

ISSN 2220-637X

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

№ 1136  
СЕРІЯ «ХІМІЯ»  
Вип. 24 (47)

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136.  
Chemical series. Issue 24 (47).

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

Харків 2014

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.

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (протокол № 9 від 29 вересня 2014 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
Л. П. Логінова	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
А. В. Лузанов	д.ф.-м.н., проф., НТК «Інститут монокристалів», Україна
М. О. Мчедлов-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
Г. П. Радченкова	(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](mailto:chembull@inbox.ru) [a.korobov@karazin.ua](mailto:a.korobov@karazin.ua)

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

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

*Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 11825-696 ПП від 04.10.2006.*

© Харківський національний університет  
імені В. Н. Каразіна, оформлення, 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

- 7 New orange dyes: nitroderivatives of sulfonefluorescein. **S. V. Shekhovtsov, N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, T. Yu. Gromovoy**
- 19 Мицеллярные и солевые эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. **А. Н. Лагута, С. В. Ельцов**
- 31 Кинетика взаимодействия красителей фуксина основного и фуксина кислого с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ различного типа. **Е. В. Рощина, И. В. Кульбачная, С. В. Ельцов, Н. О. Мchedlov-Петросян**
- 40 Конкуренция ионной ассоциации и сольватации в смесях  $BmimPF_6$  с  $\gamma$ -бутиролактоном. **В. А. Коверга, Б. А. Мареха, А. Идрисси, О. Н. Калугин**
- 48 Влияние воды на электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок. **И. С. Вовчинский, О.В. Преждо, О.Н. Калугин**
- 54 Электрическая проводимость растворов  $[Bmim][BF_4]$  в пропиленкарбонате в широком интервале концентраций. **А. В. Рябчунова, А. А. Кириченко, О. Н. Калугин**
- 67 Влияние эффекта среды на водородные связи в ионной паре  $[Bmim][PF_6]$ . **Я. И. Филатов, Б. А. Мареха, О. Н. Калугин**
- 75 Особенности строения комплексов на основе дибензо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулена. Кристаллическая и молекулярная структура никелевого (II) комплекса 5,7,12,14-тетраметил-6,13-дибензоилдибензо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулена. **В. Д. Орлов, В. Г. Удовицкий, О. В. Шишкин, Н. Н. Колос**
- 82 Синтез производных 4-арил-3,4,7,8-тетрагидро-2,5(1H,6H)-хиназолиндиона. **М. А. Колосов, О. Г. Кулык, М. Д. К. Ал-Огаили, В. Д. Орлов**
- 89 Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами XI. Новые синтезы сополимеров на основе полиакриламида. **А. П. Шкумат, Ю. Ю. Пустоварова**
- 101 Антирадикальная активность производных 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазола в реакции окисления этилбензола. **В. В. Одарюк, Л. В. Каниболоцкая, И. Д. Одарюк, Н. И. Бураков, А. Л. Каниболоцкий, А. Н. Шендрик**
- 107 Электротермографическое исследование процессов катодного восстановления гидроксоний- и нитрат-ионов на медном электроде. **Е. А. Самойлов, В. И. Ларин, С. А. Шаповалов, Ю. Г. Ильин, А. П. Радченкова**
- 112 Оптимізація процесу хімічного травлення сплава БрБ2. **Л. М. Єгорова**

- 118 Фазовые превращения в криопротекторной системе вода–диметилсульфоксид при охлаждении–отогреве. **А. Т. Ходько**
- 126 Двохчастотний ультразвук в підготовці проб жирів та олій для визначення плюмбуму та кадмію. **О.І. Юрченко, О. С. Каліненко, Л. В. Бакланова, О. М. Бакланов, М. О. Добріян, Т. В. Черножук**
- 133 Визначення вмісту хрому в типографських фарбах та газетах з використанням ультразвуку. **О. І. Юрченко, О. М. Бакланов, Л. В. Бакланова, М. О. Добріян, Т. В. Черножук**
- 140 Валидация методики спектрофотометрического определения никотиновой кислоты в препаратах. **О. И. Юрченко, А. В. Осипов, М. А. Добриян, Т. В. Черножук**
- 145 Влияние физико-химических параметров подвижной фазы на основе неионогенного ПАВ на хроматографическое поведение веществ в мицеллярной и субмицеллярной ТСХ. **А. Ю. Ренкевич, А. Ю. Куликов, С. А. Баштинский, О. С. Чернышёва**
- 153 Спектрофотометрическое определение концентраций Со (II) и Ni (II) в комплексах с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде. **Н. А. Леонова, О. И. Юрченко, А. С. Батрак**
- 161 Науково-дослідному інституту хімії – 85 років
- 162 Василь Степанович Черний. До 100-річчя із дня народження. **А. П. Красноперова, В. Д. Орлов**

## CONTENTS

- 7 New orange dyes: nitroderivatives of sulfonefluorescein. **S. V. Shekhovtsov, N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, T. Yu. Gromovoy**
- 19 Micellar and salt effects in kinetics of the reaction between phenolphthalein and hydroxyl ion. **A. N. Laguta, S. V. Eltsov**
- 31 Kinetics of interaction of fuchsin basic and fuchsin acid dyes with hydroxide ion in micellar solutions of surfactants of various types. **K. V. Roshchyna, I. V. Kulbachnaya, S. V. Eltsov, N. O. Mchedlov-Petrosyan**
- 40 Competition of ion association and solvation in mixtures of BmimPF<sub>6</sub> with  $\gamma$ -butyrolactone. **V. A. Koverga, B. A. Marekha, A. Idrissi, O. N. Kalugin**
- 48 Water influence on electronic properties of single-walled carbon nanotubes. **I. S. Vovchynskyi, O. V. Prezhdo, O. N. Kalugin**
- 54 Electroconductivity of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate solutions in propylene carbonate in a wide concentration range. **A. V. Riabchunova, A. A. Kyrychenko, O. N. Kalugin**
- 67 Influence of a medium effect on the hydrogen bonds in the ion pair [Bmim][PF<sub>6</sub>]. **Ya. I. Filatov, B. A. Marekha, O. N. Kalugin**
- 75 Peculiarities of complexes based on dibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene. The crystal and molecular structure of nickel(II) complex 5,7,12,14-tetramethyl-6,13-dibenzoyldibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene. **V. D. Orlov, V. G. Udovyttskyi, O. V. Shishkin, N. N. Kolos**
- 82 Synthesis of 4-aryl-3,4,7,8-tetrahydro-2,5(1H,6H)-quinazolinone derivatives. **M. A. Kolosov, O. G. Kulyk, M. J. K. Al-Ogaili, V. D. Orlov**
- 89 The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XI. New syntheses of copolymers on the basis of polyacrylamide. **A. P. Shkumat, Y. Y. Pustovarova**
- 101 Antiradical activity of 4-(3',4'-dihydroxyphenyl)thiazoles in ethylbenzene oxidation. **V. V. Odaryuk, L. V. Kanibolotska, I. D. Odaryuk, N. I. Burakov, A. L. Kanibolotsky, A. N. Shendrik**
- 107 Elektrotermografic study of cathodic reduction of hydroxonium- and nitrate ions on the copper electrode. **E.A. Samoylov, V.I. Larin, S.A. Shapovalov, Y.G. Ilyin, A.P. Radchenkova**
- 112 The optimization of process of Cu98Be alloy chemical etching. **L. Egorova**

- 118 Phase transition in cryoprotective system water-dimethyl sulphoxide during cooling-thawing.  
**A. T. Khod'ko**
- 126 Double frequency ultrasound at oils and fats sample preparation for detection of lead and cadmium. **O. I. Yurchenko, O. S. Kalinenko, L. V. Baklanova, O. M. Baklanov, M. O. Dobriyan, T. V. Chernozhuk**
- 133 Detection of chromium in typographical paints and newspapers with application of ultrasound.  
**O. I. Yurchenko, O. M. Baklanov, L. V. Baklanova, M. O. Dobriyan, T. V. Chernozhuk**
- 140 Validation of the method of spectrophotometric determination of nicotinic acid in preparations.  
**O. I. Yurchenko, A. V. Osipov, M. O. Dobriyan, T. V. Chernozhuk**
- 145 Influence of the physical-chemical parameters of the nonionic surfactant containing eluents on the analite chromatographic behavior in micellar and submicellar TLC. **A. Yu. Renkevich, A. Yu. Kulikov, S. A. Bashtinsky, O. S. Chernyshova**
- 153 Spectrophotometric determination of concentrations of Co (II) and Ni (II) in complex with 1-(2-pirydylazo) -2-naphthol in aqueous micellar medium. **N. A. Leonova, O.I. Yurchenko, A.S. Batrak**
- 161 Research Institute of Chemistry - 85 years.
- 162 V. S. Cherniy. On the centenary of birth. **A. P. Krasnopyorova, V. D. Orlov**

УДК 547.633.6

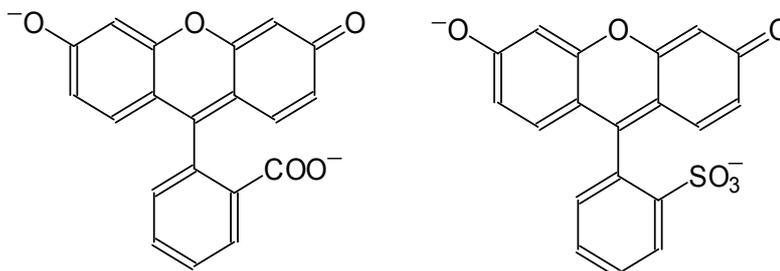
**NEW ORANGE DYES: NITRODERIVATIVES OF SULFONEFLUORESCEIN****S. V. Shekhovtsov, N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, T. Yu. Gromovoy<sup>1</sup>**

In this paper, the nitration of a hydroxyxanthene dye sulfonefluorescein is reported. The orange dyes thus obtained are identified as 4,5-dinitro and (probably) 2,4,5,7-tetranitro sulfonefluoresceins. The spectral and acid-base properties, interaction with lysozyme, and behavior in surfactant solutions are examined using visible spectroscopy, LDI-ToF, and MALDI-ToF. The xanthene moiety of the dyes is stable against protonation, whereas at high pH values created by NaOH, the rupture of the pyrone cycle readily occurs. Further nucleophilic attack on the central carbon atom results in formation of the carbinolic structure.

**Key words:** Nitro derivatives of sulfonefluorescein, nucleophilic attack, absorption spectra, LDI-ToF, MALDI-ToF, lysozyme, reversed microemulsions.

Fluorescein dyes are widely used in many fields of chemistry and related areas. This concerns, first of all, the mother compound, fluorescein, and its numerous halogen derivatives. Though the synthesis of tetranitro fluorescein was already reported by Adolf von Baeyer as early as 1876 [1], the nitro derivatives of fluorescein have been practically unexplored within decades, with few exceptions [2–4]. The situation changed after a set of papers devoted to synthesis, spectral, and protolytic properties of the nitro fluorescein dyes [5–9].

Meanwhile, another interesting dye from the fluorescein series is sulfonefluorescein. The synthesis of this compound has been described by Orndorff and Vose [10] and by other authors, whereas the study of the acid-base properties was published later [11, 12]. The structures of fluorescein and sulfonefluorescein in the form of dianions are given below.



However, to the best of the author's knowledge the nitro derivatives of sulfonefluorescein have not been described yet. The present study was undertaken in order to fill this gap.

**Experimental**

**Synthesis of sulfonefluorescein.** 14 g of P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> was carefully added to 10 mL of 85 mass % aqueous phosphoric acid. The stirred mixture was heated to 100 °C to give transparent solution. 5.0 g of ammonium salt of the 2-sulfobenzoic acid was slowly dissolved in the reaction mixture at 150 °C. Then 5.0 g resorcinol was gradually added, and the formed dark red product was heated to 170–190 °C for 3 h. Along with the progress of reaction, the target product precipitates in the form of small glossy purple crystals, and the mass becomes more viscous. The reaction mixture was cooled to 80–90 °C and diluted with 150 mL ethanol–water mixture (50 vol %). After filtering off, washing with ethanol (95.6 mass %) and drying, 6.29 g of unpurified precipitate was obtained. As sulfonefluorescein is relatively poor soluble in the most of readily accessible solvents, the recrystallization was carried thought conversion of the compound into its soluble disodium salt and subsequent acidification of the solution by HCl [10]. The solution of the disodium salt (1 g) in 1000 mL of water was heated to boiling, then acidified by appropriate amount of HCl, and slowly cooled. This results in the precipitating of sulfonefluorescein in the form of large purple crystals. The ethanol–water mixture (50 vol %) could also be used as a solvent instead of water (1 g of salt per 50–100 mL). <sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S=O) δ/ppm: 7.99

<sup>1</sup> O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Science of Ukraine, Kiev.

(1H, d,  $J=7.4$ , 3<sup>1</sup>-H), 7.68 (1H, t,  $J=7.4$ , 5<sup>1</sup>-H), 7.58 (1H, t,  $J=7.4$ , 4<sup>1</sup>-H), 7.37 (2H, d,  $J=8.8$ , 1,8-H), 7.31-7.21 (3H, m, 6<sup>1</sup>,4,5-H), 7.13 (2H, d,  $J=8.8$ , 2,7-H).

**Synthesis of 4,5-dinitro sulfonefluorescein.** 0.74 g of sulfonefluorescein was dissolved in 2 mL of 96 % sulfuric acid on heating (80 °C) and permanent stirring. The solution was cooled by ice, and the nitrating mixture (2 mL of sulfuric acid + 0.2 mL of nitric acid) was added under intense mixing. After 5 h of stirring at 20 °C, the solution was poured in 20 mL (not more!) of water with intense mixing. After heating, the deposit transforms into the mustard-yellow heavy powder, which was separated via decantation. The raw product was diluted on heating with aqueous acetonitrile (10 mL CH<sub>3</sub>CN + 4 mL H<sub>2</sub>O) and filtrated. To thus-obtained dark-brown transparent solution, 10 mL of conc. HCl was added. After 1 min, the small needle-shaped yellow-orange crystals began to deposit. After 1 h, the crystals were filtrated, washed by 4 mL of acetonitrile + 1 mL conc. HCl, and dried for 1 h at 125 °C. The product was light-brown. The yield was 0.70 g (75 %). <sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S=O) δ/ppm: <sup>1</sup>H-NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S=O) δ/ppm: 7.96 (1H, d,  $J=7.1$ , 3<sup>1</sup>-H); 7.62 (1H, t,  $J=7.1$ , 5<sup>1</sup>-H); 7.55 (1H, t,  $J=7.1$ , 4<sup>1</sup>-H); 7.23 (1H, d,  $J=7.1$ , 6<sup>1</sup>-H); 7.02 (2H, d,  $J=9.5$ , 1,8-H); 6.82 (2H, d,  $J=9.5$ , 2,7-H). The NMR spectra are given in Figures 1 and 2. The <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on Mercury Varian VX-200 spectrometer at 200 MHz.

**Synthesis of 2,4,5,7-tetranitro sulfonefluorescein.** 0.37 g of sulfonefluorescein was put into the 5 mL flask, and after adding 1 mL of conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was heated with stirring until the solid was completely dissolved and a dark-brown solution appeared. The flask was cooled by ice, and the nitrating mixture (1 mL of sulfuric acid + 0.33 mL of nitric acid) was dropped under stirring. The spectrophotometric control demonstrated that the formation of the dinitro derivative takes place practically immediately. Further nitration, however, occurs very hard. After adding the whole amount of the nitration mixture, the flask was heated during 10 h at 55 °C under constant stirring. Slight scumming and liberation of brown vapors was observed. The cooled mixture was dropped into the solution of sodium acetate in methanol (8 g and 30 mL respectively). The abundant white sediment was separated by decantation. The transparent rich-rose filtrate was evaporated, and the dry residue was dispergated in 25 mL of acetonitrile. After filtration and evaporation, the garnet red substance was formed. The target dye was difficult to isolate. Its content was about 20–30 %, as roughly estimated by dissolving in water and determining the absorbance at 513 nm in aqueous solution. Despite the low content of the target substance, the sample thus obtained hereafter will be called tetranitro sulfonefluorescein.

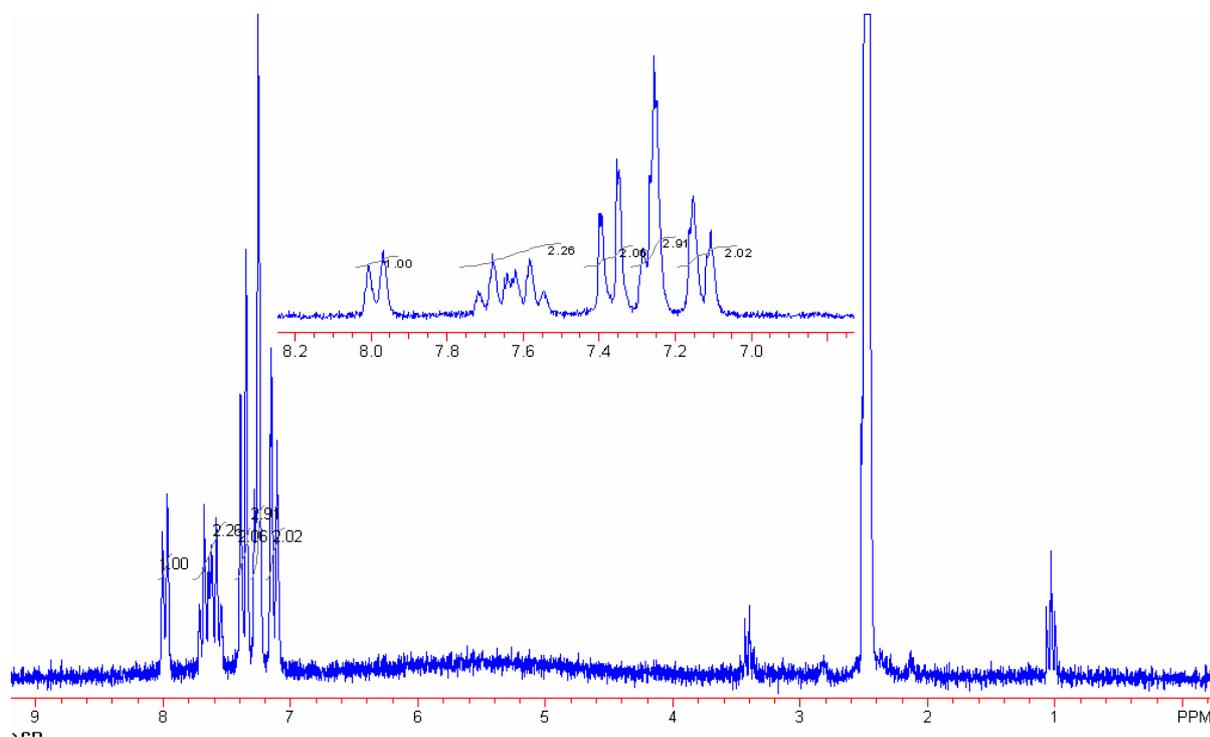


Figure 1. The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of sulfonefluorescein.

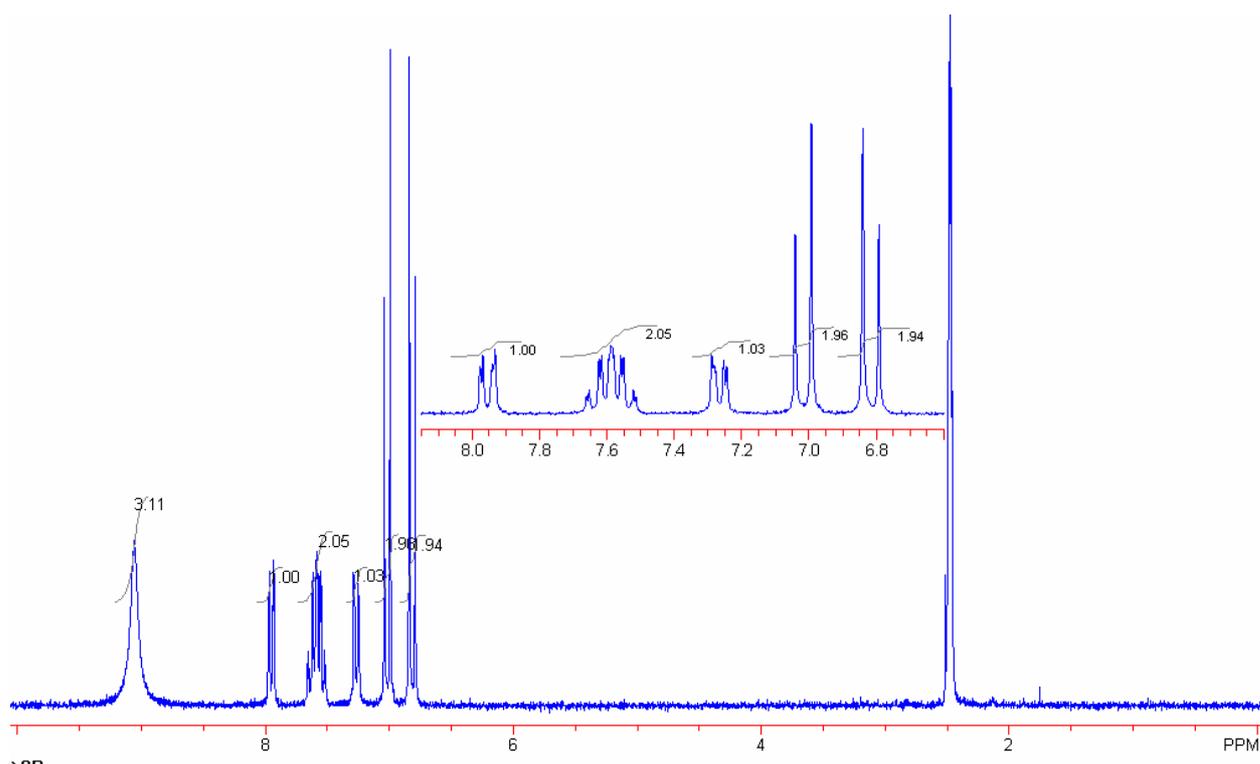


Figure 2. The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 4,5-dinitro sulfonefluorescein.

