.
34. Brener, E.; Muller-Krumbhaar, H.; Temkin, D.; Abel, T. Physica A. 1998, 249, 73-81.
35. Vysotsky, Yu. B.; Kartashynska, E.S.; Belyaeva, E. A.; Vollhardt, D.; Fainerman, V. B.; Miller R. J. Phys. Chem. C. 2015, 119, 5523–5533.

Поступила до редакції 23 березня 2016 р.

О.С. Карташинська, Ю.Б. Висоцький. Особливості дендритного зростання моношарів N-ацилпохідних аланіну на міжфазній поверхні вода/повітря. Квантово-хімічний підхід.

Показано, що підвищення температури та скорочення довжини вуглеводневого ланцюга ПАР відбивається на збільшенні вмісту нескінченних «лінійних» 1D-кластерів, що призводить до дендритності моношару на міжфазній поверхні вода/повітря. Переважне утворення асоціатів на основі димерів з «послідовним» орієнтуванням гідрофільних «голів» N-ацилпохідних аланіну, що призводить до формування «лінійних» 1D-кластерів, яке пов'язане із втратою СН•••НС-взаємодій при «послідовному» орієнтуванні молекул з об'ємними гідрофільними частинами, незважаючи на практично рівні дестабілізуючі внески обох типів взаємодій «голів» в енергію Гіббса кластеризації.

Ключові слова: неіоногенні ПАР, температурний ефект, дендритна структура.

E.S. Kartashynska, Yu.B. Vysotsky. Peculiarities of the dendritic growth of N-acylsubstituted alanine monolayers at the air/water interface. Quantum-chemical approach.

It is shown that temperature increase and shortening of the surfactant alkyl chain length result in an increase of the content of infinite 'linear' 1D clusters leading to dendritic structure of the monolayer formed at the air/water interface. The preferential formation of the associates comprising of dimers with 'parallel' orientation of the hydrophilic head groups of N-acylsubstituted alanine gives rise to the formation of 'linear' 1D clusters. This is caused by the loss of СН•••НС interactions between 'sequentially' orientated molecules with voluminous hydrophilic parts despite almost equal destabilizing increment of the both types of head group interactions in the clusterization Gibbs' energy.

Keywords: nonionic surfactants, temperature effect, dendritic structure.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016

УДК 543.421

УЗГОДЖЕНІСТЬ РЕЗУЛЬТАТІВ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО ТА АТОМНО-ЕМІСІЙНОГО З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ВИЗНАЧЕННЯ АНАЛІТІВ У ВОДАХ РІЗНОГО ПОХОДЖЕННЯ

О. І. Юрченко, Н. П. Титова, Мохаммад Саліх Хама Карі, Т. В. Черножук

Проведено визначення Cu, Zn, Pb, Mn в питній воді м. Харкова та Іраку методами атомно-абсорбційної спектрометрії та атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Здійснене співставлення результатів визначень, отриманих двома методами, за критерієм Стьюдента та критерієм Фішера. Показано, що результати можна вважати рівноточними, розходження середніх значень незначуще та виправдане випадковим розкидом.

Ключові слова: атомно-абсорбційна спектрометрія, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, аналіз, межа виявлення, вода, метрологічні характеристики.

Вступ

Метали в житті людини виконують важливу роль. З одного боку вони необхідні як конструкційні матеріали та створюють належні умови для нормального перебігу життя людини, а з іншого – більшість з них токсичні при підвищених, а деякі при вельми низьких концентраціях. Тому широке використання людиною металів або їх сполук, що проявляють токсичну дію та накопичуються в різних природних об'єктах, викликає тривогу, й, як наслідок, зростають вимоги служб аналітичного контролю до методів визначення елементів для вирішення проблеми захисту навколишнього середовища від токсичних забруднень.

Мігруючі антропогенні забруднення навколишнього середовища впливають на організм людей, тварин, рослин через воду, повітря й ґрунт. Зазвичай метали – токсиканти проникають в живий організм через воду та продукти харчування, тому дуже важливо, щоб їх вміст відповідав санітарно-епідеміологічним вимогам.

Відбір проб та їх пробопідготовку провели згідно роботи [1]. Очевидно, що лише на основі результатів аналізу можна зробити остаточний висновок про існування проблеми чи комплекс проблем, з якими прийдеться мати справу [2].

Методи відбору проб, консервування, транспортування та визначення біологічно-активних іонів-металів наведено в роботах [3-35].

Мета роботи – перевірка узгодженості результатів визначення металів у водах різного походження методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою.

Експериментальна частина

Для аналізу використовували атомно-абсорбційний спектрометр С-115-М1, лампи з полимідним, цинковим, свинцевим, марганцевим катодами; та атомно-емісійний спектрометр з індуктивно-зв'язаною плазмою TRACE SKAN Advantage (США). Вода дистильована, ГОСТ 6709-72; кислота нітратна, ГОСТ 4461-75, х.ч. Посуд мірний, лабораторний, скляний: ГОСТ 1770-74 та ГОСТ 20292-74.

Стандартні зразки: Плюмбуму МСО 0525: 2003 (ДСЗУ 022.54-96), Купруму МСО 0520: 2003 (ДСЗУ 022.43-96), Цинку МСО 0522: 2003 (ДСЗУ 022.43-96), Мангану 0521: 2003 (ДСЗУ 022.45-96).

Градувальні розчини готували шляхом розбавлення стандартних зразків складу МСО. В аналізовані та градувальні розчини добавляли 0.2 мл Трилон X-100 ($w = 4\%$).

Результати та їх обговорення

Аналіз проб води з Іраку та м. Харкова проводили розпорошуючи їх в полум'я атомно-абсорбційного спектрометра. Концентрації визначуваних елементів знаходили за градувальним графіком (з урахуванням концентрування). Результати аналізів наведені в табл. 1-4.

Таблиця 1. Результати атомно-абсорбційного (ААС) та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) визначення Cu ($C(\text{Cu}) \cdot 10^{-4}$, г/л) в питній воді Іраку та м. Харків ($n = 4, P = 0.95$).

Назва проб	ААС		АЕС-ІЗП	
	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
річка Докан до фільтра	0.020 ± 0.001	0.01	0.023 ± 0.001	0.02
річка Докан після фільтра	0.012 ± 0.001	0.02	0.012 ± 0.001	0.02
Пантелеймонівський храм	0.010 ± 0.003	0.02	0.013 ± 0.001	0.02
Харківська № 1	0.010 ± 0.001	0.02	0.012 ± 0.001	0.02
Парк "Юність"	0.056 ± 0.002	0.01	0.060 ± 0.002	0.01
Завод харчових кислот	0.056 ± 0.002	0.01	0.060 ± 0.002	0.01

Таблиця 2. Результати атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення Zn ($C(\text{Zn}) \cdot 10^{-4}$, г/л) в питній воді Іраку та м. Харків ($n = 4, P = 0.95$).

Назва проб	ААС		АЕС-ІЗП	
	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
річка Докан до фільтра	0.20 ± 0.01	0.01	0.18 ± 0.01	0.01
річка Докан після фільтра	0.12 ± 0.01	0.02	0.11 ± 0.01	0.01
Пантелеймонівський храм	0.012 ± 0.003	0.03	0.010 ± 0.002	0.01
Харківська № 1	0.012 ± 0.001	0.02	0.012 ± 0.004	0.02
Парк "Юність"	0.013 ± 0.002	0.02	0.011 ± 0.002	0.01
Завод харчових кислот	0.20 ± 0.01	0.01	0.21 ± 0.01	0.01

Таблиця 3. Результати атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення Pb ($C(\text{Pb}) \cdot 10^{-4}$, г/л) в питній воді Іраку та м. Харків ($n = 4, P = 0.95$).

Назва проб	ААС		АЕС-ІЗП	
	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
річка Докан до фільтра	0.010 ± 0.001	0.01	0.012 ± 0.001	0.02
річка Докан після фільтра	0.010 ± 0.001	0.02	0.013 ± 0.001	0.03
Пантелеймонівський храм	0.010 ± 0.001	0.02	0.012 ± 0.001	0.03
Харківська № 1	0.010 ± 0.001	0.02	0.012 ± 0.001	0.03
Парк "Юність"	0.010 ± 0.001	0.02	0.012 ± 0.001	0.03
Завод харчових кислот	0.010 ± 0.002	0.01	0.013 ± 0.001	0.02

Таблиця 4. Результати атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення Mn ($C(\text{Mn}) \cdot 10^{-4}$, г/л) в питній воді Іраку та м. Харків ($n = 4, P = 0.95$).