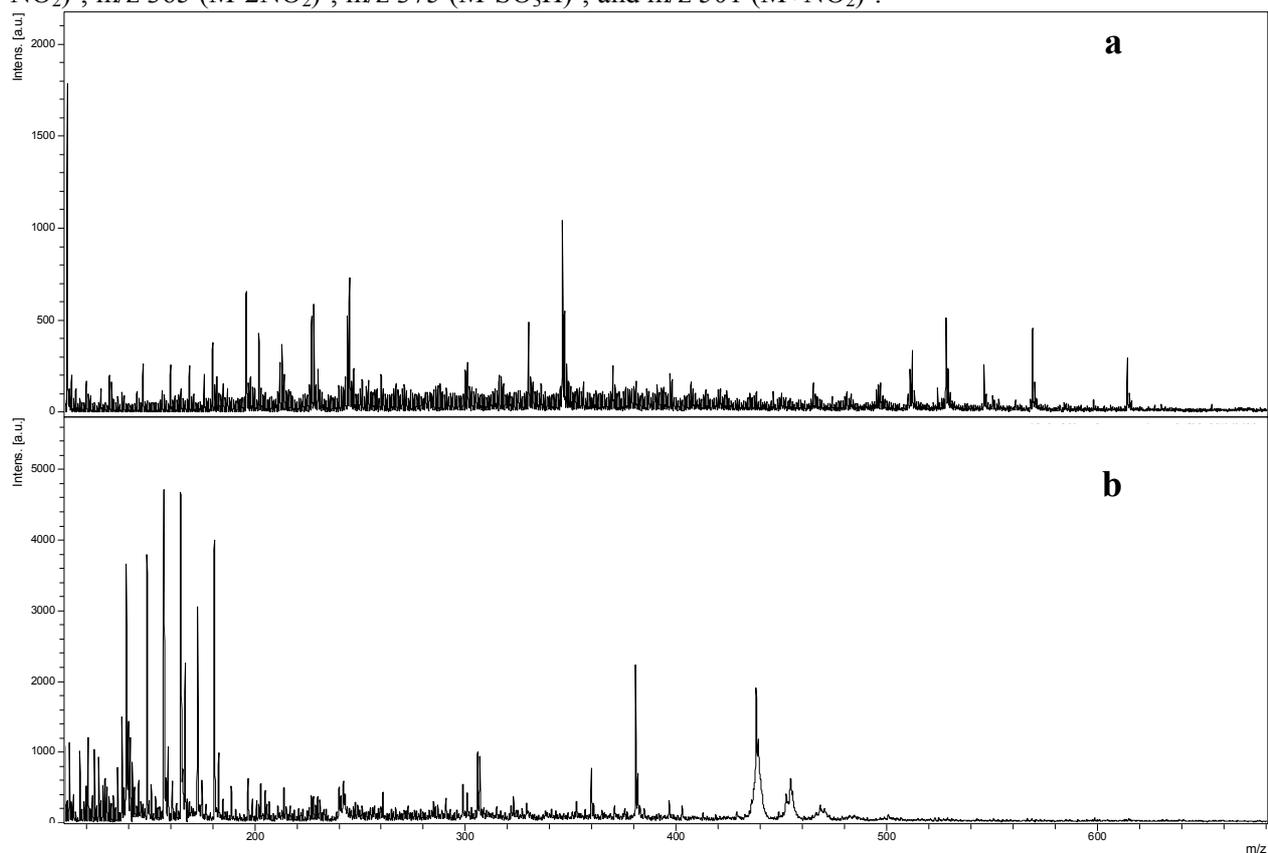
**LDI-ToF and MALDI-ToF Mass Spectra.** The mass spectrometry is one of very few analytical techniques capable to give an insight into the structure of molecules. The Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight (LDI-ToF) and Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization – Time of Flight (MALDI-ToF) mass spectrometry was performed using an Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics instrument, equipped with a pulsed nitrogen laser ( $\lambda = 337$  nm; pulse width of 3 ns). Both liquid samples and samples in matrix were deposited onto a standard steel target and dried under ambient conditions. Each mass spectrum presented in this report is a sum of 70 spectra in LDI-ToF and 600 spectra in MALDI-ToF methods. Positive or negative ions were extracted in linear mode. The studies were conducted in the range of 4 to 100  $m/z$  (MALDI-ToF) and 20 to 3000  $m/z$  in LDI-ToF methods. The matrixes for the MALDI-ToF mass spectrometric studies were prepared by standard procedures: 12 mg of sinapic acid (Fluka) was dissolved in 1 mL of water–acetonitrile 1 : 1 mixture, with addition of 1  $\mu\text{L}$  of trifluoroacetic acid.

In a particular case of tetranitro sulfonefluorescein, we were able to obtain good-quality mass spectra of both negative and positive ions, which are shown in Figure 3.

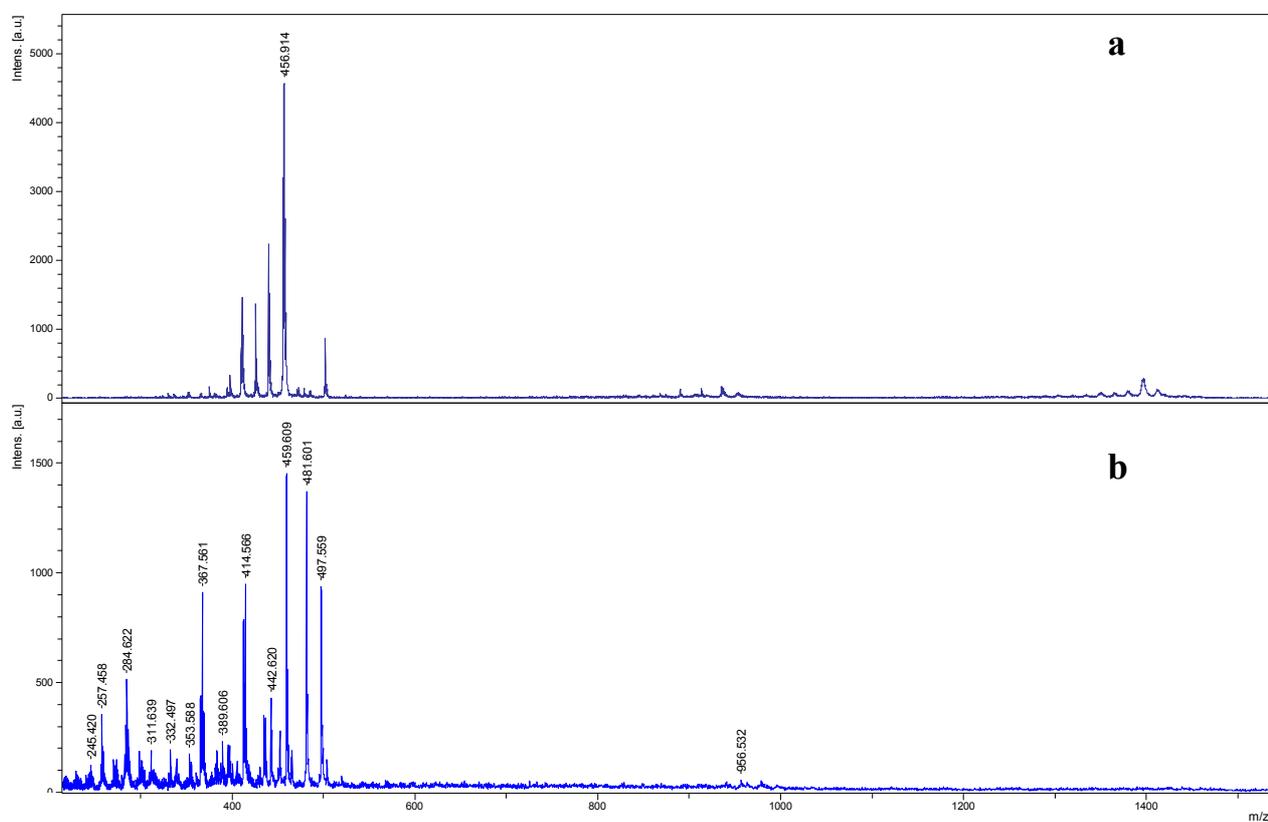
In the representative (both positive and negative ion) spectra, one can clearly identify a number of fragmentation products. For this sample, a sharp intense molecular peak was not observed due to cleaving off the nitro groups and other fragments of molecules addends. For tetranitro sulfonefluorescein, the calculated molecular masses for the fragments of molecules are in good agreement with experimental result. Indeed, the negative ion mass spectrum (Figure 3a) shows the presence of fragments at  $m/z$  546 ( $\text{M}-2\text{H}^-$ ),  $m/z$  346 ( $\text{M}-4\text{NO}_2$  and  $-\text{OH}$  groups) $^-$ ,  $m/z$  330 ( $\text{M}-4\text{NO}_2$  and  $-2\text{OH}^-$ ),  $m/z$  175 ( $\text{M}-4\text{NO}_2$ ,  $2-\text{OH}$  and  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ -fragment) $^-$ ,  $m/z$  345 ( $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ -fragment) $^-$ , as well as a number of fragments at the high  $m/z$ , higher than  $\text{M}^-$ , such as  $m/z$  569 ( $\text{M} + \text{Ca}^-$ ) and  $m/z$  585 ( $\text{M} + \text{K}^-$ ). The positive ion mass spectrum is not so rich in fragments. We observed the calculated molecular masses for the fragments at  $m/z$  501 ( $\text{M}-\text{NO}_2^+$ ),  $m/z$  468 ( $\text{M}-\text{NO}_2$ ,  $-\text{O}$ ,  $-\text{OH}^+$ ),  $m/z$  455 ( $\text{M}-2\text{NO}_2^+$ ),  $m/z$  454 ( $\text{M}-2\text{NO}_2^+$ ), and  $m/z$  438 ( $\text{M}-2\text{NO}_2$  and  $-\text{OH}$  groups) $^+$ .

As for the mass spectra of the dinitro sulfonefluorescein, they are more informative (Figure 4). We observed the molecular ion of the compound at  $m/z$  456 (negative mode) and at  $m/z$  459 ( $\text{M}+3\text{H}^+$ ) under positive mode. In the latter, we also detected a series of peaks, confirming the fragmentation of the molecule, namely, at  $m/z$  414 ( $\text{M}-\text{NO}_2^+$ ),  $m/z$  367 ( $\text{M}-2\text{NO}_2^+$ ),  $m/z$  442 ( $\text{M}-\text{OH}^+$ ),  $m/z$  298 ( $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ -fragment) $^+$ , and adducts with  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  (at  $m/z$  497 and  $m/z$  481). In negative mode,

similar fragments were revealed:  $m/z$  457 ( $M+H$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  440 ( $M-O$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  426 ( $M-O_2$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  411 ( $M-NO_2$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  365 ( $M-2NO_2$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  375 ( $M-SO_3H$ )<sup>-</sup>, and  $m/z$  501 ( $M+NO_2$ )<sup>-</sup>.



**Figure 3.** Representative negative (a) and positive ions (b) of LDI-ToF mass spectra of tetranitro sulfonefluorescein.



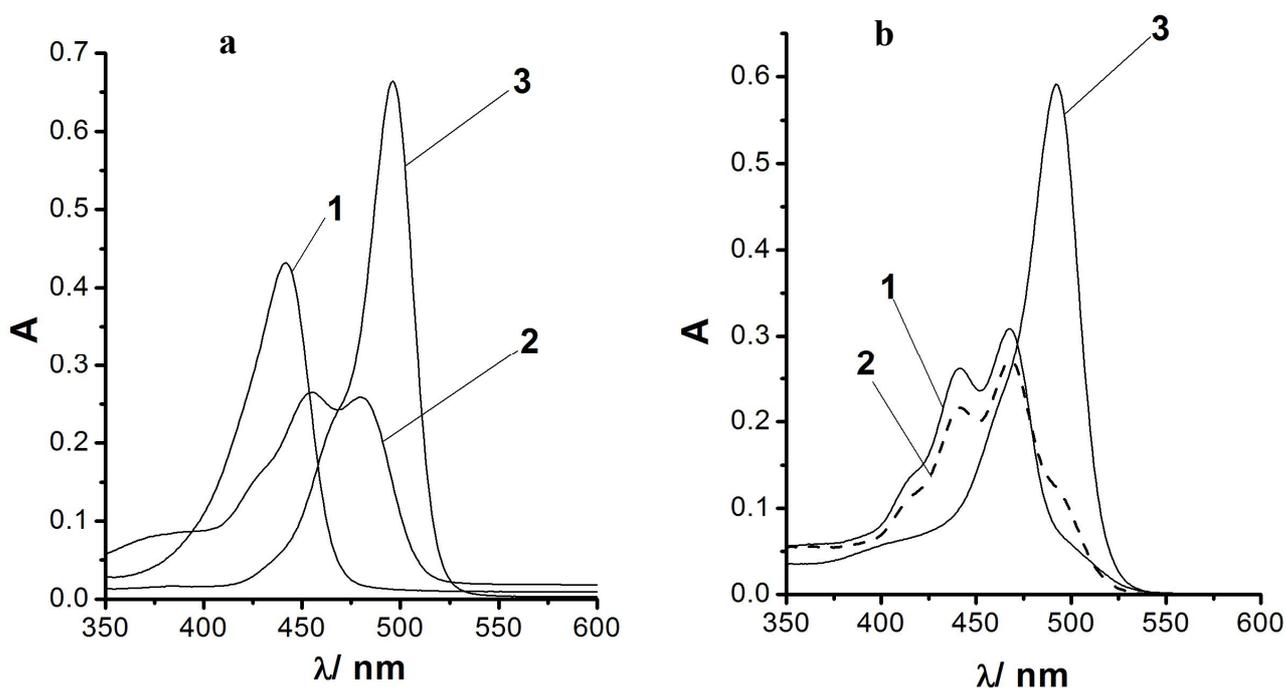
**Figure 4.** Representative negative (a) and positive ions (b) of LDI-ToF mass spectra of dinitro sulfonefluorescein.

For this dye, unlike the tetranitro compound, the structures formed by two molecules of the dye and  $\text{Na}^+$  ( $m/z$  936 in negative mode) or  $\text{K}^+$  ( $m/z$  953 in negative mode) are characteristic, accompanied by the next series of peaks at  $m/z$  1412 ( $3M+2\text{Na}^-$ ) and at  $m/z$  1442 ( $3M+2\text{K}^-$ ). The peaks corresponding to the 1 : 1 composition for  $M + \text{Me}^+$  were not detected.

Concluding, the LDI-ToF mass spectra confirm the composition of both synthesized compounds.

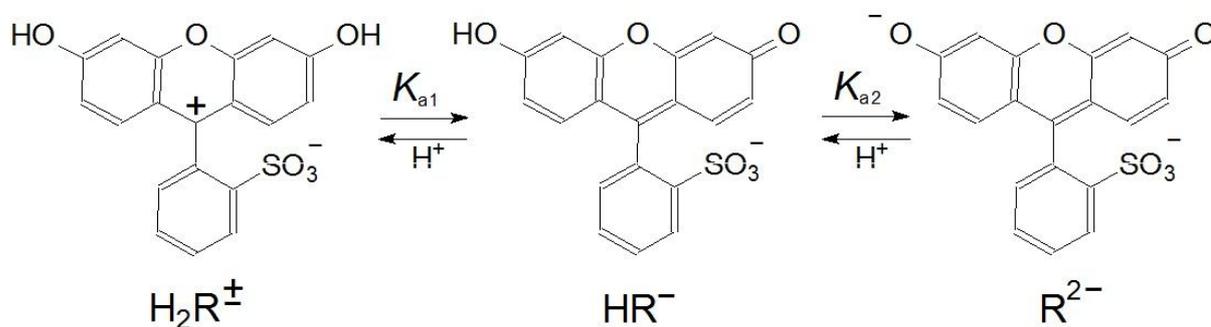
### Results and Discussion

The absorption spectra of sulfonefluorescein and its dinitro derivative in aqueous solutions at different pH values are presented in Figure 5. In the case of the unsubstituted dye, taking into account the thermodynamic values of  $\text{p}K_{a1} = 3.23$  and  $\text{p}K_{a2} = 6.76$  in water [11], the attribution of the spectra to the corresponding molecular (in fact, zwitter-ionic) and ionic forms is understandable.

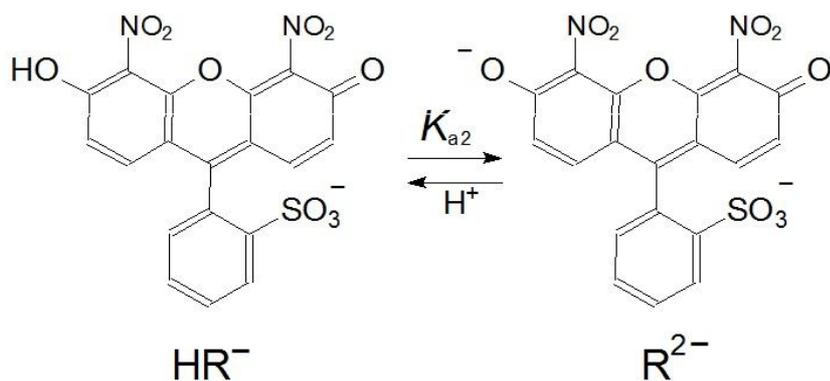


**Figure 5.** The absorption spectra of sulfonefluorescein (a): at pH 1.0 (1, HCl solution, the  $\text{H}_2\text{R}^+$  form); at pH 5.0 (2, acetate buffer solution, the  $\text{HR}^-$  form); and at pH 10.0 (3, NaOH dilute solution, the  $\text{R}^{2-}$  form) (a). The absorption spectra of dinitro sulfonefluorescein (b): at pH 1.0 (1, HCl solution); pH 1.7 (2, in HCl solution); and in water without additives (3, the  $\text{R}^{2-}$  form). The optical path length was 1.00 cm.

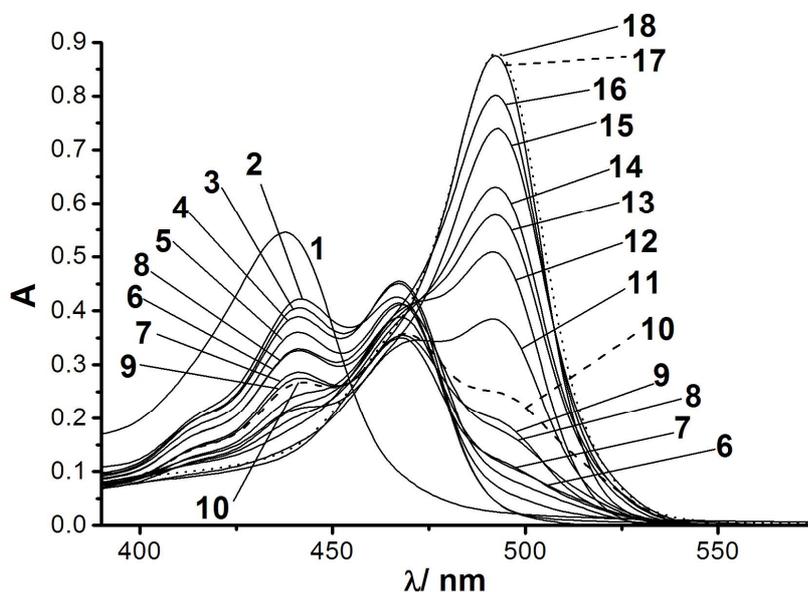
The structural formulae of sulfonefluorescein species are as follows:



Accordingly, it becomes evident that in the case of dinitro sulfonefluorescein the spectrum in pure water should be ascribed to the dianion  $\text{R}^{2-}$ , whereas the absorption at pH = 1.0 may correspond to the monoanion  $\text{HR}^-$ :

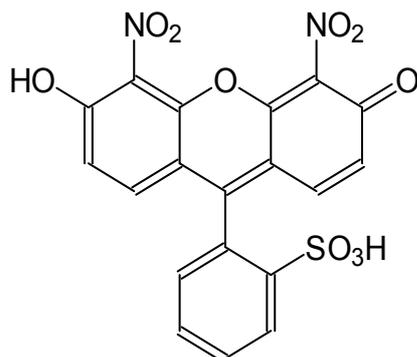


Such difference between the two dyes is evidently caused by the influence of the nitro groups. Indeed, the  $pK_{a2}$  value of the dinitro substituted dye is ca. 4 units lower as compared with  $pK_{a2} = 6.76$  of the sulfonefluorescein. This conclusion may be easily made basing on the spectra in solutions of different acidity (Figure 6). However, the absence of a distinct isosbestic point allows supposing the overlapping of the second equilibrium.



**Figure 6.** The absorption spectra of 4,5-dinitro sulfonefluorescein in solutions with 8.8 M  $H_2SO_4$  (1), 1.68 HBr (2); in HBr solutions with the pH values in the concentration scale,  $pH_c$ , of 0.14 (3) and 0.8 (4); in HCl solutions at  $pH_c$  1.0 (5), 1.3 (6), 1.5 (7), 1.7 (8), and 1.9 (9); in HCl solutions with pH in activity scale, as determined using the glass electrode,  $pH = 1.94$  (10), 2.59 (11), 2.54 (12), 2.81 (13), 2.86 (14), 3.10 (15), and 3.30 (16); in entire water (17); and in diluted NaOH solution,  $pH$  11 (18). Dye concentration:  $8.73 \times 10^{-6}$  M. The maximal  $R^{2-}$  molar absorptivity is  $100.3 \times 10^{-3} M^{-1} cm^{-1}$  at 492 nm.

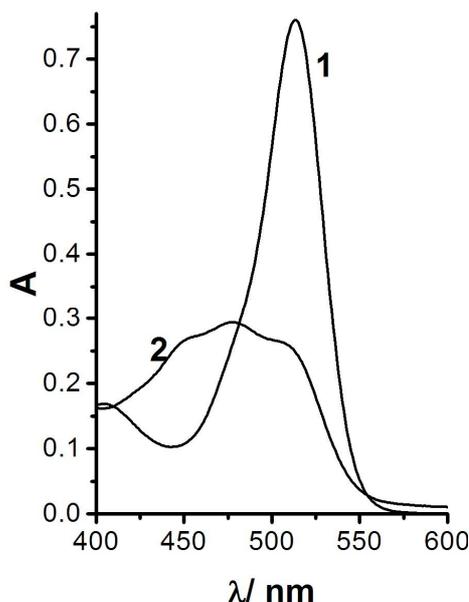
Hence, the neutral form may appear, possessing the quinonoid structure:



It is reasonable assuming that the absorption spectrum of these species in the visible region is similar to those of the monoanion with the  $\text{SO}_3^-$  group, but not absolutely equal. The small differences cause the blur isosbestic point. It should be noted, however, that the  $\text{p}K_a$  of *p*-toluenesulfonic and benzenesulfonic acids are with  $-(1.06-1.34)$  and  $-2.8$  extremely low [13, 14]. Otherwise, the spectra may be effected by the inconstancy of the ionic strength.

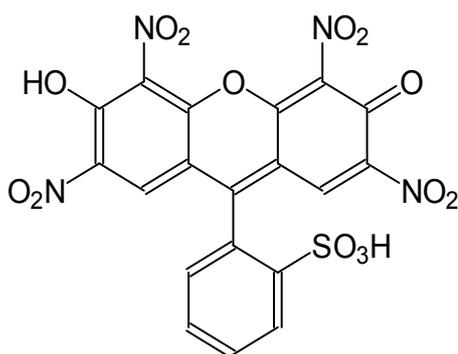
The acidity range of the predominance of the cationic form is shifted towards the concentrated sulfuric acid solutions.

The tetranitro derivative is even more stable against protonation. Even in 1 M HCl solution, the spectrum of the  $\text{R}^{2-}$  dianion stays unchanged. As it is clearly seen in Figure 7, the protonation of the tetranitroxanthene chromophore takes place in much more acidic media.



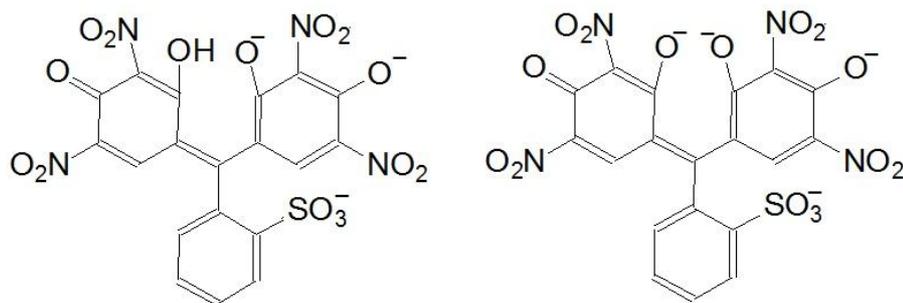
**Figure 7.** The absorption spectra of the tetranitro sulfonefluorescein in water (1, the  $\text{R}^{2-}$  form) and in 8.8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution (2).

As the  $\text{SO}_3^-$  group is probably protonated under such hard conditions, the dye species existing in 8.8 M sulfuric acid should be depicted as a neutral molecule:

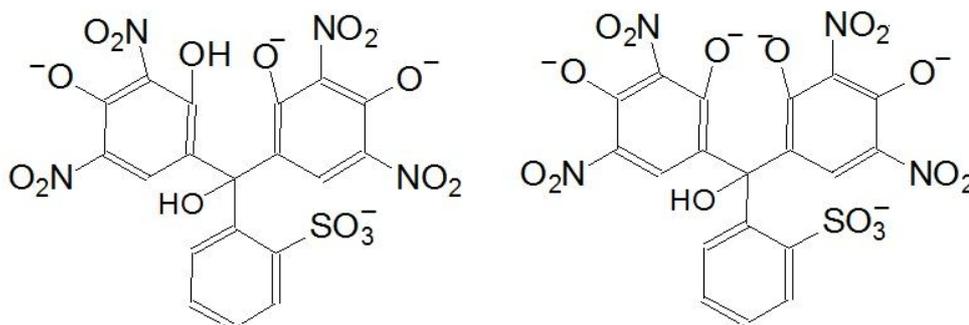


Further protonation and formation of the  $-\text{SO}_3\text{H}_2^+$  group may take place in more acidic media, at  $H_0 < -6$  [13].

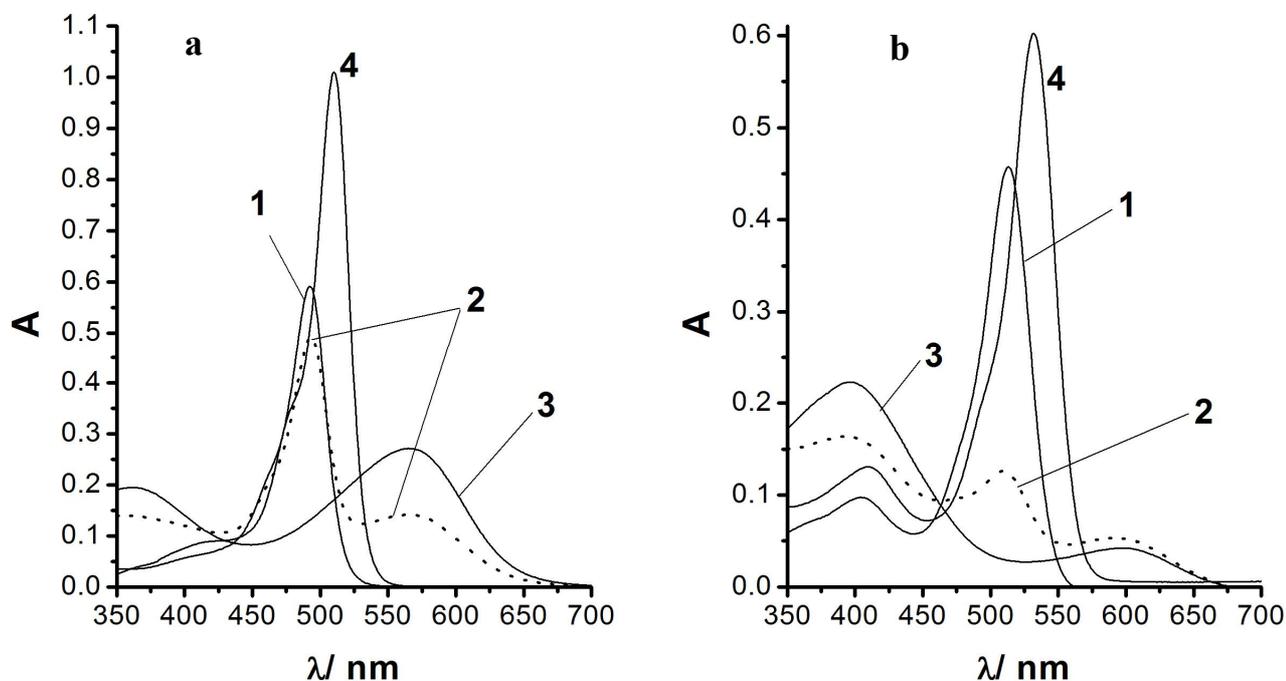
However, at high pH values created by NaOH, the change of the dianionic spectrum occurs readily. The rupture of the pyrone cycle results in formation of the triphenylmethane dye with the following probable structures:



This alkaline product manifests itself in a distinct bathochromic shift of the band up to  $\lambda_{\max}$  in the region of 600 nm, in accordance with the data for nitrofluorescein dyes [7]. Simultaneously, the absorption near 400 nm increases, which should be ascribed to the nucleophilic attack on the central carbon atom with carbinol formation:



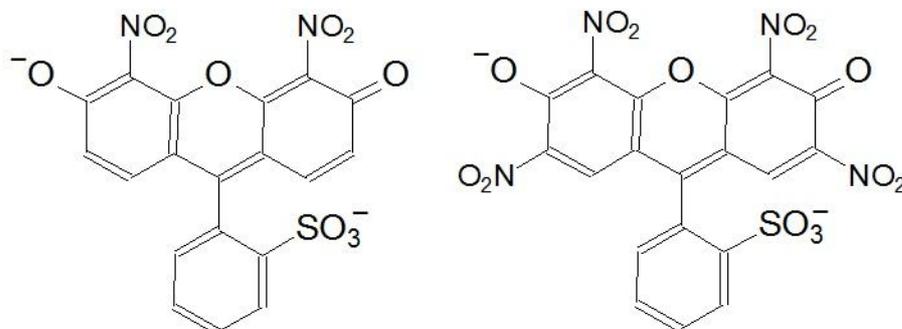
In the case of dinitro sulfonefluorescein, these processes are not so expressed (Figure 8). In any case, the appearance of these new species is accompanied by the decrease of the initial dianionic absorption band. Hence, the electron-attracting properties of nitro groups manifest itself distinctly.



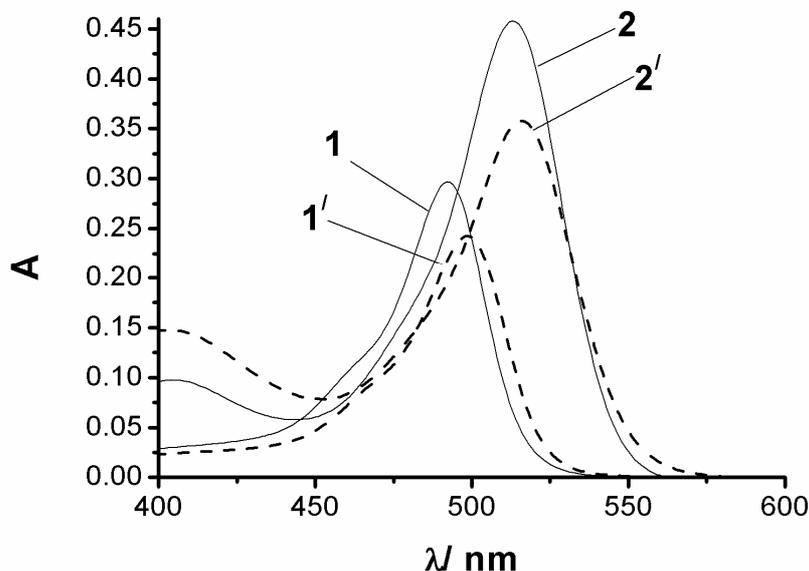
**Figure 8.** The absorption spectra of the dinitro sulfonefluorescein (a): in water solution in pure water (1); at pH 12.9 (2, in NaOH solution, measured immediately); at pH 12.9 (3, in NaOH solution after 4 hours); and in 0.01M CTAB solutions (4). The absorption spectra of tetranitro sulfonefluorescein (b): in water (1); at pH 12.0 (2, in NaOH solution, measured immediately); at pH 12.9 (3, in NaOH solution, measured immediately); and in 0.01M CTAB solutions (4).

To the best of the authors' knowledge, the two dyes reported here have not been described anywhere. Thus, they may be named as 'Kharkov Orange 1' and 'Kharkov Orange 2' respectively.

The next step was to utilize these dyes for examining some lyophilic colloid systems. On going from water to micellar solutions of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), the absorption bands of  $R^{2-}$  undergo bathochromic shift and marked increase in intensity (Figures 8a and 8b, curves 4). Such bathochromic shifts are typical for the binding of the negatively charged hydroxyxanthene dye species by cationic interfaces:



Another system studied using the nitro sulfonefluoresceins was the solution of the lysozyme protein (Aldrich, M.m.  $\approx 14.2 \times 10^3$ ). In lysozyme solution, spectra of the dyes are slightly shifted towards the red against the absorption bands in pure water (Figure 9). This gives evidence for binding of the dianions  $R^{2-}$  by the protein macromolecule.



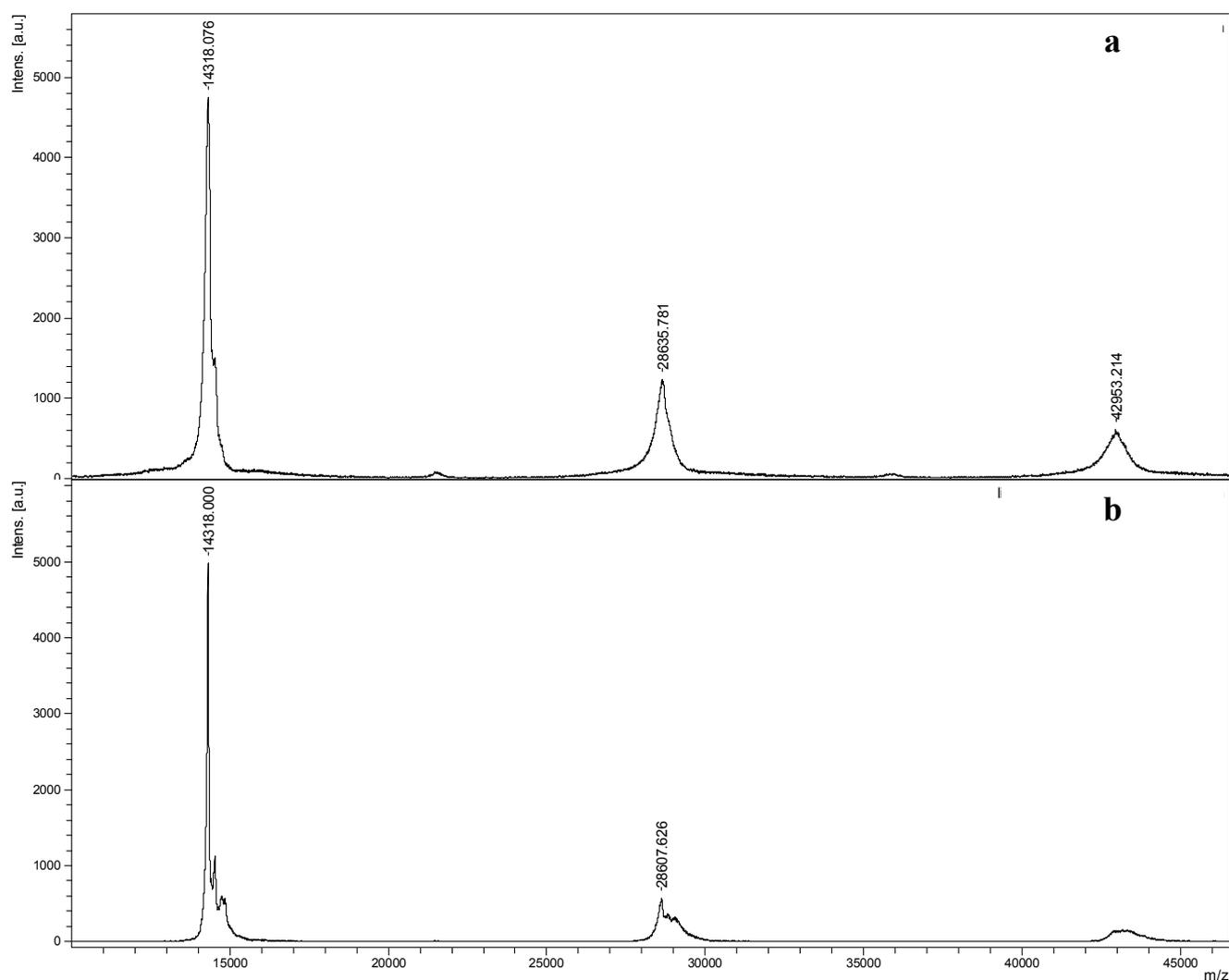
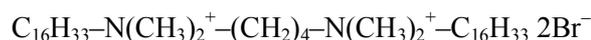
**Figure 9.** The absorption spectra of the dinitro sulfonefluorescein (1) and tetranitro sulfonefluorescein (2) in pure water and with adding of the lysozyme (1') and (2'), correspondingly. The dye concentrations are  $2.96 \times 10^{-6}$  and about  $6 \times 10^{-6}$  M respectively, the protein concentration equals to 0.45 g per L.

The study of these interactions was furthered by using the MALDI-ToF technique. The protein lysozyme and tetranitro sulfonefluorescein were dissolved in water at concentration of 1 mg/mL and ca.  $6 \times 10^{-5}$  M (as calculated using the conventional maximal molar absorptivity of  $80 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) respectively. The lysozyme solution was mixed with a solution of tetranitro sulfonefluorescein in volume ratio 1:9. After incubation under ambient conditions for 2 h solutions were investigated by MALDI-ToF.

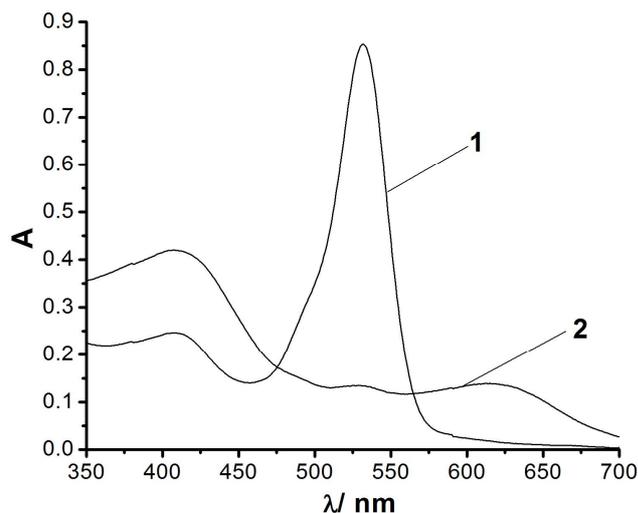
Figure 10a shows the mass spectra of the negative ions of the starting solution of lysozyme. The peaks should be ascribed to the mono-charged ions of monomers (14318 m/z), dimers (28635 m/z),

and trimers (42953 m/z) of lysozyme. For solutions of lysozyme with tetranitro sulfonefluorescein, the mass spectra of negative ions reflect the formation of protein–dye complexes with the stoichiometric ratio of 1:1. The peak at 14318 m/z refer to the lysozyme, whereas the new peak appearing at 14861 m/z refer to lysozyme complex with the tetranitro sulfonefluorescein ( $\Delta$  m/z 543 is in satisfactory agreement with the mass of the dye). The peak at 28607 m/z corresponds to the lysozyme dimer and the new peak at m/z 29097 ( $\Delta$  m/z is 490) should be ascribed to the 2 : 1 lysozyme–dye complex (Fig. 10b). Mass spectra of the positive ions were similar to those of negative ones. Experimentally obtained values of m/z of the structures correspond to the theoretically calculated ones within the limits of the measurement uncertainties. Hence, we observe the decrease in the propensity of lysozyme to oligomerization process after addition of tetranitro sulfonefluorescein.

Finally, an attempt was made to use the high reactivity of the dyes with alkali for revising the exchange processes between the aqueous nanodroplets stabilized by surfactants in chloroform. For this purpose, the reversed microemulsions H<sub>2</sub>O–surfactant–CHCl<sub>3</sub> were utilized. The surfactant was the so-called gemini 16–4–16:



**Figure 10.** The MALDI-ToF mass spectra negative ions of lysozyme (a) incubated with tetranitro sulfonefluorescein in aqueous solution (b).



**Figure 11.** The absorption spectra of the tetranitro sulfonefluorescein in reversed microemulsions formed by gemini surfactant 16–4–16 in chloroform, with water : surfactant ratio of  $W = 9.7$ . The curve 1 refers to the dye in the system without alkali. The curve 2 is the absorption spectrum in the mixture of two equal volumes of reversed microemulsions; before mixing, one microemulsion contained the dye solution within the nanodroplets of solubilized water, whereas the second one contained the 4.0 M NaOH solution. The dye concentrations in (1) and (2) are equal.

The concentrations of the working solutions in chloroform were 0.172 M for 16–4–16 and 1.67 M for water. Equal volumes of two microemulsions, one containing the dye dissolved in the aqueous droplets ('water pools') and another containing 4.0 M of alkali were carefully mixed. The spectrum of the tetranitro derivative changes practically immediately (Figure 11), whereas the alterations of the absorption spectra of dinitro sulfonefluorescein were rather insignificant and became observable only within four days.

Similar results have been obtained with some other cationic surfactants. These findings allow concluding that the exchange between water droplets certainly takes place. It occurs, however, not so easy and complete as in the case of mixing of homogeneous aqueous solutions.

### Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. V. I. Musatov, Institute for Single Crystals, National Academy of Science of Ukraine, for the NMR measurements.

### References

1. Baeyer A. // *Liebigs Ann.* 1876. Bd. 183. No. 1. S.1–74.
2. Hewitt J.T., Perkins B. W. // *J. Chem. Soc.* 1900. Vol. 77. P. 1324–1334.
3. Hewitt J. T., Woodforde A. W. G. // *J. Chem. Soc.* 1902. Vol. 81. P. 893–900.
4. Bogert M.T., Wright R.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1905. V. 27. P. 1310–1316.
5. Samoylov D. V., Martynova V. P., El'tsov A. V. // *Zh. Obshh. Khim.* 1999. Vol. 69. No. 9. P. 1508–1520.
6. Samoilov D. V., Mchedlov-Petrosyan N. O., Martynova V. P., El'tsov A. V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2000. Vol. 70. No. 8. P. 1259–1271.
7. El'tsov A. V., Samoylov D.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. // *Kharkov University Bull.* 2000. No. 477. Chem. Ser. Issue 5(28). P. 75–87.
8. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Martynova V. P., Samoilov D. V., El'tsov A. V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2002. Vol. 72. No. 5. P. 785–792
9. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Surov Yu. N., Samoylov D.V. // *Spectrochim. Acta. Part A.* 2005. Vol. 61. No. 11–12. P. 2747–2760.
10. Orndorff W.R., Vose R.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1924. Vol. 46. P. 1896–1912.
11. Mchedlov-Petrosyan N. O., Salinas Mayorga R. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992. Vol. 88. No. 20. P. 3025–3032.

12. Tamura Z., Morioka T., Maeda M., Tsuji A. // Bunseki Kagaku. 1994. Vol. 43. P. 339–346.
13. Albert A., Serjeant E.P. The Determination of Ionization Constants. Third ed. London – N.Y. Chapman and Hall. 1984. 218 p.
14. Guthrie J. P. // Can. J. Chem. 1978. Vol. 56. P. 2342–2354.

*Поступила в редакцию 6 августа 2014 г.*

С. В. Шеховцов, Н. О. Мчедлов-Петросян, Н. Н. Камнева, Т. Ю. Громовой. Новые оранжевые красители: нитропроизводные сульфифлуоресцеина.

В работе сообщается о нитровании гидроксиксантового красителя сульфифлуоресцеина. Полученные красители идентифицированы как 4,5-динитро и (вероятно) 2,4,5,7-тетранитросульфифлуоресцеины. Спектральные и кислотно-основные свойства, взаимодействие с лизоцимом, а также поведение в растворах ПАВ изучены с помощью электронной спектроскопии и методов LDI-ToF и MALDI-ToF. В то время как ксантовая часть красителей устойчива по отношению к протонированию, пириновый цикл легко размыкается при высоких значениях pH, создаваемых при помощи NaOH. Последующая нуклеофильная атака на центральный углеродный атом приводит к образованию карбинольной структуры.

**Ключевые слова:** Нитропроизводные сульфифлуоресцеина, нуклеофильная атака, спектры поглощения, LDI-ToF, MALDI-ToF, лизоцим, обращенные микроэмульсии.

С. В. Шеховцов, М. О. Мчедлов-Петросян, Н. М. Камнева, Т. Ю. Громовой. Нові оранжеві барвники: нітропохідні сульфифлуоресцеїну.

У роботі доповідається про нітрування гідроксиксантового барвника сульфифлуоресцеїну. Одержані барвники ідентифіковані як 4,5-динітро та (ймовірно) 2,4,5,7-тетранітросульфифлуоресцеїни. Спектральні та кислотно-основні властивості, взаємодію з лізоцимом, а також поведінку у розчинах ПАВ вивчено за допомогою електронної спектроскопії та методів LDI-ToF і MALDI-ToF. У той час як ксантова частина барвників стійка по відношенню до протонування, піриновий цикл легко розмикається при високих значеннях pH, створених за допомогою NaOH. Наступна нуклеофільна атака на центральний атом вуглецю приводить до створення карбінольної структури.