Назва проб	ААС		АЕС-ІЗП	
	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
річка Докан до фільтра	0.020 ± 0.001	0.01	0.023 ± 0.002	0.02
річка Докан після фільтра	0.012 ± 0.001	0.02	0.012 ± 0.001	0.03
Пантелеймонівський храм	0.010 ± 0.002	0.02	0.013 ± 0.004	0.02
Харківська № 1	0.010 ± 0.001	0.03	0.012 ± 0.001	0.02
Парк "Юність"	0.056 ± 0.002	0.01	0.060 ± 0.002	0.01
Завод харчових кислот	0.010 ± 0.002	0.02	0.012 ± 0.004	0.02

Оцінені межі виявлення Cu, Zn, Pb та Mn за розробленими методиками. Для цього для 20 «холостих» проб вимірювали атомне поглинання. Розрахунки проводили за формулою:

$$C_{\min} = \frac{3S}{S_0}, \text{ мг/л} \quad (1)$$

де $S = \text{tg}\alpha = \frac{dA}{dC}$ – коефіцієнт чутливості, знайдений з градувального графіку відповідно для кожного елемента; S_0 – стандартне відхилення сигналу від середнього значення в холостому досліді.

Результати визначення межі виявлення наведено в табл. 5.

Таблиця 5. Межі виявлення Cu, Pb, Zn, Mn методом атомно-абсорбційної спектроскопії у порівнянні з літературними даними, C_H^* – надійна нижня межа визначуваних кількостей.

Елемент	C_{\min} , мг/л визначена	C_H^* , мг/л за $3S$ критерієм	C_{\min} , мг/л Літературні дані [35]
Mn	0.0096	0.03	0.01
Pb	0.0374	0.11	0.07
Zn	0.0071	0.02	0.02
Cu	0.0096	0.03	0.01

Методом «введено-знайдено» здійснена перевірка правильності результатів визначення Mn та інших елементів у водах різного походження методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно зв'язаною плазмою спектроскопії (табл. 6-7).

Таблиця 6. Результати перевірки правильності атомно-абсорбційного визначення Mn (мг/л) в питній воді Іраку та м. Харкова методом добавок ($n = 4, P = 0.95$).

Назва проб	Вміст, мг/л	Введено, мг/л	Знайдено, мг/л $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
річка Докан до фільтра	0.020	0.020	0.042 ± 0.001	0.01
річка Докан після фільтра	0.012	0.010	0.020 ± 0.001	0.02
Пантелеймонівський храм	0.010	0.010	0.020 ± 0.001	0.02
Харківська № 1	0.010	0.010	0.022 ± 0.001	0.03
Парк «Юність»	0.056	0.050	0.105 ± 0.004	0.01
Завод харчових кислот	0.010	0.010	0.020 ± 0.001	0.02

Таблиця 7. Результати перевірки правильності атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення Mn (мг/л) в питній воді Іраку та м. Харкова методом добавок ($n = 4, P = 0.95$).

Назва проб	Вміст, мг/л	Введено, мг/л	Знайдено, мг/л $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
річка Докан до фільтра	0.023	0.020	0.045 ± 0.001	0.02
річка Докан після фільтра	0.012	0.010	0.020 ± 0.001	0.03
Пантелеймонівський храм	0.013	0.010	0.015 ± 0.001	0.02
Харківська № 1	0.012	0.010	0.015 ± 0.001	0.02
Парк «Юність»	0.060	0.050	0.105 ± 0.004	0.01
Завод харчових кислот	0.012	0.010	0.025 ± 0.001	0.02

Відносне стандартне відхилення (S_r) в таблц. 6-7 не перевищує 0.03. це характеризує правильність результатів аналізу.

Використовуючи статистичні t та F критерії здійснена оцінка рівноточності результатів визначення Cu, Pb, Zn, Mn в водах різного походження атомно-абсорбційним та атомно-емісійним з індуктивно-зв'язаною плазмою методами. Результати наведені в табл. 8-9.

Таблиця 8. Результати оцінювання рівноточності результатів визначення Cu, Zn методами атомно-абсорбційної спектроскопії та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою за критеріями Стьюдента та Фішера ($n = 4, p = 0.95$).

Назва проби	F	$t_{1,2}$	F	$t_{1,2}$
	Cu		Zn	
річка Докан до фільтра	2.15	2.30	1.46	2.11
річка Докан після фільтра	1.94	2.51	1.72	2.23
Пантелеймонівський храм	1.76	1.82	1.54	1.95
Харківська № 1	1.24	1.96	1.87	1.19
Парк "Юність"	2.32	1.68	2.48	1.53
Завод харчових кислот	2.19	1.45	2.63	1.18
	$F_{\text{табл}} = 9.28$	$t_{\text{табл}} = 2.57$	$F_{\text{табл}} = 9.28$	$t_{\text{табл}} = 2.57$

Таблиця 9. Результати оцінювання рівноточності результатів визначення Pb, Mn методами атомно-абсорбційної спектроскопії та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою за критеріями Стьюдента та Фішера ($n = 4, p = 0.95$).

Назва проби	F	$t_{1,2}$	F	$t_{1,2}$
	Pb		Mn	
річка Докан до фільтра	1.58	2.22	2.12	2.16
річка Докан після фільтра	1.62	2.50	2.46	2.34
Пантелеймонівський храм	1.47	1.28	2.14	1.27
Харківська № 1	1.39	1.92	1.87	1.96
Парк "Юність"	2.40	1.56	1.64	1.72
Завод харчових кислот	2.74	1.15	1.29	1.54
	$F_{\text{табл}} = 9.28$	$t_{\text{табл}} = 2.57$	$F_{\text{табл}} = 9.28$	$t_{\text{табл}} = 2.57$

Висновки

Методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою спектроскопії проведено визначення Cu, Mn, Zn, Pb в питній воді Іраку та м. Харків. Методом «введено-знайдено» оцінена правильність результатів аналізу. Здійснене співставлення результатів, отриманих двома незалежними методами, за F та t критеріями. Показано, що результати можна вважати рівноточними, розходження середніх значень незначуще та виправдане випадковим розкидом. Співставлені межі виявлення Cu, Mn, Zn, Pb, розраховані за даними визначення їх методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Показано, що C_{min} нижчі для визначуваних елементів, ніж наведені у періодичній літературі.

Література

1. Юрченко О.И., Титова Н.П., Козлова О.В. Анализ питьевой воды Харькова на содержание микроэлементов и анионных поверхностно-активных веществ // Вісник Харківського національного університету. – 2003. – № 596, вип. 10(33). – С. 110-113.
2. Іванова В.Л. Вода питна. Нормативні документи: довідник у 2т. – Львів: НТЦ "Леонорм-стандарт". – 2001, Т. 1. – 375 с.
3. Іванова В.Л. Вода питна. Нормативні документи: довідник у 2т. – Львів: НТЦ "Леонорм-стандарт". – 2001, Т. 2. – 375 с.
4. Li Jian-guo, Zhan Min, Zhao Kang. Кинетическое спектрофотометрическое определение следовых количеств марганца с применением системы IO₄ тетрабаз и его механизм. Guangruxue yu guangpu fenxi // Spectrosc. And Spectral Anal. – 2004. – V. 24, N 7. – P. 870-872. (Кит.)

5. Редди В.К., Редди С.М., Редди П.Р., Редди Т.С. Одновременное спектрофотометрическое определение меди (II), ванадия (II), железа (III) с использованием бензолгидразона 2-гидрокси-1-нафталальдегида // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 3. – С. 486-490.
6. Кастадинова Л., Еленкова Н., Неделчева И. Экстракционен спектрофотометричен метод за определяне на Fe, Cu, Zn и Ni в отпадъчни води от арбамиднато производство // Anal. Lab. – 1995. – V. 4, N 1. – P. 51-56 (Болг.).
7. Su Ling, Li Jianguo, Ma Hongbing, Tao Guan hong Determination of trace amounts of manganese in natural waters by flow injection stopped-flow catalytic kinetic spectrophotometry // Anal. Chim. Acta.– 2004. – V. 522, N 2. P. 281-288.
8. Tu Wan-Xin Определение следовых количеств цинка (II) в электроплатинированных сточных водах каталитическим спектрофотометрическим методом. Guangpu shiyanshi // Chin. J. Spectrosc. Lab.– 2004. – V. 21, N 3. – P. 599-601. (Кит.)
9. Naulakha Neelam, Goswani A.K. Synthesis and analytical application of 3-hydroxy-3-methyl-1-(4-sulphonamidophenyl)triazene in the spectrophotometric determination of copper (II) // J. Indian. Chem. Soc. – 2004. – V. 81, N 5. – P. 438-439.
10. Сиварамаях С., Редди П.Р. Определение цинка в питьевой воде и лекарственных препаратах методом прямой и дифференциальной спектрофотометрии с использованием изоникотиноилгидразона 2,4-дигидроксибензальдегида // Журн. аналит. химии– 2005.– Т. 60, № 9.– С. 933-937.
11. Шемирани Ф., Миррошандел А.А., Ниасари М.С., Козани Р.Р. Силикагель, модифицированный шифовым основанием, синтез и применение в качестве адсорбента при определении кадмия, меди, цинка и никеля методом пламенно атомно-абсорбционной спектрометрии с превалированным концентрированием // Журн. аналит. химии – 2004. – Т. 59, № 3. – С. 261-266.
12. Buchina I., Kut H., Elmabrmudis. Department of trace amount of lead in drinking water by flow injection flame atomic adsorption spectrometry aided by pre concentration micro column // 35 th IUPAC Congr., Istanbul, 14-19 Aug.; 1995: Abstr. I. Sec. 1-3 [Istanbul]/– 1995.– P. 188
13. Kojuncu Katarina, Stafilov Trajce, Akcin Goksel Atomic absorption spectrometry determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn and Tl traces in seawater following flotation separation // Separ. sci and Technol.– 2004. – V. 39, N 11. – P. 2751-2763.
14. Syn Jianmin, Xu Peng, Syn Hanwen Определение Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии с применением разделения хитозаном. Fenxi huaхue // Chin. J. Anal. Chem. – 2004. – V. 32, N 10. – P. 1356-1358. (Кит.)
15. Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Мишанич Н.И., Сливка М.В. атомно-абсорбционное определение меди в морской воде и природных рассолах // Химия и технология воды – 2004. – Т. 26, № 6. – С. 567-573.
16. Matsumiya Hiroaki, Kageyama Tomohiro, Hiraide Masataka Multielement preconcentration of trace heavy metals un seawater with an emulsion containing 8-guinolinol for graphit furnace atomic absorption spectrometry // Anal. Chim. Acta – 2004.– V. 507, N 2. – P. 205-209.
17. Елизарова А.Д., Халиулина С.Г. Атомно-бсорбционное определение цинка в питьевой воде. // Заводская лаборатория. – 1992. – № 11. – С.23.
18. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. Концентрирование ионов тяжелых металлов на катионите КУ-23-ПАР и атомно-абсорбционное определение // Заводская лаборатория. – 1990. – № 2. – С.34-37.
19. Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К. Атомно-абсорбционное определение меди и кадмия с предварительным электрохимическим и сорбционным концентрированием // Журн. аналит. химии– 2000. – Т. 55, № 6. – С. 683-692.
20. Kluhawar M., Pritan P. Preconcentration and determination of cadmium (II), cobalt (II), copper (II), iron (II), lead (II), manganese (II), nickel (II), zinc (II) using solvent extraction with 6-methyl-2-pyridin carboxaldehyde-4-phenylthiosemicarbazone by atomic absorption spectrometry // 35 th IUPAC Cong., Istanbul, 14-19 Aug., 1995: Abstr.// Sec. 4-6 – Istanbul, 1995, P. 1130.
21. Sweileh Jamol A., El-Nemma Eman M. On-line elimination of spectral interference of iron matrix in the flame atomic absorption determination of zinc by anionexchange separation / Anal. Chim. Acta – 2004. – V. 523, N 2. – P. 287-292.

22. Iang Juan, lihua Jianyan Определение микроколичеств меди, цинка, железа и марганца в воде с применением экстракции и пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Huaxue fence // Phys. Test. and Chem. Anal. B.: Chem. Anal.– 1995. – V. 31, N 1. – P. 48-50. (Кит.)
23. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. Определение общего содержания следов элементов в природных водах сорбционно-атомно-абсорбционным методом с фракционным испарением концентратов в тигельном атомизаторе // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 9. – С. 988-992.
24. Huang S., Shin K. Direct determination of zinc in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta B.– 1995. – V. 50, N 8. – P. 837-846.
25. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение следов элементов в природных водах с динамическим концентрированием в электротермических анализаторах // Журн. аналит. химии – 2002. – Т. 57, № 9. –С. 923-928.
26. Liu Z., Huang S. Determination of lead in sea-water with a graphite furnace atomic absorption spectra meter and an improved automatic on-line pre-concentration system // Spectrochim. Acta B. – 1995. – V. 50, N 2. – P. 197-203.
27. Запорожец О.Ю., Ищенко Н.В. Атомно-абсорбционное определение свинца в воде с предварительным концентрированием на кремнеземе, модифицированным сульфарсазеном // Химия и технология воды– 2005. – Т. 27, № 5. –С. 436-441.
28. Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Захария А.Н. Атомно-абсорбционное определение кадмия и меди в природных водах после сорбционного концентрирования // Укр. хим. журнал– 1997. – Т. 63, № 6. – С. 127-130.
29. Costa M., Mareira I. The determination of Mn(II) and Mn(IV) in waters from a tropical estuary by gfaas // 35 th IUPAC Congr., Istanbul, 14-19 Aug., 1995: Abstr. I Sec 1-3 – Istanbul, 1995. –P. 240.
30. Zhang Yuan, Luo Wen-hong, Li Hui Определение цинка в пробах воды методом атомно-абсорбционной спектрометрии с графитовой печью. Guangpuxue yu guangpu fenxi // Spectrosc. and spectral. Anal. – 2003. – V. 23, N 6. –P. 1180-1190.
31. Charles B. Boss, Kenneth J. Fredenn. Concepts instrumentation and technigues in inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry // Second edition – 1997. –P. 96.
32. Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л. Определение микроэлементов в незагрязненных природных водах Байкальского региона методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Журн. аналит. химии – 1993. –Т. 50, № 10. –С. 1090-1095.
33. Татьянакина Э.М. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение микроэлементов в природных водах с использованием волокнистого сорбента Тиопан-13 // Журн. аналит. химии– 1993. – Т. 48, Вып. 10, № 8. – С. 1664-1667.
34. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Шериф Буктит М., Нестерова Л.И. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение свинца, кадмия и цинка в природных водах // Укр. хим. журнал– 1994. – Т. 60, № 9-10. –С. 692-695.
35. Алемасова А.С. та ін. Атомно-абсорбційна спектроскопія. Навч. посібник / А.С. Алемасова, А.М. Рокун, І.О. Шевчук – Севастополь: “Вебер”, 2003. – 308 с.

References

1. Yurchenko O.I., Titova N.P., Kozlova O.V. // Visn. Hark. nac. univ. – 2003. – № 596, Isse 10(33). – С. 110-113.
2. I'vanova V.L. -L'vi'v: NTC “Leonorm-standart”. - 2001, V. 1. - 375 p. (in Ukrainian)
3. I'vanova V.L. -L'vi'v: NTC “Leonorm-standart”. - 2001, V 2. - 375 p. (in Ukrainian)
4. Li Jian-guo, Zhan Min, Zhao Kang // Spectrosc. and Spectral Anal. – 2004.– V. 24, N 7.– P. 870-872. (in China)
5. Reddi V.K., Reddi S.M., Reddi P.R., Reddi T.S. // Journ. analit. himii. - 2000. - V. 55, № 3. - P. 486-490.
6. Kastadinova L., Elenkova N., Nedelcheva I. // Anal. Lab. - 1995. - V. 4, N 1. - P. 51-56 (Bolg.).
7. Su Ling, Li Jianguo, Ma Hongbing, Tao Guanhong // Anal. Chim. Acta.– 2004. – V. 522, N 2. – P. 281-288.
8. Tu Wan-Xin // Chin. J. Spectrosc. Lab.– 2004. – V. 21, N 3. – P. 599-601. (in China)
9. Naulakha Neelam, Goswani A.K. // J. Indian. Chem. Soc. – 2004. – V. 81, N 5. – P. 438-439.