**Ключові слова:** Нітропохідні сульфифлуоресцеїну, нуклеофільна атака, спектри поглинання, LDI-ToF, MALDI-ToF, лізоцим, обернені мікроемульсії.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 544.4+541.182

## МИЦЕЛЛЯРНЫЕ И СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛФТАЛЕИНА С ГИДРОКСИД ИОНОМ

А.Н. Лагута, С.В. Ельцов

Фотоколориметрическим методом определены константы скорости взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в водных растворах, содержащих этанол (1.2 % об.) и переменные концентрации (от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) ПАВ различного типа: неионогенное ПАВ Бридж-35, анионное ПАВ додецилсульфат натрия, катионное ПАВ цетилтриметиламмоний бромид и цвиттерионное ПАВ 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат в присутствии бромида и салицилата натрия, как инертного электролита. Полученные зависимости констант скорости реакции фенолфталеина с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ разного типа в присутствии инертных солей обсуждаются в контексте представлений о распределении индикатора между водной фазой и мицеллярной псевдофазой; более низкой полярности среды в месте локализации индикатора в мицеллах; изменении концентрации  $\text{OH}^-$  ионов в слое Штерна мицелл в зависимости от заряда их поверхности, а также за счет ионообменного равновесия между  $\text{OH}^-$  ионом и анионом добавляемой соли; первичном солевом эффекте, воздействующем на ионы индикатора, находящиеся в водной фазе.

**Ключевые слова:** поверхностно-активное вещество, мицелла, мицеллярный эффект, солевой эффект, фенолфталеин, реакция обесцвечивания, константа скорости.

### Введение

Мицеллярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) влияют на скорость реакций, протекающих в растворах. Это свойство ПАВ уже находит как теоретическое применение при изучении механизмов реакций, структуры и динамики нанодисперсных агрегатов в растворах, так и практическое использование, например, в органическом синтезе, в промышленности [1–3]. В научной литературе часто используется название «мицеллярный катализ», означающее изменение скорости реакций под действием мицелл ПАВ. Однако, данный термин не совсем справедлив, поскольку при значительном сходстве с действием катализаторов, феномен влияния ПАВ на скорость реакций характеризуется и существенными отличиями [4–6]. В целом, влияние поверхностно-активных веществ на скорость реакций в растворах определяется следующими факторами [1,2]: 1) связыванием реагирующих частиц мицеллами ПАВ с изменением свойств их локального микроокружения; 2) концентрированием реагентов внутри или на поверхности мицелл с их специфической ориентацией; 3) типом используемого ПАВ; 4) добавками инертных солей.

Добавление инертного электролита в растворы, содержащие агрегаты мицеллообразующих ПАВ, как правило, влияет на скорость протекания реакций. Связано это, с одной стороны, с проявлением первичного солевого эффекта, который изменяет скорость химического превращения, протекающего в водной фазе, за счёт изменения ионной силы раствора; этот эффект описывается уравнением Бренстеда–Бьеррума [5,7–9]. С другой стороны, это обусловлено конкуренцией одного из ионов добавляемого электролита с реагирующими ионами в слое Штерна на поверхности мицеллы; изменение скорости реакции в этом случае описывается в рамках модели псевдофазного ионного обмена [10–12]. Также добавляемый электролит может изменять скорость реакции, протекающей в присутствии мицелл, за счет изменения их формы и размеров [13].

Данная работа является продолжением работ [14,15] и посвящена исследованию скорости реакции взаимодействия фенолфталеина (ФФ) с гидроксид ионом в растворах ПАВ разного типа – неионогенного ПАВ Бридж-35, анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН), катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и цвиттерионного ПАВ 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ДМДАПС) в присутствии добавок солей: бромида и салицилата натрия.

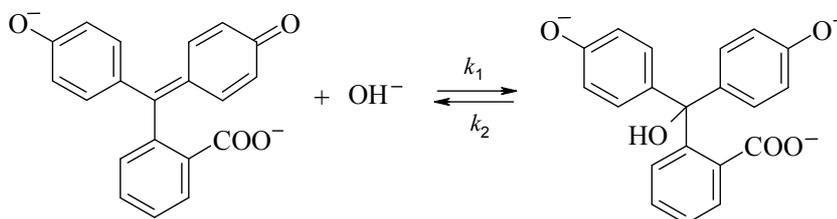
### Экспериментальная часть

Реактивы, их подготовка к работе и методика проведения эксперимента были такими же как и в работах [14,15].

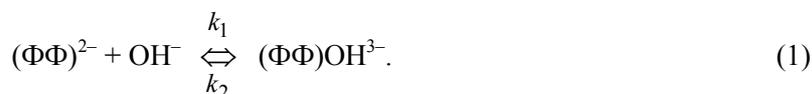
*Определение констант скорости.* Так как ФФ не растворим в воде, то для приготовления его рабочих растворов использовали исходный раствор в этиловом спирте (96 % об.), поэтому в водных рабочих растворах содержание спирта составляло  $\approx 1.2$  % по объему. Не смотря на столь малое содержание спирта, эти растворы даже без добавления ПАВ были весьма устойчивыми во времени. Концентрация ФФ во всех рабочих растворах составляла  $1.8 \cdot 10^{-5}$  моль/л, концентрация щелочи – 0.041 моль/л, что соответствует концентрационному значению pH 12.6.

Кинетический эксперимент проведен при температуре 35 °С, поскольку при этой температуре время достижения равновесного состояния в системе без добавок ПАВ составляет около 1 часа, что весьма удобно для изучения изменений скорости реакции – как ускорения, так и замедления – происходящих при добавлении поверхностно-активных веществ в раствор.

Фенолфталеин, в отличие от ряда других красителей (кристаллического фиолетового, малахитового зеленого, бромфенолового синего и др.), взаимодействует с гидроксид ионом обратно [16, 17]:



где  $k_1$  – константа скорости прямой реакции,  $k_2$  – константа скорости обратной реакции. Кратко реакция обратимого взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом может быть записана в виде



Анион  $(\text{ФФ})^{2-}$  имеет интенсивную окраску с максимумом поглощения на длине волны 553 нм, в то время как анион  $(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}$  не поглощает в видимой области. В ходе протекания реакции интенсивность окраски раствора уменьшается, поэтому она относится к реакциям щелочного обесцвечивания.

В воде при концентрации щелочи во много раз превышающей содержание красителя реакция обесцвечивания фенолфталеина протекает как обратимая реакция нуклеофильного присоединения гидроксид иона к карбокатиону, и имеет псевдопервый порядок [14–17]. Поэтому, кинетическое уравнение можно преобразовать к виду

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_c t, \quad (2)$$

где  $A_\infty$  – оптическое поглощение равновесного раствора;  $A_0$  – начальное оптическое поглощение раствора;  $A_t$  – оптическое поглощение в момент времени  $t$ ; константа  $k_c$  равна сумме  $k_1' + k_2$ , где  $k_1'$  – константа скорости псевдопервого порядка для прямой реакции, равная  $k_1[\text{OH}^-]$ .

Уравнение (2) позволяет определить константу скорости второго порядка для прямой реакции с использованием константы равновесия реакции (1)

$$k_1 = \frac{k_c}{[\text{OH}^-] + 1/K} \quad (3)$$

где в скобках записана равновесная концентрация  $\text{OH}^-$  ионов, а  $K$  – константа равновесия, определяемая выражением

$$K = \frac{[(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}]}{[(\text{ФФ})^{2-}][\text{OH}^-]} \quad (4)$$

Также как и ранее [14, 15] для всех исследованных систем ход зависимостей  $\ln(A_t - A_\infty)$  от времени имеет линейный характер. Это свидетельствует о том, что изучаемая реакция подчиняется кинетическим уравнениям псевдопервого порядка для обратимой реакции. Относительная погрешность определения константы скорости реакции находится в пределах 5%.

### Результаты и их обсуждение

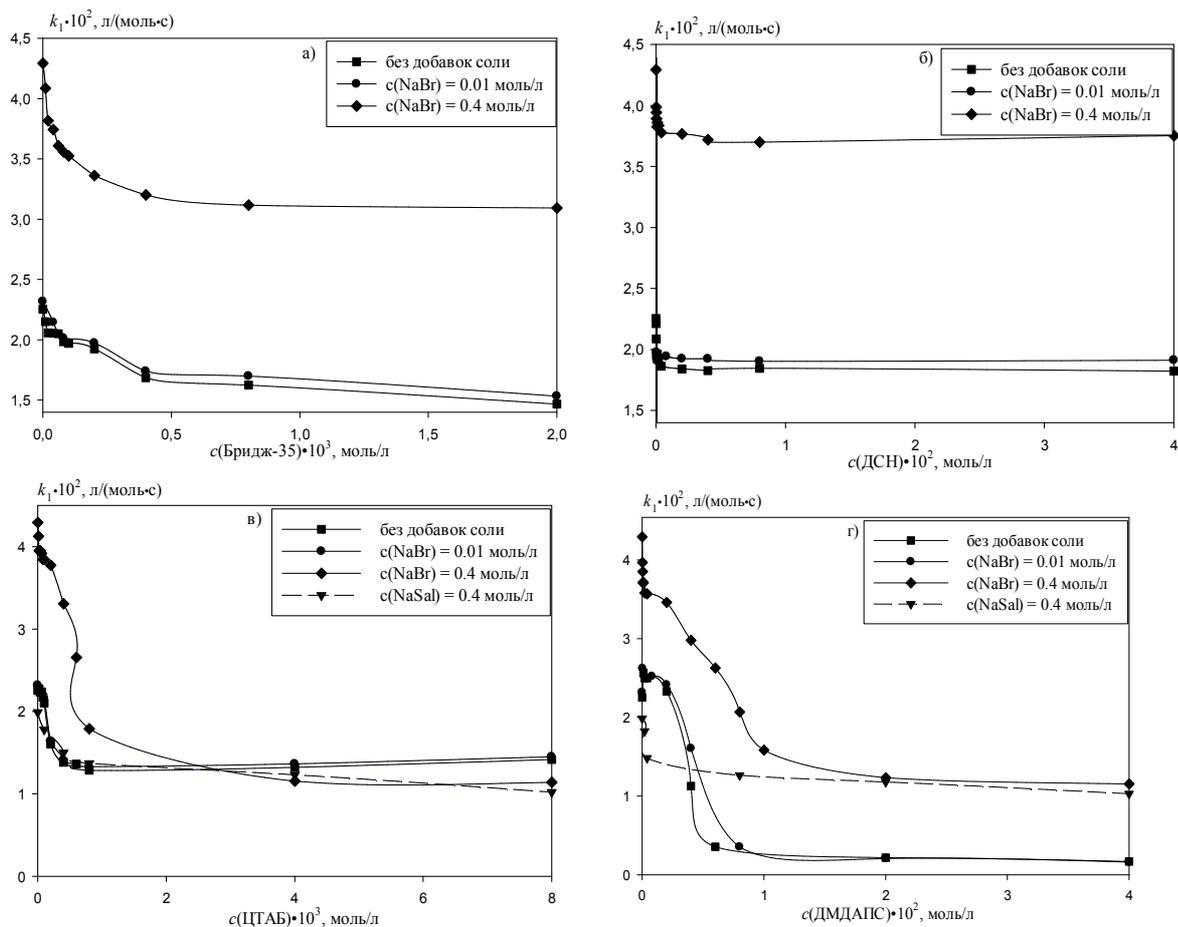
Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) использованных в работе ПАВ в воде при 25 °С составляют (моль/л): ЦТАБ –  $9.8 \cdot 10^{-4}$  [18], ДСН –  $8.2 \cdot 10^{-3}$  [18], ДМДАПС –  $3.0 \cdot 10^{-3}$  [18], Бридж-35 –  $6.8 \cdot 10^{-5}$  [19]. Данные о значениях ККМ этих ПАВ при использованной температуре 35 °С в известной нам литературе отсутствуют. Однако, исходя из общих тенденций о влиянии температуры на значения ККМ [18, 20], можно предположить, что при переходе от 25 до 35 °С ККМ использованных ПАВ меняются незначительно. Так, для ДСН при 40 °С ККМ составляет  $8.6 \cdot 10^{-3}$  моль/л [18], а для близкого по строению к ЦТАБ поверхностно-активного вещества  $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$  величина ККМ имеет такие значения: 25 °С –  $3.6 \cdot 10^{-3}$ , 40 °С –  $4.2 \cdot 10^{-3}$ , 60 °С –  $5.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л [18].

В присутствии солей величины ККМ обычно снижаются. Так, для ДСН имеются сведения о зависимости его ККМ от концентрации хлорида натрия при 25 °С [18]: при  $c(NaCl) = 0.1$  моль/л, ККМ =  $1.62 \cdot 10^{-3}$  моль/л; при  $c(NaCl) = 0.2$  моль/л, ККМ =  $8.3 \cdot 10^{-4}$  моль/л; при  $c(NaCl) = 0.4$  моль/л, ККМ =  $5.2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, что почти в 16 раз меньше, чем в бессолевой системе. Значение ККМ катионного ПАВ додецилпиридиний бромид при 25 °С изменяется следующим образом с изменением концентрации бромида натрия [18]: без соли –  $1.1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; при  $c(NaBr) = 0.1$  моль/л, ККМ =  $2.7 \cdot 10^{-3}$  моль/л; при  $c(NaBr) = 0.5$  моль/л, ККМ =  $1.1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Величина ККМ цвиттерионного ПАВ ДМДАПС принимает значение, равное  $2.6 \cdot 10^{-3}$  моль/л в растворе, содержащем 0.1 моль/л NaCl. Исходя из этих данных, можно утверждать, что в растворе, содержащем 0.01 моль/л NaBr, величина ККМ использованных ПАВ будет близка к её значению в бессолевой системе, а при содержании в системе 0.4 моль/л NaBr, образование агрегатов ПАВ будет начинаться при значительно меньших концентрациях, чем в чистой воде.

На рисунке 1 (а, б) представлены результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в водно-этанольных растворах с различным содержанием Бридж-35 и ДСН, взятые из работы [14], а также константы скорости, определенные в этих же системах в присутствии NaBr (0.01 и 0.4 моль/л) при  $t = 35$  °С. Экспериментальные данные по константам скоростей свидетельствуют, что увеличение содержания неионогенного ПАВ Бридж-35 и анионного ПАВ ДСН приводят к незначительному уменьшению константы скорости прямой реакции.

На рисунке 1 (в, г) представлены константы скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различным содержанием ЦТАБ и ДМДАПС, взятые из работы [15], а также константы скорости, полученные нами в этих же системах в присутствии NaBr (0.01 и 0.4 моль/л) и салицилата натрия (0.4 моль/л) при  $t = 35$  °С. Из приведенных зависимостей следует, что эффекты ЦТАБ и ДМДАПС на скорость прямой реакции во многом аналогичны. Увеличение концентрации этих поверхностно-активных веществ в растворе резко снижает константу скорости реакции обесцвечивания при концентрациях, близких к значению ККМ добавляемого ионогенного ПАВ, а после достижения их ККМ она остаётся постоянной.

Следует отметить, что во всех изученных системах на зависимостях константы скорости обесцвечивания фенолфталеина наблюдается выход на плато, когда дальнейшее увеличение концентрации ПАВ уже практически не изменяет скорости реакции. Добавки сильного электролита бромида натрия во всех изученных системах (рисунк 1) приводят к увеличению константы скорости реакции: незначительному при  $c(NaBr) = 0.01$  моль/л, заметному – при  $c(NaBr) = 0.4$  моль/л. При этом ход зависимостей константы скорости от концентрации ПАВ в системах, содержащих ДСН и Бридж-35, практически не изменяется, а в системах с ЦТАБ и ДМДАПС достижение области постоянства значений констант скорости наблюдаются при более высоких концентрациях, чем в системах без добавок соли. В общем, можно сказать, что для всех типов ПАВ зависимости констант скорости от концентрации ПАВ, определенные в присутствии NaBr, идут практически параллельно зависимостям, полученным в растворах без соли.



**Рисунок 1.** Зависимость константы скорости реакции обесцвечивания ФФ при 35 °С в растворе, содержащем 1.2 % об. этанола от концентрации ПАВ: а) Бридж-35, б) ДСН, в) ЦТАБ, г) ДМДАПС.

При связывании мицеллами ПАВ молекул органических веществ или образуемых ими ионов, содержащих как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты они, как правило, располагаются в слое Штерна [21]. Очевидно, что фенолфталеин, который плохо растворим в воде, в присутствии мицелл ПАВ будет связываться последними, а его концентрация в водной фазе — уменьшаться. Слой Штерна мицелл ПАВ обладает характеристиками, отличными от водной и углеводородной жидкой фазы. Он может быть рассмотрен как солевой раствор с высокой концентрацией ионов (2–6 моль/л) [21] и эффективной диэлектрической проницаемостью, как у органических растворителей, например, спиртов. Так, согласно данным, приведенным в работе [21], параметр полярности Райхардта  $E_T(30)$ , определенный в растворах, содержащих мицеллы ДСН, ЦТАБ и неионного ПАВ гептаоксиэтилендодецилового эфира составляют 57.5, 53.4 и 52.8 ккал/моль, соответственно. В то время, как в воде, этаноле и 1-пропаноле эта величина равна 63.1, 51.9 и 50.7, соответственно [22]. Исходя из экспериментов, проведенных с использованием спектральных зондов, было рассчитано значение эффективной диэлектрической проницаемости слоя Штерна мицелл ЦТАБ, равное 36 [23]. Поэтому, некоторые органические растворители и водно-органические смеси могут быть использованы для моделирования растворов, обладающих свойствами слоя Штерна мицелл ПАВ [21]. Следует, однако, учитывать, что слой Штерна может быть условно разделен на ряд зон, в которых как содержание воды, так и эффективная диэлектрическая проницаемость будут различными. Следовательно, значения полярности слоя Штерна, получаемые в результате его оценки, например, с помощью индикатора Райхардта зависят от места его локализации, и в случае, если реагирующие частицы будут занимать иную зону, чем спектральный зонд, свойства их микроокружения будут отличаться от оценок, произведенных на основе сольватохромных сдвигов [21].

Влияние диэлектрической проницаемости на скорость реакций в растворах описывается уравнением Скотчарда [22], в соответствии с которым логарифм константы скорости линейно зависит от обратной диэлектрической проницаемости

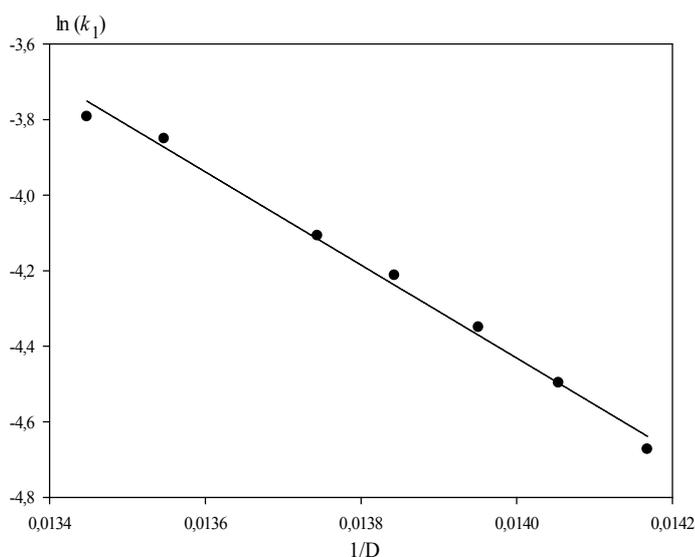
$$\frac{\partial \ln k}{\partial(1/D)} = -\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T R^\ddagger}, \quad (5)$$

где  $k$  – константа скорости,  $D$  – диэлектрическая проницаемость растворителя,  $z_A$  и  $z_B$  – заряды реагирующих частиц,  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $R^\ddagger$  – радиус активированного комплекса.

Из уравнения (5) следует, что при переходе от воды к органическим растворителям для исследуемой реакции должно наблюдаться замедление. Прямое определение константы скорости реакции в воде невозможно, так как в чистой воде ФФ практически не растворим. Нами проведено определение константы скорости реакции ФФ с гидроксид ионом в ряде смесей вода–этанол с различным содержанием спирта (1–10 % об.) при значении pH раствора, равном 12.6. На основании этих данных и уравнения (5) получено уравнение, связывающее константу скорости реакции с диэлектрической проницаемостью ( $D$ ) в системе вода–этанол

$$\ln k = 12.82 - 1.232 \cdot 10^3 / D. \quad (6)$$

Значения диэлектрической проницаемости, необходимые для расчетов, были взяты из работы [24]. График зависимости  $\ln k_1$  от  $1/D$  приведен на рисунке 2. Коэффициент корреляции для этой зависимости равен 0.999, стандартные отклонения параметров уравнения – 0.65 для свободного члена и 47.06 для углового коэффициента. Полученные значения коэффициента корреляции, а также величины стандартных отклонений свидетельствуют о выполнении уравнения Скотчарда в исследованном диапазоне содержаний этилового спирта в растворе. По уравнению (6) нами рассчитано значение константы скорости реакции в среде с диэлектрической проницаемостью 74.86, что соответствует воде при 35 °С. Оно составляет 0.026 л/(моль·с). Если предположить, что уравнение (6) выполняется и для систем с большим содержанием спирта, можно оценить скорость реакции при значении эффективной диэлектрической проницаемости среды, как в слое Штерна мицелл, например, равном 36. Такой расчет даёт для константы скорости значение, равное  $7.6 \cdot 10^{-10}$  л/(моль·с), что соответствует практически полному торможению реакции. На практике, однако, настолько сильное торможение не наблюдается. Сравнение величин констант скорости реакций второго порядка в водной и мицеллярной фазах, как правило, свидетельствует о не столь значительном их различии, что, в свою очередь, говорит о локализации реагирующих частиц в той части слоя Штерна, которая близка к водной фазе [12].



**Рисунок 2.** Зависимость логарифма константы скорости прямой реакции щелочного обесцвечивания ФФ от обратной диэлектрической проницаемости для водно-этанольных растворов с различным содержанием спирта.

Изменение константы скорости реакции под действием добавленного инертного электролита – первичный солевой эффект – количественно описывается уравнением Бренстеда–Бьеррума [7–9, 25]

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI \quad (7)$$

где  $k_0$  – константа скорости в растворе с нулевой ионной силой,  $A$  и  $B$  – коэффициенты теории растворов сильных электролитов Дебая–Хюккеля,  $a$  – параметр сближения ионов,  $I$  – ионная сила раствора,  $C$  – эмпирическая константа.

Знак величины солевого эффекта, также как и эффекта растворителя, определяется знаками заряда реагирующих ионов. В случае изучаемой реакции обесцвечивания ФФ константа скорости должна увеличиваться с ростом ионной силы раствора. Это имеет экспериментальное подтверждение для данной реакции [26]. Уравнение (7) даёт возможность оценить величину первичного солевого эффекта при использованных нами концентрациях солей. Для воды при 35 °С коэффициент  $A$  равен 0.5211 [27]; учёт последнего слагаемого в уравнении (7) необходим только при больших ионных силах в несколько моль/л. Если предположить, что произведение коэффициента  $B$  и параметра сближения ионов, примерно равно единице, то в соответствии с уравнением Бренстеда–Бьеррума при добавлении к раствору, содержащему 0.041 моль/л щелочи, 0.01 моль/л бромид натрия величина константы скорости реакции должна возрастать в 1.08 раза, а при добавлении 0.4 моль/л NaBr – в 3.03 раза. Очевидно, что в присутствии мицелл ПАВ, изменение ионной силы раствора, вызванное добавлением NaBr в указанных концентрациях, будет преимущественно влиять на скорость процесса, протекающего в воде. Скорость же реакции с участием ионов ФФ, расположенных в слое Штерна, при этом будет практически неизменной, поскольку здесь относительное изменение ионной силы будет незначительным.