10. Sivaramayah S., Reddi P.R. // *Jurn. analit. himii*- 2005.- V. 60, N 9.- P. 933-937.
11. Shemirani F., Mirroshandel A.A., Niasari M.S., Kozani R.R. // *Jurn. analit. himii* - 2004. - V. 59, N 3. - P. 261-266.
12. Buchina I., Kut H., Elmabrmudis. // 35 th IUPAC Congr., Istanbul, 14-19 Ang.; 1995: Abstr. I. Sec. 1-3 [Istanbul]/- 1995.- P. 188
13. Kojuncu Katarina, Stafilov Trajce, Akcin Goksel // *Separ. sci and Technol.*- 2004. - V. 39, N 11. - P. 2751-2763.
14. Syn Jianmin, Xu Peng, Syn Hanwen // *Chin. J. Anal. Chem.* - 2004. - V. 32, N 10. - P. 1356-1358. (in China)
15. Suharev S.N., Suhareva O.YU., Mishanich N.I., Slivka M.V. - 2004. - V. 26, N 6. - P. 567-573.
16. Matsumiya Hiroaki, Kageyama Tomohiro, Hiraide Masataka // *Anal. Chim. Acta* - 2004.- V. 507, N 2. - P. 205-209.
17. Elizarova A.D., Haliulina S.G. // *Zavodskaya laboratoriya*. - 1992. - N 11. - P.23.
18. Pilipenko A.T., Safronova V.G., Zakrevskaya L.V // *Zavodskaya laboratoriya*. - 1990. - N 2. - P. 34-37.
19. Abdullin I.F., Turova E.N., Budnikov G.K. // *Jurn. analit. himii*- 2000. - V. 55, N 6. - P. 683-692.
20. Khuhawar M., Pritan P. // 35 th IUPAC Cong., Istanbul, 14-19 Ang., 1995: Abstr.// Sec. 4-6 - Istanbul, 1995, P. 1130.
21. Sweileh Jamol A., El-Nemman Eman M. // *Anal. Chim. Acta* - 2004. - V. 523, N 2. - P. 287-292.
22. Iang Juan, Lihua Jianyan // *Phys. Test. and Chem. Anal. B.: Chem. Anal.*- 1995. - V. 31, N 1. - P. 48-50. (in China)
23. Oreshkin V.N., Cizin G.I. // *Jurn. analit. himii*. - 2004. - V. 59, N 9. -P. 988-992.
24. Huang S., Shin K. // *Spectrochim. Acta B.*- 1995. - V. 50, N 8. - P. 837-846.
25. Oreshkin V.N., Cizin G.I., Zolotov Yu.A. // *Jurn. analit. himii* - 2002. - V. 57, N 9. - P. 923-928.
26. Liu Z., Huang S. // *Spectrochim. Acta B.* - 1995. - V. 50, N 2. - P. 197-203.
27. Zaporozec O.Yu., Isch'enko N.V. // *Himiya i tehnologiya vody*'- 2005. - V. 27, N 5. - P. 436-441.
28. Chebotarev A.N., Sch'erbakova T.M., Zahariya A.N. // *Ukr. him. jurnal*- 1997. - V. 63, N 6. - P. 127-130.
29. Costa M., Mareira I. // 35 th IUPAC Congr., Istanbul, 14-19 Ang., 1995: Abstr. I Sec 1-3 - Istanbul, 1995. -P. 240.
30. Zhang Yuan, Luo Wen-hong, Li Hui // *Spectrosc. and spectral. Anal.* - 2003. - V. 23, N 6. - P. 1180-1190.
31. Charles B. Boss, Kenneth J. Fredenn // *Second edition* - 1997. -P. 96.
32. Kuznecova A.I., CHumakova N.L. // *Jurn. analit. himii* - 1993. -V. 50, N 10. -P. 1090-1095.
33. Tat'yankina E. M. // *Jurn. analit. himii*- 1993. - V. 48, Vy'p. 10, N 8. - P. 1664-1667.
34. Zahariya A.N., Chebotarev A.N., Sherif Buktit M., Nesterova L.I. // *Ukr. him. jurnal*- 1994. - V. 60, N 9-10. -P. 692-695.
35. Alesmasova A.S. et. al. / A.S. Alesmasova, A.M. Rokun, I'.O. Shevchuk - Sevastopol': "Veber", 2003. - 308 p.

Поступила до редакції 30 березня 2016 р.

О. И. Юрченко, Н. П. Титова, Мохаммад Салих Хама Кари, Т. В. Черножук. Согласованность результатов атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения аналитов в водах разного происхождения.

Выполнено определение Cu, Zn, Pb, Mn в питьевой воде г. Харькова и Ирака методами атомно-абсорбционной спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Проведено сопоставление результатов определения, полученных двумя методами, по критерию Стьюден-

та и критерию Фишера. Показано, что результаты можно считать равнозначными, расхождения средних значений незначимы и оправданы случайным разбросом.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, анализ, предел обнаружения, вода, метрологические характеристики.

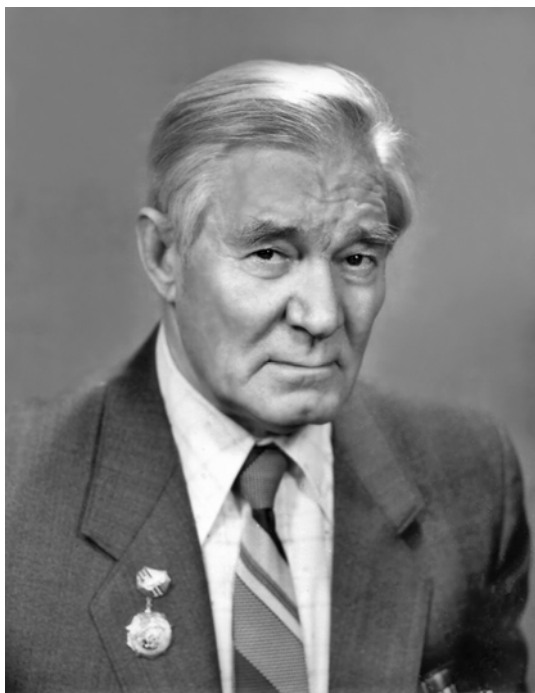
O. I. Yurchenko, N. P. Titova, Mohammad Salih Hama Karim, T. V. Chernozhuk. Consistency of atomic absorption and atomic emission with inductively-coupled plasma results for analytes determination in waters of different origin.

Determination of Cu, Zn, Pb, Mn in drinking water in the City of Kharkiv and Iraq by atomic absorption and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. Comparison of the results of definitions, obtained the by two methods, was conducted basing on the Student's test and Fisher's criterion. The results was shown to be of equal accuracy, discrepancy of average values was insignificant and was shown to appear owing to the sudden scatter.

Keywords: nonionic atomic absorption spectrometry, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma, analysis, limit of detection, water, metrological characteristics.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016

К СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА В. В. АЛЕКСАНДРОВА



8 Апреля 2016 года на химическом факультете состоялся семинар, посвященный столетию со дня рождения доктора химических наук, профессора, Лауреата Государственной премии СССР, заслуженного деятеля науки УССР, заслуженного профессора Харьковского университета, заведующего кафедрой физической химии в период с 1961 по 1991 годы Валентина Викторовича Александрова.

Семинар открыл декан химического факультета, профессор О. Н. Калугин. С докладом, посвященным основным вехам биографии и профессиональной деятельности своего учителя, выступил профессор В. И. Лебедь. Рассказ о жизни и научных исследованиях В. В. Александрова сопровождался показом многочисленных фотографий.

Заведующий кафедрой физической химии профессор Н. О. Мчедлов-Петросян вспомнил о коллегах-сверстниках Александрова, работавших многие годы с Валентином Викторовичем, в том числе о его ровеснике доценте С. Г. Телетове. С воспоминаниями о В. В. Александрове выступили профессор Б. И. Байрачный (Харьковский национальный технический университет – Харьковский политехнический институт), член-корреспондент НАН Украины профессор В. П. Георгиевский, директор НИИ химии при ХНУ, профессор В. И. Ларин, профессор В. Д. Орлов, профессор А. А. Киреев (Национальный университет гражданской защиты), доценты кафедры физической химии Н. В. Бондарев, А. В. Лебедь, В. И. Рубцов, сын В. В. Александрова доцент А. В. Александров, заведующий кафедрой Украинской инженерно-педагогической академии. На семинаре присутствовал также внук В. В. Александрова Никита, окончивший в этом году механико-математический факультет ХНУ.

Участники семинара были ознакомлены с воспоминаниями, присланными друзьями и коллегами. Так, выпускница кафедры физической химии 1960 года А. А. Григорьева (Калиберда) поделилась своими студенческими и аспирантскими впечатлениями о Валентине Викторовиче и о коллективе кафедры, об этом же периоде и о последующих годах совместной работы рассказала бывший преподаватель кафедры неорганической химии и многолетний сотрудник факультета Г. М. Кальченко (Шаповалова). Свои воспоминания Т. А. Бережная, Н. И. Гуляева (Титаренко), Л. А. Ломако, В. А. Подолянко и Л. И. Ищенко озаглавили «Памяти В. В. Александрова». Были зачитаны воспоминания заместителя директора по научной работе Института химии растворов РАН (г. Иваново) профессора А. М. Колкера и профессора Л. П. Сафоновой, а также заведующего кафедрой теоретической и прикладной химии, профессора, заслуженного деятеля науки РФ Н. П. Новоселова (Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна).

В тот день в обмене мнениями об Александрове участвовали и нынешние сотрудники химического факультета, и бывшие аспиранты, давно защитившие свои кандидатские диссертации, и ветераны кафедры физической химии – Т. М. Шихова, Т. А. Бережная, Е. Н. Глазкова, Г. А. Измайлова, В. И. Бороденко, А. П. Керн и многие другие. Особенно отмечали человеческие качества Валентина Викторовича – его честность, принципиальность, порядочность. Приветливая улыбка, внимание, доброжелательность – таким помнят его те, кто работал или встречался с Валентином Викторовичем.

* * *

Валентин Викторович Александров родился 11 апреля 1916 года в городе Чугуеве Харьковской области. После окончания Харьковского химико-технологического техникума он поступил на химический факультет Харьковского университета, который окончил в 1939 году. Свою научную деятельность он начал в аспирантуре под руководством профессора И. Н. Францевича – выдающегося специалиста в области материаловедения, члена-корреспондента, а впоследствии – академика АН УССР. Но эта работа была прервана Великой Отечественной войной. С первых дней войны Валентин Викторович находился в рядах Красной Армии. Был ранен в боях под Сталинградом, захвачен в плен, бежал из Ростовской тюрьмы, где содержались военнопленные, действовал в отряде ростовских подпольщиков.

После освобождения Ростова Валентин Викторович снова в действующей армии, встретив День Победы под Прагой. Его боевые заслуги отмечены орденами Отечественной войны, Красной звезды, боевыми медалями.

После демобилизации в 1945 г. Валентин Викторович работает на кафедре физической химии ассистентом под руководством профессора Н. А. Измайлова (возглавившего кафедру после отъезда И. Н. Францевича в Киев), а после защиты кандидатской диссертации в 1954 г. – доцентом кафедры. Начиная с 1951 года, В. В. Александров читает общий курс физической химии на химическом факультете.

Он ведет исследования в области физической химии неводных растворов, занимаясь определением коэффициентов активности электролитов в органических и водно-органических растворителях электрометрическим методом. В частности, в кандидатской диссертации «Термодинамические свойства хлористого водорода в неводных и смешанных растворителях», защищенной в 1954 году, В. В. Александровым предложен метод определения констант обмена протоном между молекулами воды и неводных растворителей. В конце 50-х годов на кафедре начинаются работы по созданию стандартных буферных растворов и стандартизации измерений кислотности, возможности использования стеклянного электрода в неводных средах, непосредственным руководителем которых становится В. В. Александров.

После смерти Н. А. Измайлова в 1961 году В. В. Александров избирается заведующим кафедрой физической химии и остается на этом посту на протяжении тридцати лет.

Все эти годы научные исследования кафедры развивались по двум основным направлениям: 1) энергетика и механизм сольватации электролитов и неэлектролитов в неводных и смешанных растворителях; 2) теория и практика измерений активности ионов в растворах.

Значительно расширяется круг исследуемых растворителей: осуществляется переход от исследований в индивидуальных растворителях к смешанным растворителям, главным образом водно-органическим, а также от электролитов с простыми ионами – к электролитам с многоатомными и многозарядными ионами. Впервые были получены данные о температурной зависимости термодинамических характеристик гидратации ряда электролитов; была предложена единая температурная шкала активностей ионов. Исследовалась термодинамика сольватации ионов и молекул в неводных средах. Работы кафедры в области термодинамики растворов постоянно включались в координационные планы АН СССР и ГКНТ СССР.

Наряду с традиционным для кафедры методом электродвижущих сил использовались методы калориметрии, радиоактивных индикаторов, Вольтовых разностей потенциалов, ИК- и ЯМР-спектроскопии, рефрактометрии, ультразвукового исследования.

В результате исследования кислотности неводных растворов были предложены составы буферных растворов для построения шкал кислотности для широкого круга неводных растворителей различной химической природы. В ходе проведенных исследований был принципиально решен вопрос применения потенциометрии для оценки кислотности в средах с низкими и средними значениями диэлектрической проницаемости, развит метод определения теоретической меры кислотности с использованием водных стандартных буферных растворов.

Основные результаты этих работ изложены в докторской диссертации В. В. Александрова «Кислотность растворов и сольватация» (1974) и его монографии «Кислотность неводных растворов» (1981).

В 1980-е годы интенсивно велись исследования в области ионометрии многокомпонентных растворов. Была показана возможность использования мембранных ионоселективных электродов для измерений в водно-органических растворителях, разработаны методики ионометриче-

ского контроля технологических растворов в гальванохимическом производстве. Результаты работы кафедры в области рН-метрии и ионометрии нашли практическую реализацию на предприятиях Москвы (НИОПиК), Харькова (заводы Электроаппаратуры и «Коммунар»), Твери (ВНИИСВ), Гомеля (ЗИП), Кустаная (комбинат синтетических волокон), Тбилиси (НПО «Аналитприбор»).



Профессор В. И. Лебедь рассказывает о жизни и деятельности В. В. Александрова



Фрагмент аудитории; в третьем ряду справа – А. В. Александров

За работы в области развития теории и практического использования стеклянных электродов В. В. Александрову и Н. А. Измайлову (посмертно) в составе группы ученых в 1973 году была присуждена Государственная премия СССР. А в 1980 году В. В. Александрову было присвоено звание Заслуженного деятеля науки Украинской ССР.

Профессором Александровым с сотрудниками опубликовано 308 статей, в том числе 204 в научных журналах и сборниках и 79 депонированных статей.

В. В. Александров был прекрасным педагогом. Он читал курс лекций по физической химии, специальные курсы по теории растворов. Его лекции отличались ясностью изложения, логичностью, доступностью восприятия.

На протяжении десяти лет (1971 – 1980) В. В. Александров был деканом химического факультета. На этой должности он много сделал для развития факультета и повышения уровня подготовки специалистов.

В. В. Александров сумел организовать большой научный коллектив. Под его руководством было выполнено 29 кандидатских диссертаций, список которых приводится ниже.

Диссертации, защищенные под руководством В. В. Александрова:

1. Лебедь В. И. Температурная зависимость термодинамических характеристик сольватации электролитов. 1966 г.
2. Нгуен Тхе Хыу. Кислотность растворов в смесях ацетона с водой. 1966 г.
3. Шевченко Н. Ф. Вольта-эффект и кислотность растворов электролитов. 1966 г.
4. Панькова С. А. Температурная зависимость термодинамических свойств хлористого водорода в неводных и смешанных растворителях. 1969 г.
5. Бурахович А. А. Кислотность некоторых растворов в смесях ацетон-вода и пропанол-2-вода. 1970 г.
6. Хименко М. Т. Рефрактометрическое исследование растворов. 1970 г.
7. Бережная Т. А. Исследование влияния растворителя и температуры на состояние хлористого водорода в растворителях. 1971 г.
8. Осипенко Л. К. Кислотность растворов в смешанных растворителях с низкими диэлектрическими проницаемостями. 1972 г.
9. Сухорукова Л. С. Исследование термодинамических свойств хлористого водорода в неводных и смешанных растворителях методом электродвижущих сил. 1972 г.
10. Гринева Н. Ф. Термодинамика хлористого водорода и кислотность растворов в смесях диоксана с водой. 1974 г.
11. Сыч Ю. В. Термодинамические свойства галогенидов щелочных металлов в пропанол-2 и его смесях с водой. 1974 г.
12. Шихова Т. М. Температурная зависимость термодинамических характеристик сольватации йодистого натрия в одноатомных спиртах, ацетоне и их смесях с водой. 1974 г.
13. Глазкова Е. Н. Термодинамические характеристики сольватации ионов хлористого водорода в диметилсульфоксиде и его смесях с водой. 1975 г.
14. Спирина С. В. Кислотность разбавленных растворов в системах пропанол-2-вода и диметилсульфоксид-вода. 1975 г.
15. Беспалый Б. Н. Термодинамика сольватации ионов хлористого водорода и кислотность растворов в системе этиленгликоль-вода. 1977 г.
16. Рубцов В. И. Исследование равновесий и термодинамических свойств серной кислоты в диоксанводных смесях. 1978 г.
17. Бондарев Н. В. Термодинамика диссоциации и сольватации некоторых слабых кислот в смесях вода-метанол, вода-диоксан. 1979 г.
18. Киреев А. А. Ионные произведения смешанных растворителей. 1979 г.
19. Измайлова Г. А. Термодинамические свойства йодистого и бромистого натрия в системе диметилформамид-вода. 1980 г.
20. Гриценко Н. Н. Поляризуемость молекул в чистых жидкостях и растворах. 1983 г.
21. Феоктистова Н. М. Исследование энергетического состояния иона в растворах методом вольтовых разностей потенциалов. 1983 г.
22. Бороденко В. И. Кислотность растворов в растворителях со средними и низкими диэлектрическими проницаемостями. 1985 г.
23. Мамина Е. А. Диссоциация и сольватации муравьиной, уксусной и бензойной кислот в смесях вода-этиленгликоль при разных температурах. 1985 г.
24. Панаева Т. Д. Исследование термодинамических свойств растворов йодида аммония в смесях вода-метанол, вода-пропанол-2, вода-ацетон, вода-диметилсульфоксид. 1985 г.
25. Уварова О. Н. Термодинамические характеристики сольватации йодидов натрия и калия в смесях пропанол-2-ацетон. 1985 г.
26. Черный А. В. Исследование влияния свойств растворителей на растворимость антрацена и карбазола. 1986 г.