*Влияние типа ПАВ на константу скорости реакции.* При нахождении фенолфталеина в мицеллярном растворе ПАВ он распределяется между водной фазой и мицеллярной псевдофазой. В этих условиях наблюдаемая скорость образования продукта реакции будет определяться уравнением

$$v = \frac{d[(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}]}{dt} = k_w [(\text{ФФ})^{2-}]_w [\text{OH}^-]_w + k_m [(\text{ФФ})^{2-}]_m [\text{OH}^-]_m = [(\text{ФФ})^{2-}]_t [\text{OH}^-]_t \quad (8)$$

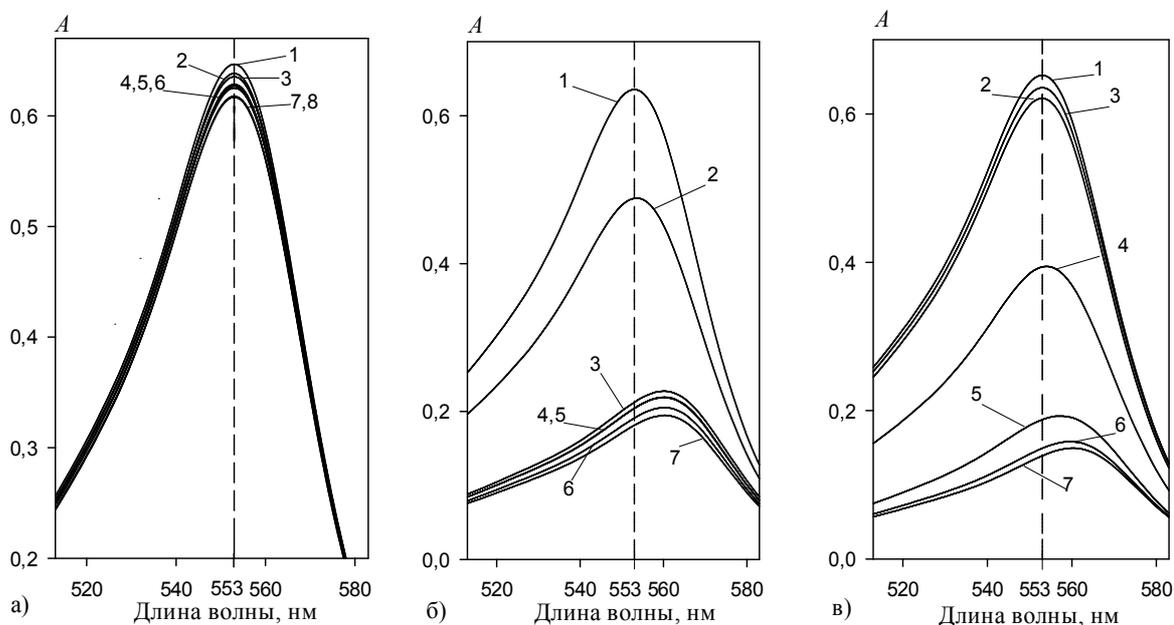
где  $k_w$ ,  $k_m$  и  $k_{obs}$  – константа скорости в водной фазе, константа скорости в мицеллярной псевдофазе и наблюдаемая экспериментально константа скорости, соответственно;  $[(\text{ФФ})^{2-}]_w$  и  $[\text{OH}^-]_w$ ,  $[(\text{ФФ})^{2-}]_m$  и  $[\text{OH}^-]_m$  – концентрации реагирующих ионов в водной фазе и мицеллярной псевдофазе, соответственно;  $[(\text{ФФ})^{2-}]_t$  и  $[\text{OH}^-]_t$  – общие концентрации фенолфталеина и щелочи в растворе, соответственно.

Так как при pH = 12.6 фенолфталеин находится в растворе в виде двухзарядного аниона, то наиболее сильное его связывание будет наблюдаться в случае катионных ПАВ и цвиттерионных ПАВ, менее выраженное – в неионных, а наименьшая степень связывания – в анионных ПАВ. Эти рассуждения подтверждаются видом спектров поглощения красителя в щелочном растворе: в растворах ДСН и Бридж-35 положение максимума полосы поглощения красителя не меняется, в то время как в присутствии ЦТАБ и ДМДАПС при достижении концентрации ПАВ определенного значения наблюдается смещение максимума поглощения ФФ в красную область с 553 до 560 нм (рисунок 3).

За счет электростатического взаимодействия анионов  $(\text{ФФ})^{2-}$  с поверхностно-активными катионами ЦТАБ обеспечивается сильное их связывание с поверхностью мицелл, причём положительный знак заряда поверхности способствует концентрированию  $\text{OH}^-$  ионов вблизи места локализации красителя. Таким образом, в растворах ЦТАБ имеется ряд факторов, противоположным образом воздействующих на скорость реакции: снижение локальной диэлектрической проницаемости вокруг аниона  $(\text{ФФ})^{2-}$ , с одной стороны, и увеличение ионной силы, а также локальной концентрации гидроксильных ионов, с другой стороны. Эксперимент свидетельствует

ует о том, что первый фактор превалирует, поэтому с увеличением концентрации ЦТАБ в растворе и наблюдается уменьшение константы скорости реакции.

В случае неионного ПАВ Бридж-35 связывание анионов  $(\text{ФФ})^{2-}$  с мицеллами обеспечивается только за счет гидрофобного взаимодействия, поэтому степень связывания красителя в этой системе будет меньше, чем в случае с ЦТАБ. Причем, в отличие от мицелл катионного ПАВ ионная сила и концентрация гидроксильных ионов в месте локализации красителя будет практически такой же, как и без ПАВ.



**Рисунок 3.** Спектры поглощения ФФ при pH 12.6 при различных концентрациях ПАВ, моль/л: а) ДСН: (3) – 0, (8) –  $8 \cdot 10^{-4}$ , (4) –  $8 \cdot 10^{-3}$ , (6) –  $2 \cdot 10^{-2}$ , (7) –  $4 \cdot 10^{-2}$ ; Бридж-35: (2) –  $8 \cdot 10^{-6}$ , (1) –  $8 \cdot 10^{-5}$ , (5) –  $2 \cdot 10^{-3}$ . б) ЦТАБ: (1) – 0, (2) –  $8 \cdot 10^{-5}$ , (3) –  $4 \cdot 10^{-4}$ , (4) –  $8 \cdot 10^{-4}$ , (5) –  $2 \cdot 10^{-3}$ , (6) –  $4 \cdot 10^{-3}$ , (7) –  $8 \cdot 10^{-3}$ . в) ДМДАПС: (1) – 0, (2) –  $2 \cdot 10^{-4}$ , (3) –  $8 \cdot 10^{-4}$ , (4) –  $4 \cdot 10^{-3}$ , (5) –  $8 \cdot 10^{-3}$ , (6) –  $2 \cdot 10^{-2}$ , (7) –  $4 \cdot 10^{-2}$ .

В системе, содержащей мицеллы ДСН, связывание анионов  $(\text{ФФ})^{2-}$  происходит за счет гидрофобного взаимодействия, которому противодействует отталкивание анионов  $(\text{ФФ})^{2-}$  от одноименно заряженной поверхности. Поэтому степень связывания красителя в этой системе будет ещё меньше, чем в случае с Бридж-35. Локальная концентрация  $\text{OH}^-$  ионов в слое Штерна здесь будет ниже, чем в водной фазе. Следовательно, в отличие от мицелл катионного ПАВ, здесь одновременно действуют два фактора, снижающих скорость реакции в мицеллярной фазе: низкая полярность и низкая концентрация гидроксильных ионов.

В бессолевой системе, содержащей ДМДАПС, наблюдается снижение константы скорости реакции, подобное наблюдаемому с ЦТАБ, причём даже более выраженное. Это замедление реакции начинает появляться при концентрациях данного ПАВ, близких к ККМ и, после достижения последней, проявляется более резко. Подобное влияние ДМДАПС на скорость реакции, вероятно, связано с тем, что анионы  $(\text{ФФ})^{2-}$  в силу электростатического взаимодействия локализуются в области расположения положительно заряженного четвертичного атома азота в молекуле ПАВ.

*Влияние добавок солей на константу скорости реакции.* В системе, содержащей ЦТАБ, добавляемый к раствору бромид натрия, с одной стороны, воздействует посредством первичного солевого эффекта на скорость реакции анионов красителя, находящихся в водной фазе, с другой стороны, увеличение концентрации бромид ионов в растворе приводит к вытеснению гидроксильных ионов из слоя Штерна, что замедляет реакцию. Это вытеснение происходит вследствие установления ионообменного равновесия между ионами  $\text{Br}^-$  и  $\text{OH}^-$  в слое Штерна на поверхности мицеллы



где индексы  $w$  и  $m$  указывают на нахождение ионов в водной и мицеллярной фазе, соответственно. Это равновесие описывается константой ионного обмена, которая определяется выражением

$$K_{\text{OH}^-}^{\text{Br}^-} = [\text{OH}^-]_w [\text{Br}^-]_m / ([\text{OH}^-]_m [\text{Br}^-]_w). \quad (10)$$

Эта величина, по разным оценкам, лежит в пределах 10–30 [2,11,12,28], что свидетельствует о большем сродстве бромид ионов к мицеллярной поверхности, по сравнению с гидроксильными ионами.

Интересно отметить, что добавление NaBr в более низкой концентрации (0.01 моль/л), чем NaOH (0.041 моль/л), всегда приводит к небольшому ускорению реакции по сравнению с бессолевой системой. Добавление же NaBr в высокой концентрации (0.4 моль/л) приводит к заметному ускорению реакции в предмицеллярной области, после же достижения ККМ, это ускорение уже менее выражено, а при концентрациях ЦТАБ больших, чем  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л константа скорости становится даже меньше, чем в бессолевой системе. Вероятно при этой концентрации ПАВ происходит полное связывание красителя мицеллами и присутствие NaBr приводит только к замедлению реакции в слое Штерна за счет вытеснения оттуда реагирующих  $\text{OH}^-$  ионов.

В системе, содержащей ЦТАБ и салицилат натрия в концентрации 0.4 моль/л, наблюдается более сильное замедление скорости реакции, чем в случае бромида натрия с такой же концентрацией. Это согласуется с тем фактом, что салицилат ион связывается мицеллами ЦТАБ более сильно, чем бромид ион [30].

Добавление NaBr к системам, содержащим Бридж-35 и ДСН всегда приводит к ускорению реакции по сравнению с бессолевой системой. Очевидно, что это происходит вследствие проявления первичного солевого эффекта, который распространяется на ионы фенолфталеина, не связанные с поверхностью мицелл. Величина данного солевого эффекта тем выше, чем больше бромида натрия присутствует в растворе.

В системе, содержащей мицеллы ДМДАПС, добавление бромида натрия в концентрации 0.01 моль/л всегда приводит к незначительному ускорению реакции по сравнению с бессолевой системой. Очевидно, что в этом случае, когда концентрация бромид ионов в растворе ниже, чем ионов гидроксида, заметного вытеснения последних из слоя Штерна не происходит.

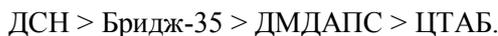
Добавление же NaBr в высокой концентрации, в отличие от системы с ЦТАБ, приводит к заметному ускорению реакции. Это может быть связано с избыточной адсорбцией бромид ионов на поверхности мицеллы в области локализации положительного заряда, по сравнению с адсорбцией ионов натрия в области расположения сульфонатных групп. Подобный эффект описан в работе [29], где указывается, что добавление сильного электролита может приводить к такому изменению свойств цвиттерионного ПАВ, что его влияние на константы диссоциации индикаторов становится подобным эффекту анионного ПАВ. Это объясняется тем, что вследствие избыточной адсорбции ионов  $\text{Br}^-$  поверхность мицелл цвиттерионного ПАВ приобретает избыточный отрицательный заряд, что делает её, в некоторой степени, подобной поверхности мицелл анионного ПАВ. Вследствие этого уменьшается как связывание ионов  $(\text{ФФ})^{2-}$  мицеллами ДМДАПС, так и концентрация  $\text{OH}^-$  ионов в области локализации индикатора, что в итоге и обеспечивает возрастание константы скорости реакции обесцвечивания ФФ.

В системе, содержащей мицеллы ДМДАПС и салицилат натрия (0.4 моль/л), зависимость скорости реакции близка по виду к таковой, наблюдаемой в этой системе с NaBr (0.4 моль/л), а значения константы скорости реакции, несколько меньше. Очевидно, что здесь, как и в случае системы ЦТАБ – NaBr салицилат ион адсорбируется мицеллами ДМДАПС сильнее, чем бромид ион.

Ранее было установлено, что в мицеллярных растворах ЦТАБ и ДМДАПС наблюдается таутомерный переход окрашенной хиноидной формы ФФ в бесцветную лактонную, что сопровождается снижением исходной интенсивности окраски раствора [15]. Следует отметить, что в мицеллярных растворах этих ПАВ в присутствии салицилата натрия ни эффект снижения исходного поглощения, ни смещение максимума полосы поглощения не наблюдаются. Вероятно, это связано с изменением формы и размеров мицелл, вызванных добавлением салицилата натрия [31].

В таблице 1 приведены значения констант скорости изучаемой реакции, соответствующие плато на их зависимостях от концентрации ПАВ. Анализ данных таблицы 1 показывает, что

исследованные в работе ПАВ могут быть расположены в следующем порядке по возрастанию величины, равной изменению константы скорости реакции, происходящей при добавлении 0.4 моль/л NaBr:



Очевидно, что этот ряд совпадает с рядом, составленным в порядке возрастания степени связывания ФФ мицеллами ПАВ. Это может служить подтверждением того, что основной причиной возрастания скорости реакции в присутствии NaBr является первичный солевой эффект, воздействующий на не связанные с мицеллами ионы ФФ.

**Таблица 1.** Значения констант скорости реакции ( $k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)), соответствующие плато на их зависимости от концентрации ПАВ

Система	Бридж-35	ДСН	ЦТАБ	ДМДАПС
Без соли	1.47	1.82	1.41	0.17
0.01 моль/л NaBr	1.53	1.91	1.45	0.16
0.4 моль/л NaBr	3.09	3.75	1.13	1.15
0.4 моль/л NaSal	—	—	1.02	1.03

Таким образом, полученные закономерности изменения константы скорости реакции фенолфталеина с гидроксид ионом в мицеллярных растворах ПАВ разного типа в присутствии инертных солей могут быть объяснены на основе учета следующих факторов: 1) распределения индикатора между водной фазой и мицеллярной псевдофазой; 2) более низкой полярности среды в месте локализации индикатора в мицелле (в сравнении с водой); 3) изменения концентрации  $\text{OH}^-$  ионов в слое Штерна мицелл в зависимости от заряда их поверхности, а также за счет ионообменного равновесия между  $\text{OH}^-$  ионом и анионом добавляемой соли; 4) первичного солевого эффекта, воздействующего на ионы индикатора, находящиеся в водной фазе.

### Литература

1. Reinsborough V. C. Micellar catalysis. // In: Interfacial catalysis / Ed. by A. G. Volkov. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P.383–396.
2. Savelli G., Germani R., Brinchi L. Reactivity control by aqueous amphiphilic self-assembling systems. // In: Reactions and synthesis in surfactant systems / Ed. by J. Texter. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P.188–259.
3. Holmberg K., Hager M. Organic synthesis in microemulsions: an alternative or a complement to phase transfer catalysis. // In: Adsorption and aggregation of surfactants in solution / Ed. by K. L. Mittal, D. O. Shah. N.Y.: Marcel Dekker, 2002. P.327–342.
4. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I.V. The kinetic theory and the mechanisms of micellar effects on chemical reaction. // In: Micellization, solubilization, and microemulsions / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N. Y.: Plenum Press, 1977. P.489–508.
5. Romsted L. S., Bunton C. A., Yao J. // Curr. Opin. Colloid. Interface Sci. 1997. Vol.2, No.6. P.622–628.
6. Robinson B. H., Rogerson M. Reaction processes in self-assembly systems. // In: Dynamics of surfactants self-assemblies. Micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases / Ed. by R. Zana. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. P.475–507.
7. Lopez Cornejo P., Jimenez R., Moya M. L., Sanchez F. // Langmuir. 1996. Vol.12, No.21. P.4090–4094.
8. Sanchez F., Moya M. L., Rodrigues A., Jimenez R., Gomez-Herrera C., Yanes C., Lopez Cornejo P. // Langmuir. 1997. Vol.13, No.12. P.3084–3089.
9. Munoz M., Rodrigues A., Graciani M. M., Moya M. L. // Langmuir. 1999. Vol.15, No.7. P.2254–2258.
10. Fendler J. H., Fendler E. J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. N.Y.: Academic press, 1975. 545 p.
11. Bunton C.A. Reactions in micelles and similar self-organized aggregates. // The chemistry of enzyme action / Ed. by M. I. Page. Elsevier, 1984. P.461–504.
12. Bunton C.A. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. // Adv. Phys. Org. Chem. Vol.22. Academic Press, 1986. P.213–309.

13. Das A.K. // *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol.248. P.81–99.
14. Рощина Е. В., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету.* 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.119–126.
15. Лагута А. Н., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету.* 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.127–135.
16. Chen D T. Y., Laidler K J. // *Can. J. Chem.* 1959. Vol.37, No.3. P.599-642.
17. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* 2011. Vol.115, No.22. P.5560–5567.
18. Rosen M. J., Kunjappu J. T. *Surfactants and interfacial phenomena.* 4 th ed. John Wiley & Sons, 2012. 600 p.
19. Patist A., Bhagwat S. S., Penfield K. W., Aikens P., Shah D. O. // *J. Surfactants and Deterg.* 2000. Vol.3. P.53–58.
20. Mayers D. *Surfactant science and technology.* 3 th ed. John Wiley & Sons, 2006. 380 p.
21. 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.
22. Reichardt C., Welton T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry.* 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
23. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. *Успехи химии.* 1973. Т.42, Вып.10. С.1729–1756.
24. Akerlof G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. Vol.54, No.11. P.4125–4139.
25. Connors K. A. *Chemical kinetics. The study of reaction rates in solutions.* VCH Publishers, 1990. 480 p.
26. Barnes M. D., LaMer V. K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1942. Vol.64. No.10. P.2312–2316.
27. Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов.* М.: Инлит, 1963. 646 с.
28. Romsted R. S. *Introduction to surfactant self-assembly.* // *Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials* / Ed. by J. W. Steed, P. A. Gale. J. Wiley & Sons, 2012. P.181–204.
29. Mchedlov-Petrossyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kamneva N. N. *Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants.* // In: *Micelles: Structural biochemistry, formation and functions and usage.* 2013. N. Y.: Nova Publishers, 2013. P.1–71.
30. Bachofer S. J., Simonis U. // *Langmuir.* 1996. Vol.12. P.1744–1754.
31. Mchedlov-Petrossyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kornienko A. A., Karyakina E. L., Reichardt C. // *Langmuir.* 2005. Vol.21. P.7090–7096.

### References

1. Reinsborough V. C. *Micellar catalysis.* // In: *Interfacial catalysis* / Ed. by A. G. Volkov. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P.383–396.
2. Savelli G., Germani R., Brinchi L. *Reactivity control by aqueous amphiphilic self-assembling systems.* // In: *Reactions and synthesis in surfactant systems* / Ed. by J. Texter. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P.188–259.
3. Holmberg K., Hager M. *Organic synthesis in microemulsions: an alternative or a complement to phase transfer catalysis.* // In: *Adsorption and aggregation of surfactants in solution* / Ed. by K. L. Mittal, D. O. Shah. N.Y.: Marcel Dekker, 2002. P.327–342.
4. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I.V. *The kinetic theory and the mechanisms of micellar effects on chemical reaction.* // In: *Micellization, solubilization, and microemulsions* / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N. Y.: Plenum Press, 1977. P.489–508.
5. Romsted L. S., Bunton C. A., Yao J. // *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* 1997. Vol.2, No.6. P.622–628.
6. Robinson B. H., Rogerson M. *Reaction processes in self-assembly systems.* // In: *Dynamics of surfactants self-assemblies. Micelles, microemulsions, vesicles and lyothropic phases* / Ed. by R. Zana. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. P.475–507.
7. Lopez Cornejo P., Jimenez R., Moya M. L., Sanchez F. // *Langmuir.* 1996. Vol.12, No.21. P.4090–4094.
8. Sanchez F., Moya M. L., Rodrigues A., Jimenez R., Gomez-Herrera C., Yanes C., Lopez Cornejo P. // *Langmuir.* 1997. Vol.13, No.12. P.3084–3089.
9. Munoz M., Rodrigues A., Graciani M. M., Moya M. L. // *Langmuir.* 1999. Vol.15, No.7. P.2254–2258.

10. Fendler J. H., Fendler E. J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. N.Y.: Academic press, 1975. 545 p.
11. Bunton C.A. Reactions in micelles and similar self-organized aggregates. // The chemistry of enzyme action / Ed. By M. I. Page. Elsevier, 1984. P.461–504.
12. Bunton C.A. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies. // Adv. Phys. Org. Chem. Vol. 22. Academic Press, 1986. P.213–309.
13. Das A.K. // Coord. Chem. Rev. 2004. Vol.248. P.81–99.
14. Roshchina E.V., Eltsov S.V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. №1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P.119–126. (In Russian)
15. Laguta A.N., Eltsov S.V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. №1085. Ser. Him. Is-sue 22 (45). P.127–135. (In Russian)
16. Chen D T. Y., Laidler K J. // Can. J. Chem. 1959. Vol.37, No.3. P.599-642.
17. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // J. Phys. Chem A. 2011. Vol.115, No.22. P.5560–5567.
18. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and interfacial phenomena. 4 th ed. John Wiley & Sons, 2012. 600 p.
19. Patist A., Bhagwat S. S., Penfield K. W., Aikens P., Shah D. O. // J. Surfactants and Deterg. 2000. Vol.3. P.53–58.
20. Mayers D. Surfactant science and technology. 3 th ed. John Wiley & Sons, 2006. 380 p.
21. Buurma N. J. Kinetic medium effects on organic reactions in aqueous colloidal solutions. // Adv. Phys. Org. Chem. 2009. Vol.43. P.1–37.
22. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
23. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskiy A. K. // Uspehi khimii. 1973. Vol.52, No.10. P.1729–1756. [in Russian]
24. Akerlof G. // J. Am. Chem. Soc. 1932. Vol.54, No.11. P.4125–4139.
25. Connors K. A. Chemical kinetics. The study of reaction rates in solutions. VCH Publishers, 1990. 480 p.
26. Barnes M. D., LaMer V. K. // J. Am. Chem. Soc. 1942. Vol.64. No.10. P.2312–2316.
27. Robinson R., Stokes R. Electrolyte solutions. London: Butterworths, 1959. (Russian translation)
28. Romsted R. S. Introduction to surfactant self-assembly. // Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials / Ed. by J. W. Steed, P. A. Gale. J. Wiley & Sons, 2012. P.181–204.
29. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kamneva N. N. Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants. // In: Micelles: Structural biochemistry, formation and functions and usage. 2013. N. Y.: Nova Publishers, 2013. P.1–71.
30. Bachofer S. J., Simonis U. // Langmuir. 1996. Vol.12. P.1744–1754.
31. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kornienko A. A., Karyakina E. L., Reichardt C. // Langmuir. 2005. Vol.21. P.7090–7096.