27. Кравченко А. В. Термодинамика растворов монохлоруксусной, муравьиной и 2-хлорбензойной кислот в смесях вода-метанол при разных температурах. 1987 г.
28. Кабакова Е. Н. Кислотность растворов и шкалы ионных активностей в спирто-водных растворителях. 1988 г.
29. Фокин Е. А. Термодинамические характеристики сольватации ионов тиоциановой, азид-водородной и иодноватой кислот в смеси вода-метанол. 1990 г.

Литература о В. В. Александрове

1. Валентин Викторович Александров – профессор Харьковского университета: Биобиблиограф. указ. /Сост. Р. Г. Найко. – Х.: ХГУ, 1986. – 32 с.
2. В. И. Лебедь. Валентин Викторович Александров (к 90-летию со дня рождения). Вестник ХНУ. 2006, № 731. Химия. Вып. 14 (37). С. 248–249.
3. В. І. Лебідь. Александров Валентин Вікторович. Енциклопедія Сучасної України. Т. 1, А. Київ, 2001. С. 355.

О ТЕХ, КТО В ЛЮДИ ВЫВЕЛ НАС

(О наших учителях и наставниках)

А. А. Григорьева*

Я хочу вспомнить добрыми словами наших учителей и наставников, которые вывели нас в люди. Говорят, что крылья нам дают родители и государство, а летать нас учат учителя. В числе таких учителей в моей жизни были Валентин Викторович Александров и Любовь Лазаревна Спивак.

Судьба свела нас в сентябре 1958 года, когда, обучаясь на химфаке, мы начали изучать физическую химию. В те годы наш ХГУ имени Максима Горького (ныне ХНУ имени Василия Каразина) располагался на улице Университетской. Кафедра физической химии размещалась в том здании, где нынче находится УЗПИ, на первом этаже слева. Заведовал кафедрой член корреспондент Академии Наук Украины, профессор Измайлов Николай Аркадьевич. Он у нас на 5 курсе вел спецкурс по электрохимии растворов.

А физическую химию на 3 курсе нам читал доцент Валентин Викторович Александров – всеобщий наш любимец из преподавателей-мужчин. Так как и фамилия, и имя, и отчество у него были длинными, мы между собой его называли кратко – В.В., а преподаватели – Викторovich.

В лекционную аудиторию заходил высокий, стройный, голубоглазый, русоволосый сорокалетний В.В. и без единой «шпаргалки», без конспекта, сходу, спокойно и вразумительно излагал нам основы физической химии. Мы – третьекурсники знали, что наш В.В. – бывший фронтовик, спортсмен-лыжник и поэтому еще больше уважали его, и гордились им.

На практикуме Валентину Викторовичу ассистировали кандидаты наук Спивак Любовь Лазаревна и Иванова Екатерина Федоровна. И получалось у них троих так интересно и красиво, что я, решив после первого курса посвятить себя органической химии, на третьем курсе окончательно перешла на физическую химию.

После выходных дней в университет Валентин Викторович приезжал на мотоцикле, что в то время было большой редкостью, и некоторые мои однокурсницы вздыхали, мечтая на нем прокатиться. Мотоцикл ему нужен был, на нем он ездил на выходные в Чугуев к своей матери, помогал ей по дому и на приусадебном участке.

Для нас – студентов и аспирантов Валентин Викторович и Любовь Лазаревна были старшими товарищами без всякого панибратства. Любовь Лазаревна вообще была секретарем кафедры и кафедральной мамой. Она всегда с утра и до позднего вечера была на кафедре, знала кто, где и чем занят, с нею можно было посоветоваться по всем вопросам как учебным, так и бытовым.

* Выпускница кафедры физической химии 1960 года, кандидат химических наук, доцент Григорьева (Калиберда) Алла Александровна.

И все ею делалось спокойно, неторопливо; разговаривала вполголоса, не мешая другим в лаборатории сосредоточиться над своим экспериментом.

Любовь Лазаревна помогала вычитывать книгу Николая Аркадьевича «Электрохимия растворов». Она же фактически заставила вечно занятого текущими кафедральными и факультетскими делами Валентина Викторовича написать автореферат для защиты докторской диссертации. Так как дома у Валентина Викторовича в тот период не было условий для написания работы, эти условия (кабинет на время подготовки автореферата) предоставила ему семья Любви Лазаревны.

Мало того, Любовь Лазаревна всегда заботилась о нашем здоровье. В обеденное время она частенько напоминала Валентину Викторовичу, дипломнице, стажеру и аспиранту, что пора идти в столовую на обед. В столовой были очереди, а Валентин Викторович, особенно когда после смерти Николая Аркадьевича стал заведовать кафедрой, был часто занят. Тогда из столовой за ним Любовь Лазаревна посылала гонца, иначе остынет еда.

Валентин Викторович всегда участвовал, а позже и сам организовывал многие конференции и симпозиумы по теории растворов, городской семинар по физической химии, на котором председательствовал. На нашу кафедру сначала к Николаю Аркадьевичу, а затем и к Валентину Викторовичу приезжали ученые из Ленинграда, Москвы, Днепропетровска, Казани, Алма-Аты, из Грузии и т.д. консультироваться и сотрудничать по научным направлениям кафедры. Кафедра физической химии ХГУ в те годы была в СССР ведущей в области теории растворов, а Валентин Викторович стал лауреатом Государственной премии.

В мою бытность на кафедре обучались аспирант Мао из Китая, магистр Хо Ван Хай и аспирант Нгуен Тхе Хыу из Вьетнама.

Я вспоминаю этих наших учителей и наставников, Валентина Викторовича Александрова и Любовь Лазаревну Спивак, с глубочайшей благодарностью. Своим преподавательским мастерством, своею преданностью работе они формировали наш характер и нашу жизненную позицию. Низко кланяюсь их памяти.

ИЗ ВОСПОМИНАНИЙ

Г. М. Кальченко[†]

Хочу вспомнить с искренним уважением и самыми добрыми чувствами о моем учителе и друге Валентине Викторовиче Александрове. Я считаю, что его жизнь и поступки служат достойным памятником в душах знавших его людей.

Он был строгим и требовательным преподавателем, но справедливым и человечным.

1958 год. Лаборатория практикума по физической химии. Температура 9-10° С. Собрала схему задания по электрохимии. А она не работает... Уверена в правильности сборки на 100%. Пытаюсь проконсультироваться с однокурсником. Но В.В. пресекает всякое общение – думай сама. Уже почти отчаявшись, нахожу перелом внутри одного соединительного проводка. Поломка исправлена, схема заработала.

Итоговый экзамен по физхимии. Кажется, все ответила правильно. Вердикт В.В.: молодец, Шаповалова, отлично.

1956 год, октябрь. Совхоз Запорожской области. После прополочной в конце июня в Харьковской области, затем – уборочной в Херсонской области, и, наконец, уборки кукурузы в Запорожской области нас перебрасывают на сахарную свеклу снова в Харьковскую область. Восемь моих однокурсников, пройдя три этапа двух сельхозработ, возмущены отсутствием каникул и не хотят ехать в очередной колхоз. Руководитель факультета от администрации на свой страх и риск отпускает нас домой. Остальные едут дальше. Это – В.В. Справедливо!

Август 1959 года. Химический факультет переезжает с Университетской в новый корпус на площади Дзержинского. Основная масса сотрудников и студенты 5-го курса заняты перевозкой оборудования и реактивов, обустройстве лабораторий и кабинетов. Дверь с химического двора на факультет ещё закрыта. Всё сгружаемое с машин вручную приходится заносить на этажи через геологический корпус. Пыхтя и напрягаясь, с веселыми остротами В.В. с Е. В. Ти-

[†] Галина Михайловна Кальченко, старший преподаватель кафедры неорганической химии, многолетний сотрудник факультета, в настоящее время – на пенсии.

товым ташат тяжеленный прибор, который никак не проходит в дверь. Я с двумя сумками химической посуды проскакиваю в освободившийся проход. Они смеются и чертыхаются. А я про себя думаю: «Как же так? Сам В.В. – гроза и любимец студентов, таскает приборы! А наши доценты отдыхают». В этом весь В.В.

Его отношение к своей престарелой матери – пример большой любви, заботы и сыновнего уважения. Очень памятен эпизод, когда, зайдя в 80-ую аудиторию на защиту докторской диссертации В.В., я увидела сидящую на стуле в дверном проеме возле кафедры маленькую седую старушку – Марию Евсеевну.

Шестидесятые-семидесятые годы прошлого столетия. Я купила квартиру на Павловом Поле. Здесь же получил квартиру и В.В. Будучи человеком спортивным, он часто любил ходить домой пешком. Иногда мы ходили вместе. Путешествие сопровождалось его рассказами о фронтовой жизни, концлагере, побеге из него, партизанскому периоду. Так как я сама в детстве познала многое из ужасов военного периода, между нами возникало глубокое взаимопонимание в этих вопросах. Затем подросли наши дети. По инициативе В.В. мы стали водить их на тренировки на лыжную базу ХГУ. Был такой сарайчик-развалюха на задворках парка имени Горького. Со временем мы стали совершать совместные лыжные пробежки в лесном массиве Павлова Поля. Наблюдая за действиями и словами В.В., я каждый раз думала о том, какой он заботливый, разумный и любящий отец.

В 1973 году, в сентябре, я поехала руководителем студентов 1-го курса в колхоз «Васнецово». Условия были непростые. Пригородный овощеводческий колхоз – для руководства много соблазнов на нелегальный сбыт даров полей. Моего авторитета для них мало. Звоню в университет. С инспекцией приезжает декан В.В., представитель парткома ХГУ, представитель райкома. Прямым текстом сообщаю им в присутствии местного начальства о неправильном учете собираемого урожая (не количество ящиков, затаренных в поле по факту сбора, а привезенных в кладовую). Куда исчезают недостающие?... После достаточно жесткого разговора В.В. с председателем колхоза вердикт был в нашу пользу. В.В. все разложил по полочкам, и справедливость восторжествовала.

1974 год. Преподаватель нашей кафедры М.Н. Дубровская должна уходить на пенсию. Но пенсия получается маленькая. Ни руководство кафедры, ни партийное бюро не озаботились проблемами сотрудницы, всю жизнь проработавшей на факультете. И только декан В.В. предложил ей поработать еще год и перевел на более высокооплачиваемую должность. Это был поступок доброго и заботливого человека. Человека с большой буквы.

В канун своего 60-летия я попала в ДТП. Все переломанная и побитая, лежала в травматологическом отделении, подвешенная на веревках и т.п. В день рождения под вопли медперсонала в палату проникла мужская группа во главе с деканом: В.Д. Орлов, В.В. Александров, Б.Н. Беспалый, И.К. Ищенко. Конечно, с коньяком и припасенными стопочками. Я была тронута до глубины души таким проявлением внимания и человеческого участия.

В моей трудовой деятельности было несколько эпизодов, когда моя должность требовалась более «нужным» для руководства кафедры людям. И в этой сложной ситуации на помощь приходил В.В., за что ему низкий поклон и искренняя благодарность.

По жизни он был большим жизнелюбом, веселым и общительным человеком. Без него не обходилось ни одного общефакультетского мероприятия, особенно посвященного 9-му Мая. А кафедра физической химии слыла на факультете самым дружным и спаянным коллективом.

ВОСПОМИНАНИЯ О В. В. АЛЕКСАНДРОВЕ

А. М. Колкер, Л. П. Сафонова[‡]

Тесная связь «харьковской» и «ивановской» школы растворов установилась еще в шестидесятих годах прошлого века благодаря как близости научных интересов, так и дружбе между Александровым В.В. и Крестовым Г.А. О близости научных интересов говорит, например, то факт, что в 1981 году в Иванове создается Институт химии неводных растворов и в этом же

[‡] Доктор химических наук, профессор Аркадий Михайлович Колкер и доктор химических наук, профессор Любовь Петровна Сафонова, Институт химии растворов РАН, г. Иваново.

году выходит в свет книга Александрова В.В. «Кислотность неводных растворов». Трудно себе представить какую либо конференцию по растворной тематике, проводимую в те годы, без участия Валентина Викторовича и его коллег и учеников. Необходимо отметить, что тесный контакт между этими школами сохранили и их ученики. Валентин Викторович много раз выступал оппонентом по диссертациям, которые защищались в Иваново. Его выступления всегда были яркими, продуманными и аргументированными. Незабываемыми были и встречи в Харькове, когда мы приезжали с докладами на конференции или семинаре кафедры. Валентин Викторович всегда отличало гостеприимство и доброжелательность. Когда в Иваново был создан Институт химии неводных растворов, Валентин Викторович стал членом диссертационного совета института по защите докторских диссертаций. В нашей памяти В.В.Александров остался прекрасным педагогом, жизнедеятельным человеком, полный неиссякаемого творчества, привлекающий к себе окружающих добротой и широтой своей души, отзывчивостью и скромностью, любовью к науке и преданностью своей Родине.

Мы рады видеть, что, несмотря на все трудности, школа Измайлова-Александрова продолжает жить и наши контакты будут еще более плодотворными.

ВОСПОМИНАНИЯ ПРОФЕССОРА Н. П. НОВОСЕЛОВА[§]

Мои личные и научные отношения с Валентином Викторовичем я всегда оценивал как дружеские, у нас есть разница в возрасте, но она не имела никакого значения.

Впервые я встретился с Валентином Викторовичем в 1965 году в Москве на конференции по химической термодинамике, которая проходила в МГУ им. Ломоносова на химическом факультете.

На эту конференцию нас, молодых аспирантов, привез Константин Павлович Мищенко и познакомил, как он называл, с Измайловским полком. Валентин Викторович делал доклад по определению рН в неводных средах, в последующем это сформировалось в докторскую диссертацию и в целом в научное направление, которое было отмечено в составе коллектива Государственной Премией.

Конечно на молодого человека, как я, глубина научных рассуждений, больше для неводных растворов, в последующих беседах в узком кругу там же на конференции действовала особо, казалось до такого уровня никогда не дорасти, а хотелось очень.

Валентин Викторович никогда не подавлял своим присутствием. Его интересный говор, который я до сих пор слышу, завораживал и располагал к беседе на равных. В нем чувствовался интеллект высочайшего уровня с фундаментальной базой знаний, широчайшей эрудицией, практически по любым химическим проблемам растворов, и конечно, особенно по электрохимическим. Впрочем, он никогда не уходил от обсуждения данных по термохимии, термодинамике и даже наоборот, его интересовала возможность находить общие проявления в свойствах.

Я считаю, мне посчастливилось выступать в роли оппонента ряда кандидатских, выполненных под его руководством.

Длительное время мы вместе работали в составе специализированного совета по физической химии в Иваново, в Институте неводных растворов АН СССР.

Я не помню ни одного случая, когда бы Валентин Викторович задал в недоброжелательной манере вопрос или в такой же манере выступил. Каждое его выступление раскрывало принципиальную суть работы, что не удавалось сделать докладчику, а уж ежели он был не согласен, а такое бывало, то говорил об этом, как говорят, вслух. При этом, если с его мнением кто-либо не был согласен, то обсуждени в доброжелательной манере могло проходить сколько угодно. Он никогда не позволял себе проявить чувство превосходства, хотя часто был на несколько голов выше собеседника.

В наших отношениях был и случай, по которому, как принято говорить, проверяется надежность и порядочность человека, с которым ты общаешься.

[§] Николай Петрович Новоселов, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

В 1982 году я представил докторскую диссертацию в специализированный совет Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. Ведущей организацией по защите диссертации был утвержден советом Харьковский государственный университет им. А. М. Горького в связи с тем, что на кафедре физической химии этого университета была создана и активно продолжала работать известная во всей стране и за рубежом научная школа Н. А. Измайлова в области неводных растворов. В моей диссертации были представлены результаты по исследованию сольватации ионов в ряде органических жидкостей с использованием термодинамических данных в сочетании с квантово-химическими расчетами.

Как мне потом стало известно, Валентину Викторовичу, заведующему кафедрой физической химии, со стороны были разные предложения. Когда я приехал с докладом и мне предоставили возможность выступить, сразу почувствовал во время доклада и последующего обсуждения, что я нахожусь в среде высочайших профессионалов с самым доброжелательным и одновременно скрупулезно научно строгим отношением к докладываемой работе. Вопросов было много, были и критические выступления, но голосование единогласное.

Я не мог не привести этот пример отношения истинного ученого к сути обсуждаемой тематики. Мне самому уже много раз приходилось и приходится выступать в роли оппонента по кандидатским и докторским диссертациям, и я каждый раз вспоминаю благородство и высокие человеческие качества Валентина Викторовича.

После того, как не стало Валентина Викторовича, все мои коллеги, кто его знал и глубоко уважал, долго грустили из-за образовавшейся брешки, которую заполнить невозможно.

РЫЦАРЬ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ СТЕПАНА ГЕОРГИЕВИЧА ТЕЛЕТОВА

У представителей старшего поколения преподавателей и сотрудников химического факультета словосочетание «коллоидная химия» устойчиво ассоциируется с именем Степана Георгиевича Телетова. Он многие годы читал общий курс коллоидной химии, вел лабораторный практикум, уделяя большое внимание методическим аспектам, с большим энтузиазмом руководил кружком коллоидной химии.