*Поступила в редакцію 8 августа 2014 г.*

А. М. Лагута, С. В. Ельцов. Міцелярні та сольові ефекти в кінетиці реакції взаємодії фенолфталеїну з гідроксид іоном.

Фотоколориметричним методом визначено константи швидкості взаємодії фенолфталеїну з гідроксид іоном у розчинах, що містять етанол (1.2 % об.) і змінні концентрації (від  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) ПАР різного типу: неіонна ПАР Брідж-35, аніонна ПАР додецилсульфат натрію, катіонна ПАР цетилтриметіламоній бромід та цвіттеріонна ПАР 3-(диметілдодециламоній)-пропансульфонат у присутності броміду та саліцилату натрію, як інертного електроліту. Отримані залежності констант швидкості реакції фенолфталеїну з гідроксид іоном у міцелярних розчинах ПАР різного типу в присутності інертних солей обговорюються в контексті уявлень про розподіл індикатора між водною фазою та міцелярною псевдофазою; більш низьку полярність середовища в місці локалізації індикатора в міцелі; зміну концентрації  $\text{OH}^-$  іонів у шарі Штерна міцел залежно від заряду їх поверхні, а також за рахунок іонообмінної рівноваги між  $\text{OH}^-$  іоном та аніоном солі, що додається; первинний сольовий ефект, що впливає на іони індикатора, які знаходяться у водній фазі.

**Ключові слова:** поверхнево-активна речовина, міцела, сольовий ефект, міцелярний ефект, фенолфталеїн, реакція знебарвлення, константа швидкості.

A. N. Laguta, S. V. Eltsov. Micellar and salt effects in kinetics of the reaction between phenolphthalein and hydroxyl ion.

Photocolorimetric method have been used for the determination of the effect of additions of NaBr (0.01 and 0.4 mol/l) and NaSal (0.4 mol/l) on the rate constants of the interaction between phenolphthalein and hydroxide ion in solutions containing ethanol (1.2 % vol.) and variable concentration ( $1 \cdot 10^{-5}$ – $10^{-2}$  mol/l) of various surfactants: Brij-35 (nonionic surfactant), sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant), cetyltrimethylammonium bromide (cationic surfactants) and 3-(dimethyldodecylammonio)-propansulfonate (zwitterionic surfactant) in the presence of sodium bromide as inert electrolyte. The regularities of the rate constants obtained in micellar solutions of surfactants of various types in the presence of inert salts can be explained on the base of the following ideas: the distribution of the indicator between the aqueous phase and the micellar pseudo-phase; lower polarity of the medium at the locus of the indicator in the micelle; changing of the concentration of  $\text{OH}^-$  ions in the Stern layer of the micelle depending on the charge on their surface, as well as by ion exchange equilibrium between the  $\text{OH}^-$  ion and the anion of the added salt; primary salt effect, that influences the ions of the indicator located in the aqueous phase.

**Key words:** surfactant, micelle, salt effect, micellar effect, phenolphthalein, fading reaction, rate constant.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 544.4+541.182

## КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ФУКСИНА ОСНОВНОГО И ФУКСИНА КИСЛОГО С ГИДРОКСИД ИОНОМ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

**Е.В. Рощина, И.В. Кульбачная, С.В. Ельцов, Н.О. Мчедлов-Петросян**

Определены константы скорости реакции взаимодействия красителей фуксина кислого (ФА) и фуксина основного (ФВ) с гидроксид ионом в растворах ПАВ разного типа: Бридж-35 и Тритон X-100 (неионогенные ПАВ), додецилсульфата натрия (ДСН, анионное ПАВ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ, катионное ПАВ) и 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ДМДАПС, цвиттерионное ПАВ). Установлено, что при увеличении концентрации мицелл неионогенных ПАВ константа скорости реакции обесцвечивания ФА практически не изменяется, в то время как ФВ – уменьшается. Увеличение концентрации ДСН в растворе приводит к резкому замедлению реакции ФВ, но не влияет на скорость реакции ФА. Рост содержания ЦТАБ в растворе приводит к снижению скорости реакции ФА и не влияет на скорость реакции ФВ. Эффект цвиттерионного ПАВ на скорость реакции ФА близок к таковому, наблюдаемому для ЦТАБ, в то время как для реакции ФВ – к эффекту неионогенных ПАВ. Полученные зависимости констант скорости реакции ФА и ФВ от типа ПАВ обсуждены на основе представлений о зависимости степени связывания красителей мицеллами от их знака заряда их поверхности, заряда и гидрофильности ионов красителей, а также изменении концентрации  $\text{OH}^-$  ионов в слое Штерна мицелл в зависимости от заряда их поверхности.

**Ключевые слова:** поверхностно-активное вещество, мицелла, фуксин кислый, фуксин основной, реакция обесцвечивания, кинетический мицеллярный эффект.

### Введение

В растворах коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) при определённой концентрации самопроизвольно образуются мицеллы – ультрамикрорегетерогенные агрегаты, состоящие из нескольких десятков ионов или молекул. В присутствии мицелл ПАВ, как правило, наблюдается изменение констант равновесий и скоростей реакций, протекающих в растворах [1–4]. Это обусловлено тем, что в мицеллярных растворах ПАВ происходит распределение реагирующих частиц между водой и мицеллярной псевдофазой, в результате чего реагенты превращаются в продукты реакции одновременно в двух фазах. При этом экспериментально определяемая константа скорости реакции, получаемая в виде отношения общей скорости процесса, усреднённой по всему объёму раствора, к общей концентрации реагентов, зависит от степени связывания красителя с мицеллами, типа ПАВ и знака заряда мицеллярной поверхности, а также концентрации ПАВ в растворе. Такие константы скорости реакции представляют собой эффективные величины, поскольку являются функциями от констант скорости в каждой из фаз раствора. Также их иногда называют «кажушимися» константами скорости [5].

Способность ПАВ изменять скорость реакций, протекающих в растворе, находит как теоретическое применение при изучении механизмов реакций, структуры и динамики нанодисперсных агрегатов в растворах, так и практическое использование, например, в органическом синтезе, в промышленности [1–3]. Одним из хорошо известных примеров подобных процессов являются реакции щелочного обесцвечивания трифенилметановых красителей. Именно для этих реакций было проведено первое кинетическое исследование в мицеллярных растворах ПАВ [6]. Наиболее исследованными с этой точки зрения являются красители, образующие в растворе катионы, например, кристаллический фиолетовый, малахитовый зелёный, бриллиантовый зелёный, в то время как число работ, посвящённых красителям, существующим в растворе в виде анионов – бромфеноловый синий, фенолфталеин и др. – гораздо меньше.

Данная работа является продолжением работ [7–9] и посвящена исследованию скорости реакции взаимодействия красителей фуксина кислого (ФА) и фуксина основного (ФВ) с гидроксид ионом в растворах ПАВ разного типа: Бридж-35 и Тритон X-100 (неионогенные ПАВ), додецилсульфата натрия (ДСН, анионное ПАВ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ, катионное ПАВ) и 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ДМДАПС, цвиттерионное ПАВ).



целлярным растворам (рис. 3б, спектры 7 и 8) наблюдается полоса поглощения красителя, претерпевшая батохромный сдвиг по сравнению со спектром в чистой воде.

Так как образующийся в результате взаимодействия красителей с гидроксид ионом карбинол не поглощает в видимой области, то в ходе протекания реакций присоединения гидроксид иона светопоглощение раствора уменьшается. Именно поэтому подобные реакции и получили своё название – реакции обесцвечивания. Известно, что реакции щелочного обесцвечивания трифенилметановых красителей [6–9,13,14], в том числе и фуксина кислого, описываются кинетическим уравнением второго порядка, в котором порядок по каждому из реагентов равен единице

$$v = -\frac{d[\text{Dye}]}{dt} = k[\text{Dye}][\text{OH}^-] = k'[\text{Dye}] \quad (1)$$

где  $[\text{Dye}]$ ,  $[\text{OH}^-]$  – текущие концентрации ионов красителя и гидроксид ионов в растворе, соответственно;  $k$  и  $k'$  – константы скорости реакции второго и псевдопервого порядка, соответственно. В условиях постоянства величины рН раствора две последние величины связаны соотношением

$$k' = k[\text{OH}^-] \quad (2)$$

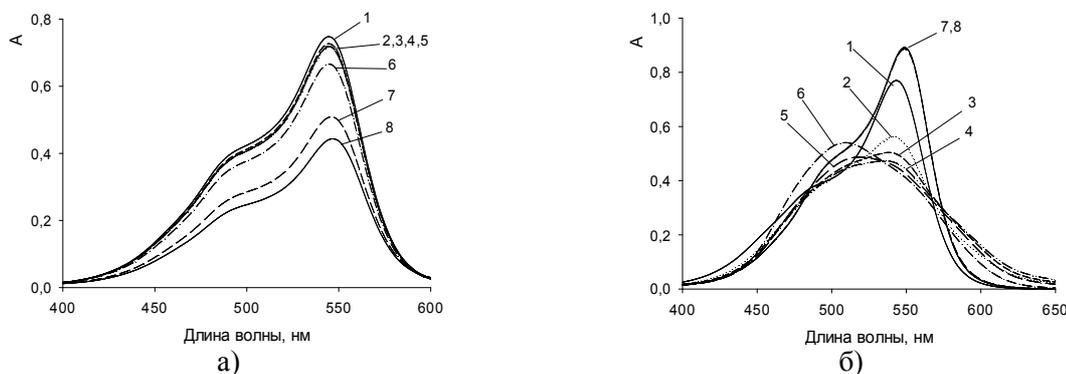
В ходе кинетического эксперимента определялась зависимость светопоглощения рабочих растворов от времени. Для всех исследованных систем, как для фуксина кислого, так и для фуксина основного, наблюдалась линейность зависимости логарифма светопоглощения от времени. Это свидетельствует о том, что протекание реакции подчиняется кинетическому уравнению первого порядка

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

где  $A_t$  и  $A_0$  – оптическое поглощение раствора в момент времени  $t$  и до начала реакции, соответственно. Уравнение (3) даёт возможность определять константу  $k'$ , как угловой коэффициент получаемой прямой. Значение константы скорости реакции второго порядка затем может быть рассчитано по уравнению (2).

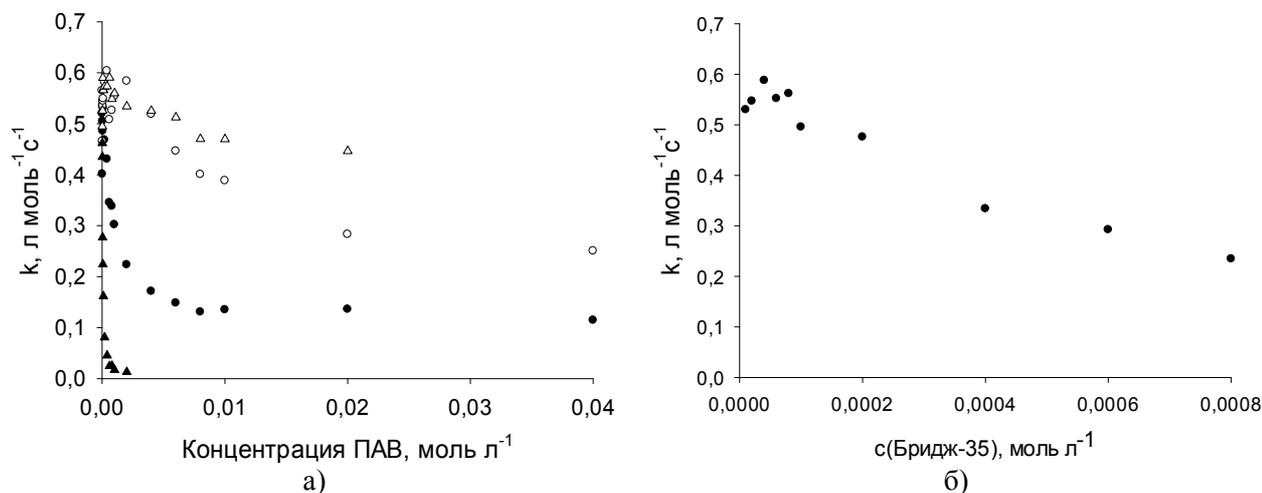
Полученное нами значение константы скорости реакции щелочного обесцвечивания в воде,  $k_w$ , при концентрации NaOH, равной  $0.0045 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , для FA составляет  $2.31\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , для FB –  $2.35\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует  $0.51$  и  $0.52 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . При рН = 9.18 константа скорости реакции FA равна  $1.68\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  или  $112 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Таким образом, несмотря на различие в знаках заряда обоих красителей, скорость их обесцвечивания в воде примерно одинакова.

В известной нам литературе отсутствуют данные по скорости обесцвечивания FB. Для красителя FA в работе [14] определены константы скорости обесцвечивания в водном растворе с концентрацией NaOH  $4.67\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  (рН = 10.67) равные: 463.19 и 720.81  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ , соответственно, при 20 и 30 °С, что при переводе единиц измерения даёт 7.72 и 12.01  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ , а также  $3.6\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и  $5.6\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . В другой статье этих же авторов, [13], приводятся несколько иные величины константы скорости обесцвечивания FA, полученные в таких же условиях, при переводе единиц измерения значения  $k_w$  при 20 и 30 °С равны  $4.0\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и  $6.1\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , соответственно.



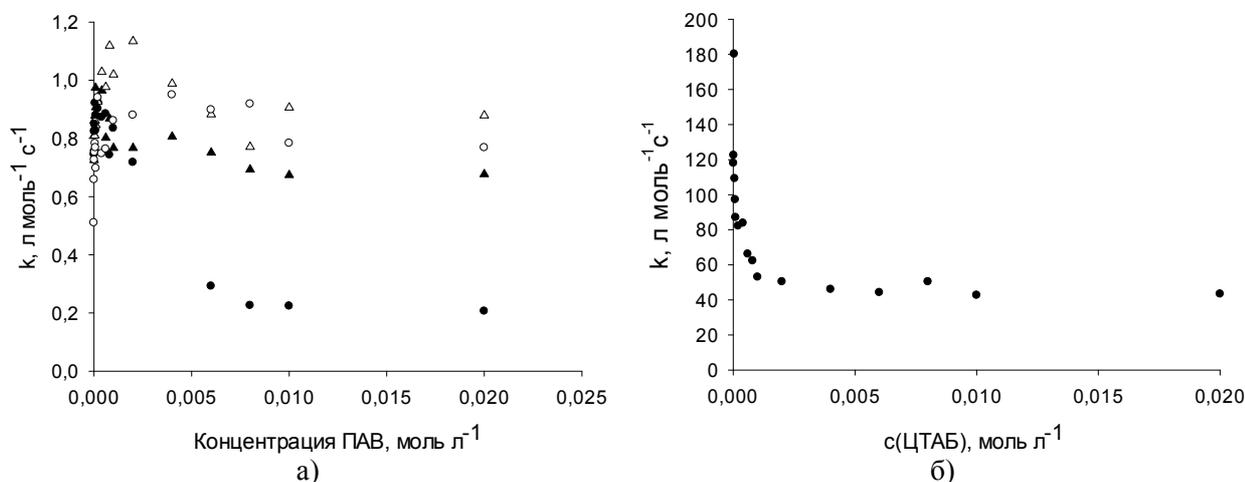
**Рисунок 1.** Спектры поглощения красителей FA (а) и FB (б) в растворах с различной концентрацией ДСН ( $\text{с}\cdot 10^4$ ,  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ): 1 – 0.0; 2 – 0.4; 3 – 0.8; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 10; 7 – 60; 8 – 100.

На рисунке 2 представлены зависимости константы скорости реакции красителя FB с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа (ЦТАБ, ДСН, ДМДАПС, ТХ-100 и Бридж-35). Эти данные получены при  $\text{pH} = 11.6$  в растворе, содержащем  $4.50 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> гидроксида натрия.



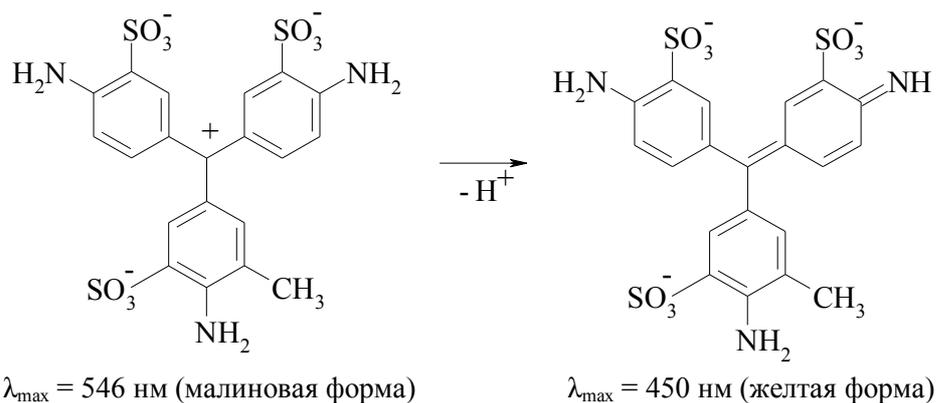
**Рисунок 2.** Зависимость константы скорости реакции фуксина основного с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа: а) ▲ – ДСН, ● – ТХ-100, ○ – ДМДАПС, △ – ЦТАБ; б) ● – Бридж-35.

На рисунке 3а приведены зависимости константы скорости реакции красителя FA с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа (ДМДАПС, ДСН, ТХ-100 и Бридж-35), полученные при  $\text{pH} = 11.6$ .

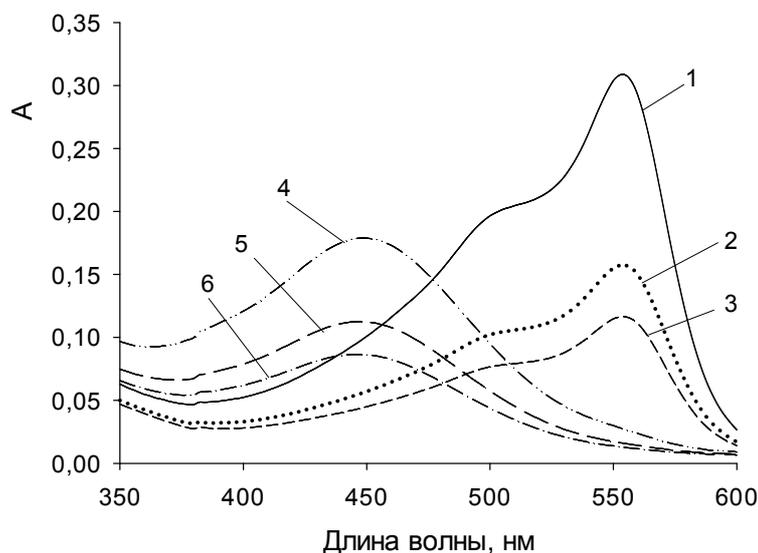


**Рисунок 3.** Зависимость константы скорости реакции фуксина кислого с гидроксид ионом от концентрации ПАВ различного типа: а)  $\text{pH} = 11.6$ , ○ – ДСН, ● – ДМДАПС, ▲ – ТХ-100, △ – Бридж-35; б)  $\text{pH} = 9.18$ , ● – ЦТАБ.

На рис. 3б приведены данные по константам скорости обесцвечивания FA в присутствии ЦТАБ, полученные в боратном буферном растворе при значении  $\text{pH} = 9.18$ . Выбор такой величины  $\text{pH}$  обусловлен заметным протеканием кислотно-основного превращения красителя при значении  $\text{pH}$  раствора, равном 10 и выше. В этих условиях наблюдается смещение максимума полосы поглощения красителя с 546 нм до 450 нм, при этом растворы приобретают желтую окраску. На рис. 4 приведены спектры поглощения FA в растворе ЦТАБ при  $\text{pH} = 9.18$  и  $\text{pH} = 10.0$ . Это может быть объяснено диссоциацией аминогруппы красителя, происходящей по схеме



На возможность подобного превращения у трифенилметановых красителей указывается в книге [15]. Образующийся в результате этого анион также способен обесцвечиваться, о чём свидетельствуют спектры поглощения, приведенные на рис. 4. Таким образом, присутствие мицелл ЦТАБ при значениях рН выше 10 приводит к сдвигу кислотно-основных равновесий фуксина кислому.



**Рисунок 4.** Спектры поглощения фуксина кислого в мицеллярном растворе ЦТАБ ( $c = 2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>) при рН = 9.18 (боратный буфер), а также при рН = 10.0: 1, 4 – сразу после приготовления раствора, 2, 5 – через 2 минуты после приготовления раствора, 3, 6 – через 5 минут после приготовления раствора.

Полученные зависимости констант скорости реакции от концентрации ПАВ можно объяснить на основе представлений о распределении реагентов между водой и мицеллярной псевдофазой, в результате чего химическое превращение с образованием продуктов реакции происходит одновременно как в водной непрерывной фазе, так и в мицеллах. Так как в изученных системах оба реагента – гидроксид ион и ионы красителя – могут распределяться между водной и мицеллярной фазами, то при протекании реакции в присутствии мицелл ПАВ её схема включает в себя следующие стадии [16]



В уравнениях (А)–(Г) индексы  $w$  и  $m$  указывают на водную фазу и мицеллярную псевдофазу, соответственно;  $M$  – мицеллы ПАВ;  $k_w$  и  $k_m$  – константа скорости в водной фазе, константа скорости в мицеллярной псевдофазе, соответственно.

Стадия (А) – это равновесное распределение красителя между водой и мицеллами, количественно эта стадия описывается константой связывания

$$K = \frac{[\text{Dye}_m]}{[\text{Dye}_w][M]} \quad (4)$$

где  $[\text{Dye}]_m$  и  $[\text{Dye}]_w$  – равновесные концентрации красителя в мицеллярной и водной фазах, соответственно;  $[M]$  – равновесная концентрация мицелл. В общем случае величина  $K$  тем больше, чем меньше растворимость красителя в воде.