С. Г. Телетов родился 18 апреля 1916 года в Астрахани. Его профессиональное химическое образование началось в Харьковском химико-технологическом техникуме. В 1934 году он продолжил образование на химическом факультете Харьковского университета, который окончил в 1939 году. Здесь нельзя не вспомнить, что дядя Степана Георгиевича, Иван Сергеевич Телетов, именно в Харьковском университете организовал в 1935 году первую украинскую кафедру коллоидной химии. И для Степана Георгиевича эта область химии стала призванием и профессией со студенческих лет на всю жизнь.



В лаборатории коллоидной химии: С. Г. Телетов и сотрудница кафедры С. Ф. Чуприна

В годы Великой Отечественной войны Степан Георгиевич служил в рядах Советской Армии, был тяжело ранен. В университет он вернулся 1 февраля 1946 года. Его научная и педагогическая деятельность связана в основном с кафедрой коллоидной химии. Коллоидно-химическими проблемами в те годы на химическом факультете и в НИИ химии занимались будущие доктора химических наук Д. Н. Грицан, А. М. Шкодин, доцент В. М. Симонова. В дальнейшем кафедра коллоидной химии была объединена с кафедрой физической химии, где С. Г. в начале 60-х годов и продолжил свою педагогическую и научную работу. В 1963 году защищает кандидатскую диссертацию "Особенности коагуляции гидрозольа окиси железа" и в следующем году избирается доцентом кафедры физической химии. Материалы кандидатской

диссертации получили в дальнейшем практическое применение и послужили основой многолетнего сотрудничества с Липецким металлургическим комбинатом. Вообще, внимание к прикладным аспектам коллоидной химии было характерно для научной деятельности С. Г. В частности, им была изучена сорбционная способность кремнистых и глинистых харьковских пород, которые затем были использованы для разработки процессов регенерации отработанных масел. Будучи широко эрудированным человеком, С. Г. охотно участвовал в многочисленных дискуссиях о роли и значении коллоидной химии.

Все, кто близко знал Степана Георгиевича, вспоминают его как глубоко порядочного человека, остававшегося принципиальным в сложных жизненных ситуациях, выпавших на долю его поколения. Он умер вскоре после своего 70-летия, летом 1986 года.

А. И. Коробов, Н. О. Мчедлов-Петросян

Поступила до редакції 07 квітня 2016 р.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016

Information about authors

A set of fluorescent probes to study the influence of low molecular weight cryoprotectants on human erythrocyte membranes.

Y. Korniyenko*, Y. Posokhov†

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

† V.N. Karazin Kharkiv National University, Institute for Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

The acid-base equilibrium of cationic dyes in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate)

[A.Yu. Kharchenko](#)*, [O.G. Moskaeva](#)*

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

Acid-base and spectral properties of 3-(benzothiazolyl-2)cumarins and their imino analogs

Z. A. Syzova*, A. A. Karasyov†, L. L. Lukatskaya‡, [A. O. Doroshenko](#)*

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

† PreSens Precision Sensing GmbH, Germany

‡ State Institution Danilevskii Institute for Endocrine Pathology Problems, National Academy of Medical Sciences of Ukraine, 10 Alchevsky St., 61002 Kharkiv, Ukraine

Micelle formation in the solutions oxyethylated glycerol and combined medias on their base

V. V. Chekanova, Yu. S. Pakhomova, A. M. Kompaniets

Solvent effect on the kinetics of nucleophilic addition of hydroxide ion to triphenylmethane dyes

[A. N. Laguta](#)*, [S. V. Eltsov](#)*

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

L₁-regularization in quantum chemistry. The π -electron coupled cluster doubles theory

M. I. Berdnyk*, [V. V. Ivanov](#)*

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

Quantum chemical evaluation of dissociation constants. Test calculations

[M. O. Onizhuk](#)*, [V. V. Ivanov](#)*, [Y. V. Kholin](#)*, [A. V. Panteleimonov](#)*

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

Investigating localization of a tetrapropylammonium ion in a micellar solution of sodium dodecylsulfate by means of molecular dynamics simulation

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

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

Peculiarities of the dendritic growth of N-acylsubstituted alanine monolayers at the air/water interface. Quantum-chemical approach

E.S. Kartashynska, Yu.B. Vysotsky

Consistency of atomic absorption and atomic emission with inductively-coupled plasma results for analytes determination in waters of different origin

[O. I. Yurchenko](#)*, N. P. Titova*, Mohammad Salih Hama Karim*, [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

Інформація про авторів

Набір флуоресцентних зондів для дослідження впливу кріопротекторів з низькою молекулярною масою на мембрани еритроцитів людини

Є. М. Корнієнко*, Є. О. Посохов†

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, біологічний факультет, кафедра фізіології, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

† Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, НДІ хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Кислотно-основні рівноваги катіонних барвників у водних розчинах полі (натрій 4-стиролсульфонату)

[А. Ю. Харченко](#)*, [О. Г. Москаєва](#)*

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

Кислотно-основні та спектральні властивості 3-(бензотіазоліл-2)кумаринів і їх іміноаналогів

З. О. Сизова*, О. О. Карасьов†, Л. Л. Лукацька‡, [А. О. Дорошенко](#)*

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

† PreSens Precision Sensing GmbH, Германия

‡ Державна установа «Інститут проблем ендокринної паталогії ім. В. Я. Данилевського Національної академії медичних наук України», вул. Алчевських, 10, м. Харків, 61002, Україна

Міцелоутворення у розчинах оксигетильних гліцеринів і комбінованих середовищах на їх основі

В. В. Чеканова, Ю. С. Пахомова, А. М. Компанієць

Вплив розчинника на кінетику нуклеофільного приєднання гідроксид іона до трифенілметанових барвників

[А. М. Лагута](#)*, [С. В. Єльцов](#)*

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

L₁-регуляризація в квантовій хімії. π-електронна теорія зв'язаних кластерів з урахуванням двократних збуджень

М. І. Бердник*, [В. В. Іванов](#)*

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

Квантовохімічні оцінки констант дисоціації. Тестові розрахунки

[М. О. Оніжук](#)*, [В. В. Іванов](#)*, [Ю. В. Холін](#)*, [А. В. Пантелеймонов](#)*

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

Вивчення локалізації іона тетрапропіламонію у міцелярному розчині додецилсульфату натрію 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

Особливості дендритного зростання моношарів N-ацилпохідних аланіну на міжфазній поверхні вода/повітря. Квантово-хімічний підхід

О.С. Карташинська, Ю.Б. Висоцький

Узгодженість результатів атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення аналітів у водах різного походження

[О. І. Юрченко*](#), Н. П. Титова*, Мохаммад Саліх Хама Карі*, [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

Информация про авторов

Набор флуоресцентных зондов для исследования влияния криопротекторов с низкой молекулярной массой на мембраны эритроцитов человека

И. М. Корниенко*, Е. А. Посохов†

* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, биологический факультет, кафедра физиологии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

† Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, НИИ химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Кислотно-основные равновесия катионных красителей в водных растворах поли (натрий 4-стиролсульфоната)

[А.Ю. Харченко*](#), [Е.Г. Москаева*](#)

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

Кислотно-основные и спектральные свойства 3-(бензотиазолил-2)кумаринов и их иминоаналогов

З. А. Сизова*, А. А. Карасёв†, Л. Л. Лукацкая‡, [А. О. Дорошенко*](#)

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

† PreSens Precision Sensing GmbH, Германия

‡ Государственное учреждение «Институт проблем эндокринной патологии им. В. Я. Данилевского Национальной академии медицинских наук Украины», лаборатории аналитических и физико-химических исследований, ул. Алчевских, 10, Харьков, 61002, Украина

Мицеллообразование в растворах оксиэтилированных глицеринов и комбинированных средах на их основе

В. В. Чеканова, Ю. С. Пахомова, А. М. Компаниец

Влияние растворителя на кинетику нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям

[А. Н. Лагута*](#), [С. В. Ельцов*](#)

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

L₁-регуляризация в квантовой химии. π-электронная теория связанных кластеров с учетом двукратных возбуждений

М. И. Бердник*, [В. В. Иванов*](#)

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

Квантовохимические оценки констант диссоциации. Тестовые расчеты

[Н. О. Онижук*](#), [В. В. Иванов*](#), [Ю. В. Холин*](#), [А. В. Пантелеймонов*](#)

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

Изучение локализации иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецил-сульфата натрия 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

Особенности дендритного роста монослоев N-ацилпроизводных аланина на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход

Е. С. Карташинская, Ю. Б. Высоцкий

Согласованность результатов атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения аналитов в водах разного происхождения

[О. И. Юрченко*](#), Н. П. Титова*, Мохаммад Салих Хама Кари*, [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

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. 26 (49)
Збірник наукових праць
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:

А. Б. Захаров

Підписано до друку «05» травня 2016. Формат 60x84/8.
Ум.-друк. арк. 11,2, Обл.-вид. арк. 13,0.
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