Стадия (Б) – равновесное распределение гидроксид ионов и противоионов, в качестве которых в случае ЦТАБ выступают бромид ионы, между водой и слоем Штерна мицелл, описывается константой ионообменного равновесия

$$K_{\text{OH}^-}^{\text{Br}^-} = [\text{OH}^-]_w [\text{Br}^-]_m / ([\text{OH}^-]_m [\text{Br}^-]_w), \quad (5)$$

где  $[\text{OH}^-]_w$  и  $[\text{Br}^-]_w$ ,  $[\text{OH}^-]_m$  и  $[\text{Br}^-]_m$  – равновесные концентрации ионов в водной фазе и мицеллярной псевдофазе, соответственно. Эта величина, по разным оценкам, лежит в пределах 10–30 [1,4], что свидетельствует о большем сродстве бромид ионов к мицеллярной поверхности, по сравнению с гидроксильными ионами.

Стадии (В) и (Г) – образование продукта реакции в воде и мицеллах, соответственно. Из приведенной схемы следует, что общая скорость реакции, определяемая в соответствии с уравнением (1), является сложной величиной, зависящей как от скоростей процесса в каждой фазе, так и от распределения реагентов между фазами

$$v = k[\text{Dye}][\text{OH}^-] = k_w[\text{Dye}]_w[\text{OH}^-]_w + k_m[\text{Dye}]_m[\text{OH}^-]_m \quad (6)$$

При связывании мицеллами ПАВ молекул органических веществ и образуемых ими ионов, содержащих как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты они, как правило, располагаются в слое Штерна [16]. Слой Штерна мицелл ПАВ обладает характеристиками, отличными как от водной, так и углеводородной жидкой фазы. Он может быть рассмотрен как солевой раствор с ионной силой в несколько моль·л<sup>-1</sup> и эффективной диэлектрической проницаемостью, близкой к таковой для спиртов [16].

Из приведенной схемы реакции следует, что основными факторами, определяющими величину константы скорости бимолекулярной реакции в присутствии мицелл ПАВ, являются: 1) концентрирование реагентов в слое Штерна на поверхности мицелл с их специфической ориентацией; 2) изменение свойств локального микроокружения реагирующих частиц – снижение относительной диэлектрической проницаемости и высокая ионная сила в месте их локализации; 3) знак заряда мицеллярной поверхности; 4) добавки инертных веществ – солей или органических растворителей.

*Анализ влияния ПАВ на скорость реакции фуксина кислого с гидроксид ионом.* Фуксин кислый существует в растворе в виде аниона, поэтому реакция его обесцвечивания – это реакция между ионами, заряженными одноименно. Скорость таких реакций снижается при снижении относительной диэлектрической проницаемости среды [17]. Поэтому при переходе анионов красителя из воды в мицеллы неионного ПАВ должно наблюдаться снижение константы скорости. Это снижение должно быть еще более выраженным в случае анионного ПАВ вследствие отталкивания гидроксид ионов от отрицательно заряженной поверхности мицелл. Однако экспериментальные данные (рис. 3а) свидетельствуют, скорее, о постоянстве величины константы скорости, в области концентраций ПАВ после ККМ, как для ТХ-100 и Бридж-35, так и для ДСН. Вероятно, это вызвано малой степенью связывания анионов FA, которые вследствие наличия трёх групп  $-\text{SO}_3^-$  должны быть весьма гидрофильными. Цвиттерионное ПАВ ДМДАПС в данном случае даёт более выраженный эффект снижения скорости реакции, чем анионные и неионные ПАВ. Зависимости, приведённые на рис. 3, свидетельствуют о том, что влияние этого ПАВ на константу скорости реакции близко к влиянию ЦТАБ. Это может быть вызвано преимущественной локализацией анионов красителя в области положительно заряженных фраг-

ментов молекулы ДМДАПС. В случае катионного ПАВ ЦТАБ связывание красителя FA с мицеллами должно быть более выраженным благодаря электростатическому взаимодействию его анионов с положительно заряженной поверхностью. Увеличение концентрации ЦТАБ в этом случае приводит к возрастанию количества связанного мицеллами красителя, скорость взаимодействия которого с OH<sup>-</sup> ионами ниже, чем в водной фазе.

*Анализ влияния ПАВ на скорость реакции фуксина основного с гидроксид ионом.* Фуксин основной, подобно таким хорошо исследованным трифенилметановым красителям, как кристаллический фиолетовый (КФ) и малахитовый зеленый (МЗ), существует в растворе в виде катионов. Поэтому реакция его обесцвечивания протекает между ионами, заряженными противоположно. Скорость подобных реакций возрастает при снижении относительной диэлектрической проницаемости среды, что подтверждается экспериментально для обесцвечивания КФ и МЗ в щелочной среде [7]. Таким образом, для реакции FB с OH<sup>-</sup> следует ожидать возрастания константы скорости с увеличением концентрации как неионного, так и катионного ПАВ в растворе. Однако, результаты многократного повторённого эксперимента (рис. 2а) свидетельствуют о снижении скорости реакции FB с ростом концентрации как неионного, так и цвиттерионного ПАВ. Этот необычный эффект может быть вызван такими особенностями локализации ионов красителя FB в слое Штерна мицелл данных ПАВ, когда они пространственно разделены с реагирующими гидроксид ионами. В растворах, содержащих ЦТАБ, увеличение концентрации ПАВ практически не влияет на константу скорости реакции FB, что, вероятно, связано с незначительной степенью связывания катионов этого красителя на положительно заряженной мицеллярной поверхности. В случае мицелл ДСН наблюдается настолько сильное снижение константы скорости, что при достижении ККМ реакция практически полностью тормозится. Этот факт может быть объяснён взаимодействием поверхностно-активных анионов с катионами красителя с образованием ассоциатов, в которых происходит перераспределение электронной плотности, снижающее реакционную активность карбокатиона.

### Литература

1. Savelli G., Germani R., Brinchi L. Reactivity control by aqueous amphiphilic self-assembling systems. // In: Reactions and synthesis in surfactant systems / Ed. by J. Texter. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P.188–259.
2. Reinsborough V.C. Micellar catalysis. // In: Interfacial catalysis / Ed. by A.G. Volkov. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P.383–396.
3. Dwars T., Paetzold E., Oehme G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol.44. P.7174–7199.
4. Romsted R.S. Introduction to surfactant self-assembly. // In: Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials / Ed. by J. W. Steed, P. A. Gale. Vol.1. J. Wiley & Sons, 2012. P.181–204.
5. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I. V. The kinetic theory and the mechanism of micellar effects on chemical reactions. // In: Micellization, solubilization, and microemulsions. / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N.Y.: Plenum press, 1977. P.489–508.
6. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol.81, No.17. P.4540–4542.
7. Рощина Е. В., Ельцов С. В., Мчедлов-Петросян Н. О. // *Укр. Хим. Журн.* 2013. Т.79, № 9. С.25–30.
8. Рощина Е. В., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету.* 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.119–126.
9. Лагута А. Н., Ельцов С. В. // *Вісник Харківського національного університету.* 2013. №1085. Хімія. Вип. 22 (45). С.127–135.
10. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and interfacial phenomena. 4 th ed. Hoboken: J. Wiley & Sons, 2012. 600 p.
11. Patist A., Bhagwat S. S., Penfield K. W., Aikens P., Shah D. O. // *J. Surfactants and Deterg.* 2000. Vol.3, No.1. P.53–58.
12. Sabnis R. W. Handbook of biological dyes and stains. Synthesis and industrial application. J. Wiley & Sons, 2010. 521 p.
13. Samiey B., Dalvand Z. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. Vol.46, No.1. P.60–70.
14. Samiey B., Dalvand Z. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. Vol.46, No.11. P.651–661.

15. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Bd.1. Atom- und Molekularphysic. T.3. Molekeln II. Berlin: Springer Verlag, 1951. S.287.
16. Buurma N. J. // Adv. Phys. Org. Chem. 2009. Vol.43. P.1–37.
17. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.

### References

1. Savelli G., Germani R., Brinchi L. Reactivity control by aqueous amphiphilic self-assembling systems. // In: Reactions and synthesis in surfactant systems / Ed. by J. Texter. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P.188–259.
2. Reinsborough V.C. Micellar catalysis. // In: Interfacial catalysis / Ed. by A.G. Volkov. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P.383–396.
3. Dwars T., Paetzold E., Oehme G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol.44. P.7174–7199.
4. Romsted R.S. Introduction to surfactant self-assembly. // In: Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials / Ed. by J. W. Steed, P. A. Gale. Vol.1. J. Wiley & Sons, 2012. P.181–204.
5. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I. V. The kinetic theory and the mechanism of micellar effects on chemical reactions. // In: Micellization, solubilization, and microemulsions. / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N.Y.: Plenum press, 1977. P.489–508.
6. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol.81, No.17. P.4540–4542.
7. Roshchina E.V., Eltsov S. V., Mchedlov-Petrosyan N. O. // Ukr. Khim. Zh. 2013. Vol.79, No.9. P.25–30. (In Russian)
8. Roshchina E. V., Eltsov S. V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. №1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P.119–126. (In Russian)
9. Laguta A. N., Eltsov S. V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. №1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P.127–135. (In Russian)
10. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and interfacial phenomena. 4 th ed. Hoboken: J. Wiley & Sons, 2012. 600 p.
11. Patist A., Bhagwat S. S., Penfield K. W., Aikens P., Shah D. O. // J. Surfactants and Deterg. 2000. Vol.3, No.1. P.53–58.
12. Sabnis R. W. Handbook of biological dyes and stains. Synthesis and industrial application. J. Wiley & Sons, 2010. 521 p.
13. Samiey B., Dalvand Z. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. Vol.46, No.1. P.60–70.
14. Samiey B., Dalvand Z. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. Vol.46, No.11. P.651–661.
15. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Bd.1. Atom- und Molekularphysic. T.3. Molekeln II. Berlin: Springer Verlag, 1951. S.287.
16. Buurma N. J. // Adv. Phys. Org. Chem. 2009. Vol.43. P.1–37.
17. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.

*Поступила в редакцію 8 августа 2014 г.*

К.В. Рощина, І.В. Кульбачна, С.В. Єльцов, Н.О. Мchedlov-Петросян. Кінетика взаємодії барвників фуксина основного та фуксина кислого з гідроксидом іоном у мицелярних розчинах ПАР різного типу.

Визначено константи швидкості реакції взаємодії барвників фуксина кислого (ФА) і фуксину основного (ФВ) з гідроксид іоном в розчинах ПАР різного типу: Брідж 35 і Тритон X-100 (неіоногенні ПАР), додецилсульфату натрію (ДСН, аніонна ПАР), цетилтриметиламоній броміда (ЦТАБ, катіонна ПАР) і 3-(діметілдодециламоній)-пропансульфоната (ДМДАПС, цвіттеріонна ПАР). Встановлено, що при збільшенні концентрації міцел неіоногенних ПАР константа швидкості реакції знебарвлення ФА практично не змінюється, в той час як ФВ – зменшується. Збільшення концентрації ДСН в розчині призводить до різкого уповільнення реакції ФВ, але не впливає на швидкість реакції ФА. Зростання вмісту ЦТАБ в розчині призводить до зниження швидкості реакції ФА і не впливає на швидкість реакції ФВ. Ефект цвіттеріонної ПАР на швидкість реакції ФА близький до такого, що спостерігається для ЦТАБ, в той час як для реакції ФВ – до ефекту неіо-

ногенних ПАР. Залежності констант швидкості реакції FA та FB від типу ПАР обговорені на основі уявлень про залежність ступеня зв'язування барвників міцелами від знаку заряду їх поверхні, заряду і гідрофільності іонів барвників, а також зміни концентрації  $\text{OH}^-$  іонів в шарі Штерна міцел в залежності від заряду їх поверхні.

**Ключові слова:** поверхнево-активна речовина, міцела, фуксин кислий, фуксин основний, реакція знебарвлення, кінетичний міцелярний ефект.

K.V. Roshchyna, I.V. Kulbachnaya, S.V. Eltsov, N.O. Mchedlov-Petrossyan. Kinetics of interaction of fuchsin basic and fuchsin acid dyes with hydroxide ion in micellar solutions of surfactants of various types.

The rate constants of reaction between dyes fuchsin acid (FA) and fuchsin basic (FB) with hydroxide ion have been determined in solutions of surfactants of various types: Brij 35 and Triton X-100 (nonionic surfactants), sodium dodecylsulfate (SDS, anionic surfactant) cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, cationic surfactant) and 3-(dimetildodecylammonio)-propanesulfonate (DMDAPS, zwitterionic surfactant). It has been found that, the increase in concentration of the nonionic surfactants practically does not influence the rate constant for the FA reaction, while in case of the FB – the rate constant decreases. The increase in SDS concentration in solution leads to a sharp inhibition of the FB reaction, but has no effect on the reaction rate of FA. The increase in CTAB concentration in solution cause a decrease in reaction rate of FA but does not affect the reaction rate of FB. The effect of zwitterionic surfactant on FA reaction rate is similar to that observed for CTAB, while in case of FB it is close to the effect of nonionic surfactants. The dependencies of the rate constants of the FA and FB on the type of surfactant have been considered taking into account the dependence of degree of binding of dyes by micelles on the sign of charge of their surface, the charge and the hydrophilicity of the dyes ions, and varying the concentration of  $\text{OH}^-$  ions in the Stern layer of the micelles depending on the charge of the micellar surface.

**Key words:** surfactant, micelle, fuchsin acid, fuchsin basic, fading reaction, micellar kinetic effect.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 544.353.3:544.353.2

## КОНКУРЕНЦИЯ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ И СОЛЬВАТАЦИИ В СМЕСЯХ $\text{BmimPF}_6$ С $\gamma$ -БУТИРОЛАКТОНОМ

В.А. Коверга<sup>1</sup>, Б.А. Мареха<sup>2</sup>, А. Идрисси<sup>2</sup>, О.Н. Калугин<sup>1</sup>

Методом классического молекулярно-динамического моделирования исследованы межмолекулярные и ион-молекулярные взаимодействия в бинарных смесях гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия,  $\text{BmimPF}_6$ , с  $\gamma$ -бутиролактоном,  $\gamma$ -БЛ. С помощью функций пространственного распределения изучена ближайшая координационная сфера имидазольного кольца катиона  $\text{Bmim}^+$ . Установлено, что с ростом содержания  $\text{BmimPF}_6$  в смеси происходит постепенное замещение молекул растворителя вблизи наиболее положительного атома водорода имидазольного кольца на анионы  $\text{PF}_6^-$ , что может быть интерпретировано в терминах конкуренции сольватации и ионной ассоциации с участием  $\text{Bmim}^+$ .

**Ключевые слова:** гексафторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолий,  $\gamma$ -бутиролактон, молекулярно-динамическое моделирование, функция пространственного распределения, ионная ассоциация, сольватация.

### Введение

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой низкотемпературные расплавы солей, в состав которых входит объемный органический катион и, чаще всего, многоатомный неорганический анион. Такая комбинация асимметричного катиона и небольшого симметричного аниона приводит к уменьшению энергии кристаллической решетки, вследствие чего, ИЖ имеют относительно низкие температуры плавления, (<100 °С) до комнатных. [1] Набор таких уникальных свойств, как низкая летучесть, высокая термическая и электрохимическая стабильность, негорючесть и высокая электрическая проводимость, обеспечили интерес к ИЖ в различных областях химической науки и технологии. [2-5]

Несмотря на совокупность уникальных свойств, широкое повсеместное применение ИЖ затруднено, прежде всего, из-за их высокой вязкости. [3] В связи с этим в химической технологии, в частности, для электрохимического применения, в которых ИЖ являются электролитом-переносчиком заряда, они используются в смесях с молекулярными растворителями, привычными для электрохимии: ацетонитрилом (АН), пропиленкарбонатом (ПК),  $\gamma$ -бутиролактоном ( $\gamma$ -БЛ) и другими, [6-10] что позволяет снизить вязкость ИЖ и увеличить электропроводность смеси.

Многие практически важные макроскопические свойства в системах "ИЖ+молекулярный растворитель" обуславливаются совокупностью межчастичных взаимодействий, которые определяют особенности микроскопической структуры и динамики. На макроскопическом уровне эти особенности для таких систем интерпретируются как отражение явлений ион-ионной и ион-молекулярной ассоциации или сольватации. В связи с этим для эффективного использования подобных систем и возможности прогнозирования изменения их макроскопических свойств как функции состава смеси и природы составляющих компонентов необходимо детальное представление о доминирующих в них межчастичных взаимодействиях.

В данной работе с использованием классического молекулярно-динамического (МД) моделирования исследованы явления ионной ассоциации и сольватации в бинарных смесях гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия ( $\text{BmimPF}_6$ ) с  $\gamma$ -бутиролактоном ( $\gamma$ -БЛ). Структура катиона ИЖ и молекулы растворителя показаны на рисунке 1.

Целью настоящей работы было установление взаимосвязи между характером межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий и их проявлением в зависимости от состава смеси.

<sup>1</sup> Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, Харків 61022, Україна

<sup>2</sup> Университет Лилль-1 – Науки и Технологии, Вильнёв д'Аск 59655, Франция

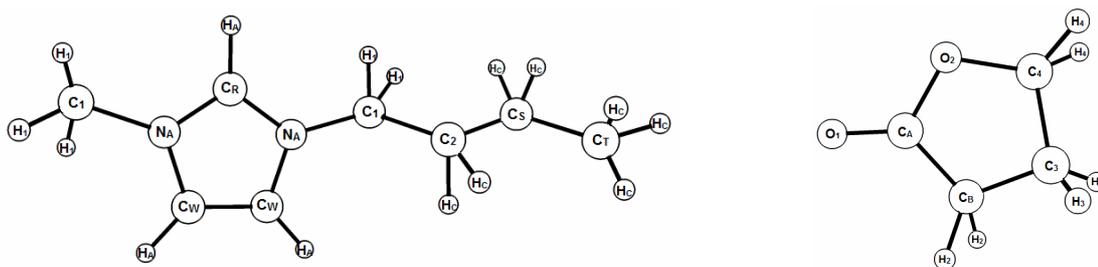


Рисунок 1. Структурные формулы Vmim<sup>+</sup> и  $\gamma$ -БЛ с условным обозначением соответствующих атомов используемые при МД моделировании.

### Методика МД моделирования

**Модель силового поля.** В литературе приведено множество моделей силовых полей для ИЖ, а также их различных модификаций. [11-19] Среди них следует выделить наиболее универсальную модель силового поля, охватывающую широкий набор катионов и анионов, разработанную Лопес и Падуа [14]. Модель хорошо воспроизводит значения плотности ( $\pm 3\%$ ), а также структурные характеристики ИЖ в конденсированной среде в широком интервале температур. С другой стороны, данная модель не воспроизводит экспериментальные динамические свойства (особенно, коэффициенты самодиффузии). В связи с чем, для более реалистичного описания динамики в работе [18] была предложена модель с уменьшенными (скалированными) парциальными зарядами на катионе и анионе. Эта модель и была использована в настоящей работе.

При моделировании бинарных смесей ИЖ с молекулярными растворителями очевидно, что в бесконечно разбавленных растворах противоионы ИЖ должны иметь единичный заряд. Для решения этой проблемы в рамках неполяризованной модели силового поля было предложено использовать изменяющийся от состава скалирующий множитель зарядов,  $f_{sc}^{mix}$ , который является функцией мольного состава ИЖ [20]

$$f_{sc}^{mix} = \sqrt{(1 - f_{sc}^2)(1 - x) + f_{sc}^2}, \quad (1)$$

где  $f_{sc}$  – масштабирующий множитель для чистой ИЖ,  $x$  – мольная доля ИЖ в составе бинарной смеси. Предполагается, что противоионы поляризованы исключительно друг другом. Следовательно, для бесконечно малой мольной доли ИЖ,  $f_{sc} = 1$ .

Для вычисления потенциальной энергии электростатических взаимодействий в моделируемых системах использовали суммирование по Эвальду (Particle Mesh Ewald method) [21] с радиусом обрезания равным 1.5 нм.

Короткодействующие межатомные (несвязанные ковалентной связью) взаимодействия описывали с помощью потенциала Леннарда-Джонса

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

параметры которого комбинируются по правилу среднего геометрического ( $\sigma_{ij} = (\sigma_i \times \sigma_j)^{1/2}$ ,  $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \times \epsilon_j)^{1/2}$ ). Парциальные заряды и параметры потенциала Леннарда-Джонса VmimPF<sub>6</sub> и  $\gamma$ -БЛ приведены в Таблица А Приложения.

Внутримолекулярные потенциалы для торсионных углов  $\gamma$ -бутиролактона ( $\gamma$ -БЛ) [22] были модифицированы при помощи силового поля CHARMM [23,24] с целью более точного анализа структурных свойств как индивидуального растворителя, так и в составе бинарной смеси.

**Детали МД моделирования.** Молекулярно-динамическое моделирование чистых компонентов, а также бинарных смесей, соответствующих составам 0.05, 0.20 и 0.75 мольных долей VmimPF<sub>6</sub>, реализовано с помощью программного пакета GROMACS 4.5.5 [25] в изобарно-изотермическом ансамбле (NPT) при температуре 298.15 К. С помощью программного пакета Packmol [26,27] моделируемые бинарные смеси и чистые компоненты (VmimPF<sub>6</sub> и  $\gamma$ -БЛ) (Таблица 1) были помещены в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями при-

ложенными во всех направлениях. Постоянная температура системы поддерживалась посредством термостата с масштабируемыми скоростями (V-rescale) [28] со временем отклика, равным 1.0 пс; постоянное давление (1 бар) поддерживалось посредством баростата Паринелло-Рамана, [29] время релаксации которого составляло 4 пс. Интегрирование поступательных уравнений движения производили с использованием алгоритма Верле в варианте «leap-frog» с шагом интегрирования 0.1 фс.

**Таблица 1.** Размер исследуемых систем BmimPF<sub>6</sub> ( $N_1$ ) и γ-БЛ ( $N_2$ ).

$N_1$	$N_2$	$X_{\text{BmimPF}_6}$
0	512	0.00
15	285	0.05
60	240	0.20
225	75	0.75
512	0	1.00

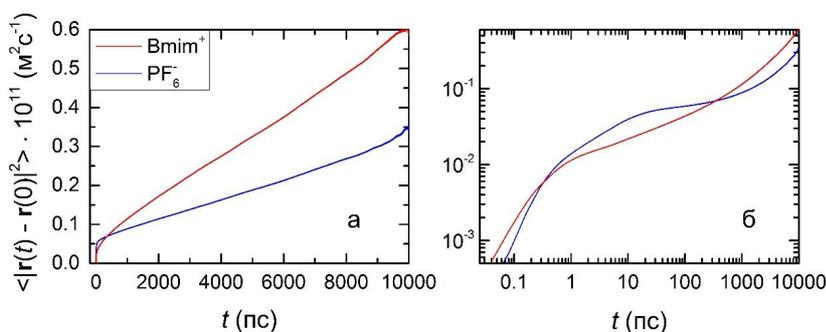
Моделирование выполнялось в три этапа: 1) инициализация системы; 2) уравнивание; 3) продуктивные прогоны, входе которых производили расчет энергетических, структурных и динамических свойств. С учетом различного содержания ИЖ в составе смеси, время уравнивания составляло 500, 750 и 1000 пс, продуктивные прогоны – 250, 375 и 500 пс для 0.05, 0.20 и 0.75 мольных долей BmimPF<sub>6</sub>, соответственно.

**Валидация моделей чистых компонент.** Для подтверждения корректности выбранных моделей были рассчитаны значения коэффициентов диффузии чистых BmimPF<sub>6</sub> и γ-БЛ по формуле Эйнштейна-Смолуховского:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle, \quad (3)$$

где  $\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$  – это усредненный по ансамблю квадрат смещения центров масс интересующих частиц. С учетом заторможенного характера трансляционной динамики ИЖ, необходимо детально рассмотреть временную эволюцию среднеквадратического смещения центров масс катиона и аниона ИЖ от времени (рис. 2). Из рисунка 2 (а) может показаться, что динамика ИЖ достигает диффузионного режима в течении нескольких пикосекунд, затем наблюдается линейная зависимость среднеквадратического смещения от времени. Тем не менее, рисунок 2 (б), построенный в логарифмической шкале, доказывает возможность существования трех различных режимов, которые могут быть охарактеризованы посредством зависимости среднеквадратического смещения от времени. Последнее можно выразить следующим образом:

$$\langle \Delta |r(t)|^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \propto t^\beta \quad (4)$$



**Рисунок 2.** Зависимости среднеквадратического смещения центров масс катиона и аниона ИЖ в зависимости от времени в линейных (а) и логарифмических (б) координатах.

где сумма берется по всем молекулам, а коэффициент  $\beta$  описывает тип движения молекул системы. Для того, чтобы убедиться, что коэффициент самодиффузии ИЖ дает корректные значения в данном временном промежутке моделирования, предложено уравнение [30]:

$$\beta(t) = \frac{d \log(\Delta |r(t)|^2)}{d \log(t)}, \quad (5)$$

используемое для анализа режима, в котором находится система. Как видно из рис. 2 б, баллистический режим, для которого коэффициент  $\beta$  близок к 2, длится несколько пикосекунд. При длительных временах моделирования система проявляет диффузионное движение и эта Гауссовая диффузия подразумевает  $\beta = 1$ . Наконец, очень длительный суб-диффузионный режим (для которого  $\beta < 1$ ), может быть охарактеризован как период формирования в некоторые ионные агрегаты. Следует отметить, что в случае молекулярного растворителя диффузионный режим достигается в течении нескольких сотен пикосекунд.

Расчет коэффициентов диффузии производился в течении пяти последовательных прогонов в течении 1 ( $\gamma$ -БЛ) и 10 нс (ИЖ), для которых выполнено усреднение и оценены статистические погрешности. Аппроксимация линейного участка ( $\beta \sim 1$ ) выполнялась в помощью МНК. Полученные результаты для  $\gamma$ -БЛ хорошо согласуются с экспериментальными и приведенными в [22] данными [ $D_{\text{calc}} = (0.74 \pm 0.06) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ]. Коэффициенты диффузии для катиона имидазолия составили  $(6.85 \pm 0.15) \cdot 10^{-12}$ , для аниона –  $(5.00 \pm 0.09) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ , что в рамках неполяризованной модели удовлетворительно воспроизводит экспериментальные данные ( $D_+ = 7.80 \cdot 10^{-12}$ ,  $D_- = 6.6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ). [31]

### Результаты и их обсуждение

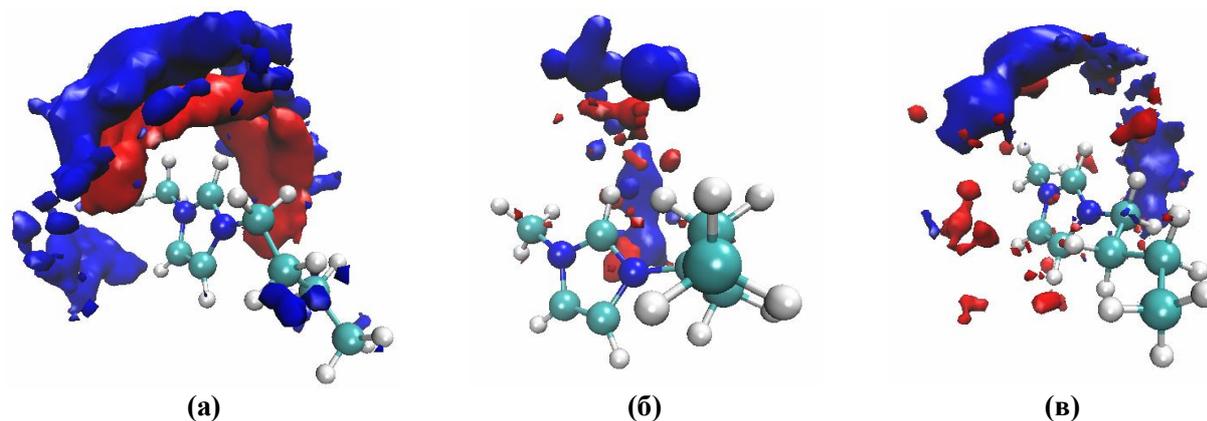
Для детального исследования структурной организации координационного окружения катиона  $\text{Vmin}^+$  была выбрана функция пространственного распределения (ФПР)  $g(\alpha, r_{12})$ , характеризующая вероятность расположения частиц 1 и 2 на расстоянии  $r_{12}$  при условии, что некоторые характеристические векторы, связанные с этими частицами, образуют угол  $\alpha$ .

С помощью программного пакета TRAVIS [32] были проанализированы фазовые траектории трех исследованных систем и рассчитаны два сорта ФПР. Первый соответствует ФПР атомов Р аниона  $\text{PF}_6^-$  (частица 2) вокруг наиболее положительно заряженного атома  $\text{Vmin}^+$ , атома  $\text{H}_A$  [33] (частица 1). При этом угол  $\alpha$  задавался векторами, совпадающими со связью  $\text{C}_R - \text{H}_A$  и вектором, исходящим из атома  $\text{H}_A$  и заканчивающемся на атоме Р аниона  $\text{PF}_6^-$ . Фактически, первый максимум на ФПР  $g_{\text{C}_R\text{P}}(\alpha, r_{\text{C}_R\text{P}})$  соответствует образованию ионного ассоциата за счет образования слабой водородной связи между атомом водорода  $\text{H}_A$  имидазольного кольца  $\text{Vmin}^+$  и одним из атомов фтора аниона  $\text{PF}_6^-$ .

Другой сорт ФПР соответствует распределению атомов кислорода (частица 2) карбонильной группы молекулы  $\gamma$  - БЛ вокруг атомов  $\text{H}_A$  (частица 1) катиона  $\text{Vmin}^+$ . Соответственно, векторами, определяющими угол  $\alpha$  были выбраны  $\text{C}_R - \text{H}_A$  и  $\text{H}_A \cdots \text{O}$ , соответственно. Такая ФПР описывает сольватацию катиона  $\text{Vmin}^+$  молекулами растворителя.

На рис. 3 показаны изоповерхности ФПР  $g_{\text{H}_A\text{P}}$  (синим) и  $g_{\text{H}_A\text{O}}$  (красным) для трех систем, содержащих соответственно 0.05, 0.5 и 0.75 мольных долей  $\text{VminPF}_6$  в смеси с  $\gamma$  - БЛ. Несмотря на преимущественную локализацию аниона  $\text{PF}_6^-$  и молекулы растворителя вблизи атома  $\text{H}_A$  имидазольного кольца, наблюдается конечная вероятность сближения электроотрицательных атомов фтора аниона и атомов кислорода карбонильной группы молекулы  $\gamma$  - БЛ с атомами водорода углеводородных радикалов  $\text{Vmin}^+$ . [34]

Как показывает анализ рис. 3, наиболее вероятной областью пространства, где локализуются наиболее отрицательные атомы аниона и молекулы растворителя вокруг катиона  $\text{Vmin}^+$ , является сектор шириной около  $180^\circ$ , условно описываемый вектором  $\overline{\text{C}_R\text{H}_A}$  путем его отклонения на  $\pm 90^\circ$  от плоскости имидазольного кольца. Соответственно, в разбавленных растворах ИЖ в  $\gamma$ -БЛ (рис. 3а) этот сектор занят карбонильным кислородом растворителя, и можно говорить о преимущественной сольватации катиона. Наоборот, в системах, обогащенных ИЖ (рис. 3в) преобладает ионная ассоциация с локализацией атомов Р аниона в секторе «преимущественной координации». В системе с содержанием 0.2 мольных долей наблюдается своего рода конкуренция между анионами и молекулами растворителя за право координировать наиболее положительный атом  $\text{H}_A$  имидазольного кольца.



**Рисунок 3.** Функции пространственного распределения (плотности вероятности) атомов фосфора аниона  $PF_6^-$  (синяя изо-поверхность) и атомов кислорода карбонильной группы молекул растворителя (красная изо-поверхность) вокруг катиона  $Vmim^+$  в зависимости от концентрации ИЖ в смеси с  $\gamma$ -БЛ: (а) 0.05; (б) 0.20; (в) 0.75 мольных долей  $VmimPF_6$ .

### Выводы

Методом классического МД моделирования выполнено исследование пространственного распределения ближайших к катиону анионов и молекул растворителя в бинарной смеси  $\gamma$ -БЛ- $VmimPF_6$  при концентрациях 0.05, 0.20 и 0.75 мольных долей  $VmimPF_6$  с использованием неполяризованных полноатомных моделей ИЖ и молекулярного растворителя и масштабируемыми зарядами на атомах ИЖ.

Установлено, что катион-анионные и катион-молекулярные взаимодействия преимущественно локализованы в плоскости, над- и под имидазольевым кольцом катиона вблизи атома водорода  $H_A(C_R)$ .

С ростом концентрации ИЖ происходит постепенное замещение молекул растворителя вблизи катиона на анионы ИЖ.

### Приложение

**Таблица 2.** Прациальные заряды и параметры Леннарда-Джонса  $VmimPF_6$  и  $\gamma$ -БЛ

Атом	Частичный заряд ( $e$ )	$\square$ , кДж моль $^{-1}$	$\sigma$ , нм
<b><math>VmimPF_6</math></b>			
$C_1$	-0.089	0.276	0.350
$C_2$	-0.038	0.276	0.350
$C_R$	0.060	0.292	0.355
$C_S$	-0.038	0.276	0.350
$C_W$	-0.020	0.292	0.355
$C_T$	-0.065	0.276	0.350
$H_1$	0.105	0.125	0.192
$H_A$	0.096	0.125	0.172
$H_C$	0.026	0.125	0.250
$N_A$	0.052	0.711	0.325
P	0.580	0.836	0.394
F	-0.230	0.255	0.312
<b><math>\gamma</math>-БЛ</b>			
$O_1$	-0.532	0.879	0.296
$C_A$	0.723	0.440	0.375
$C_B$	-0.165	0.276	0.350
$O_2$	-0.432	0.712	0.300
$C_3$	-0.059	0.276	0.350
$C_4$	0.153	0.440	0.300
$H_2$	0.069	0.126	0.180
$H_3$	0.042	0.126	0.180
$H_4$	0.045	0.126	0.180

### Литература

1. P. A. Hunt, I. R. Gould, B. Kirchner. The structure of imidazolium-based ionic liquids: insights from ion-pair interactions // *Aust. J. Chem.* – 2007. – Vol. 60. No. 1. – P. 9-14.
2. J. P. Hallett, T. Welton. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. 2. // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 111. No. 5. – P. 3508-3576.
3. F. Enders, S. Zein El Abedin. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. No. 18. – P. 2101-2116.
4. M. Galiński, A. Lewandowaski, I. Stepniak. Ionic liquids as electrolytes // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. No. 26. – P. 5567-5580.
5. K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler. Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – Vol. 219. No. 1. – P. 93-98.
6. A. Stoppa, J. Hunger, R. Buchner. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – Vol. 54. No. 2. – P. 472-479.
7. H. Wang, S. Liu, K. Huang, X. Yin, Y. Liu, S. Peng. BMIMBF<sub>4</sub> ionic liquid mixtures electrolyte for Li-ion batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – Vol. 7. No. 2. – P. 1688-1698.
8. A. M. Rizzuto, R. L. Pennington, K. D. Sienerth. Study of the BMIM-PF<sub>6</sub>: acetonitrile binary mixture as a solvent for electrochemical studies involving CO<sub>2</sub> // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol. 56. No. 14. – P. 5003-5009.
9. A. Chagnes, M. Diaw, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol. 145. No. 1. – P. 82-88.
10. A. Chagnes, M. Diaw, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol. 145. No. 1. – P. 82-88.
11. Z. Liu, S. Huang, W. Wang. A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 34. – P. 12987-12989.
12. O. Borodin. Polarizable force field development and molecular dynamics simulation of ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113. No. 33. – P. 11463-11468.
13. J. de Andrade, E. S. Boes, H. Stassen. Computational study of room temperature molten salts composed by 1-alkyl-3-methylimidazolium cations force-field proposal and validation // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. No. 51. – P. 13344-13351.
14. J. N. Canongia Lopes, J. Deschamps, A. A. H. Pádua. Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 6. – P. 2038-2047.
15. J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua. Molecular force field for ionic liquids composed of triflate or bistriflylimide anions // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 43. – P. 16893-16898.
16. T. I. Morrow, E. J. Maginn. Molecular Dynamics study of the ionic liquids 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. No. – P. 12807-12813.
17. V. V. Chaban, Iu. V. Voroshylova, O. N. Kalugin. A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. No. – P. 7910-7920.
18. B. L. Bhargava, S. Balasubramanian. Refined potential model for atomistic simulation of ionic liquids [Bmim][PF<sub>6</sub>] // *J. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 127. No. – P. 114510
19. B. L. Bhargava, S. Balasubramanian. Insights into the structure and dynamics of a room-temperature ionic liquid: ab initio molecular dynamics studies of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim][PF<sub>6</sub>]) and the [Bmim][PF<sub>6</sub>]-CO<sub>2</sub> mixture // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – Vol. 111. No. – P. 4477-4487.
20. V. V. Chaban, O. V. Prezhdo. A new force field model of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and acetonitrile mixtures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. No. – P. 19345-19354.
21. U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee and L. G. Pedersen. A smooth particle mesh Ewald method // *J. Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 103. No. 19. – P. 8577-8593.
22. M. Masia, R. Rey. Computational study of  $\gamma$ -butyrolactone and Li<sup>+</sup>/ $\gamma$ -butyrolactone in gas and liquid phases // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 46. – P. 17992-18002.

23. B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus. CHARMM: a program for macromolecular energy minimization and dynamics calculation // J. Comp. Chem. – 1983. – Vol. 4. No. – P. 187-217.
24. B. R. Brooks, C. L. Brooks III, A. D. Mackerell, L. Nilsson, R. J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch A. Caflisch, L. Caves, Q. Cui, A. R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R. W. Pastor, C. B. Post, J. Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R. M. Venable, H. L. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D. M. York, and M. Karplus. CHARMM: the biomolecular simulation program // J. Comp. Chem. – 2009. – Vol. 30. No. – P. 1545-1615.
25. S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, E. Lindah. Gromacs 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit // Structure bioinformatics – 2013. – Vol. 29. No. 7. – P. 845-854.
26. L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, J. M. Martínez. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations // J. Comp. Chem. – 2009. – Vol. 30. No. 13. – P. 2157-2164.
27. J. M. Martínez and L. Martínez. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking // J. Comp. Chem. – 2003. – Vol. 24. No. 7. – P. 819-825.
28. G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 126. No. 014101.
29. M. Parrinello, A. Rahman. Polymorphic transition in single crystals: a new molecular dynamics method // J. Appl. Phys. – 1981. – Vol. 52. No. 12. – P. 7182-7190.
30. T. Méndez-Morales, J. Carrete, M. Garcia, O. Cabeza, L. J. Gallego, L. M. Varela. Dynamical properties of alcohol + 1-hexyl-3-methylimidazolium ionic liquid mixtures: a computer simulation study // J. Phys. Chem. B – 2011 – Vol. 115 No. 51. – P. 15313-15322.
31. B. A. Marekha, O. N. Kalugin, M. Bria, R. Buchner, A. Idrissi. Translational Diffusion in mixtures of imidazolium ILs with polar aprotic molecular solvents // J. Phys. Chem. B – 2014. – Vol. 118 No. 20. – P. 5509-5517.
32. M. Brehm, B. Kirchner. TRAVIS – A free analyzer and visualizer for Monte Carlo and molecular dynamics trajectories // J. Chem. Inf. Model. – 2011. – Vol. 51. No. 8. – P. 2007-2023.
33. P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton. Characterising the electron structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair // Chem. Eur. J. – 2006. – Vol. 12. No. 26. – P. 6762-6775.
34. K. Dong, S. Zhang, D. Wang, X. Yao. Hydrogen bonds in imidazolium ionic liquids // J. Phys. Chem. A. – 2006. – Vol. 110 No. 31. – P. 9775-9782.

*Поступила в редакцию 11 августа 2014 г.*

В. А. Коверга, Б. А. Мареха, А. Ідріссі, О. Н. Калугін. Конкуренція іонної асоціації та сольватації в сумішах BmimPF<sub>6</sub> з γ-бутиролактоном.

Методом класичного молекулярно-динамічного моделювання досліджено міжмолекулярні та іон-молекулярні взаємодії у бінарних сумішах гексафторофосфату 1-бутил-3-метилімідазолію, BmimPF<sub>6</sub>, з γ-бутиролактоном, γ-БЛ. За допомогою функції просторового розподілу вивчена найближча координаційна сфера імідазолієвого кільця катіону Bmim<sup>+</sup>. Встановлено, що з ростом вмісту BmimPF<sub>6</sub> у суміші відбувається поступове заміщення молекул розчинника поблизу найбільш позитивного атома водню імідазолієвого кільця на аніони PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, що може бути інтерпретовано у термінах конкуренції сольватації та іонної асоціації за участю Bmim<sup>+</sup>.

**Ключові слова:** гексафторофосфат 1-бутил-3-метилімідазолій, γ-бутиролактон, молекулярно-динамічне моделювання, функція просторового розподілу, іонна асоціація, сольватація.

V. A. Koverga, B. A. Marekha, A. Idrissi, O. N. Kalugin. Competition of ion association and solvation in mixtures of BmimPF<sub>6</sub> with γ-butyrolactone.

Intermolecular and ion-molecular interaction in binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, BmimPF<sub>6</sub>, with  $\gamma$ -butyrolactone,  $\gamma$ -BL, have been investigated by classical molecular dynamics simulation. A nearest co-ordination sphere of the imidazolium ring of cation Bmim<sup>+</sup> was investigated in terms of the spatial distribution function. It was found that increasing BmimPF<sub>6</sub> content in the mixture leads to a gradually substitution of solvent molecules situated near the most positive hydrogen atom of imidazole ring by the anions PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, that was interpreted in terms of competition of solvation and ion association with participation of Bmim<sup>+</sup>.

**Key words:** 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate,  $\gamma$ -butyrolactone, molecular dynamics simulation, spatial distribution function, ion association, solvation.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 544.26 : 544.137 : 544.182.32 : 544.225.22 : 544.225.23

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И.С. Вовчинский<sup>1</sup>, О.В. Преждо<sup>2</sup>, О.Н. Калугин<sup>1</sup>

С использованием программного пакета VASP в рамках зависящего от времени функционала плотности выполнено *ab initio* молекулярно-динамическое моделирование одностенной пустой углеродной нанотрубки (ОУНТ) (10,5), а также ОУНТ (10,5) с различным количеством молекул воды внутри (от 15 до 40) при температуре 300 К. Установлено, что рост количества молекул воды внутри трубки приводит к увеличению ширины ее запрещенной зоны. Обнаружено образование двумерных цилиндрических структур воды внутри частично заполненной ОУНТ (10,5), прилегающих к внутренней поверхности трубки.

**Ключевые слова:** углеродная нанотрубка, вода, *ab initio* молекулярно-динамическое моделирование.

### Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных оптических и электронных свойств, благодаря чему являются перспективным материалом для наноэлектроники и других передовых направлений науки и техники [1,2]. Особый интерес представляет влияния молекулярных жидкостей, в частности воды, на электронные и оптические свойства УНТ. Например, в работе [3] было предложено использовать «дыхательные» моды УНТ, находящихся в водной среде, для аналитического определения диаметра трубок. Поскольку наблюдаемые в подобного рода экспериментах оптические и электронные эффекты являются следствием влияния целого набора факторов: таких как дефекты в структуре трубки [4], нахождение жидкости или газа внутри и/или снаружи трубки [5,6], взаимодействие со стабилизирующими молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3,7] и многие другие, представляется достаточно сложным идентифицировать влияние конкретных факторов на свойства УНТ. С этой точки зрения определенный интерес представляет выяснение влияния отдельных факторов на электронно-оптические свойства УНТ. Очевидно, что сделать это в реальном эксперименте чрезвычайно затруднительно, однако вполне возможно с использованием методов молекулярного моделирования.

В настоящей работе была сделана попытка выяснить влияние молекул воды внутри ОУНТ (10,5) на ее электронно-энергетические свойства с использованием *ab initio* молекулярно-динамического моделирования.

### Методика проведения *ab initio* молекулярно-динамического моделирования

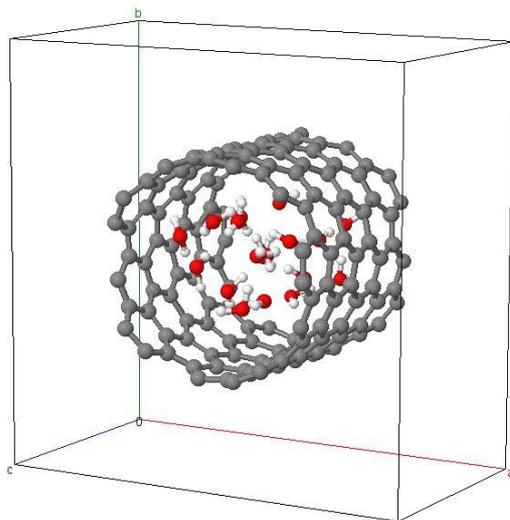
В качестве объекта исследования нами были выбраны системы на основе пустой одностенной нанотрубки (ОУНТ) (10,5) и ОУНТ (10,5) с различным количеством молекул воды внутри: 15, 18, 20, 25, 30, 35 и 40 молекул. Элементарная ячейка представляла собой параллелепипед со сторонами 2.07, 2.07 и 1.123 нм, соответственно. Для получения квази-бесконечной ОУНТ использовали периодические граничные условия. На рисунке 1 приведен пример исследуемой системы с 18 молекулами воды внутри.

Молекула ОУНТ (140 атомов углерода) была помещена в центр ячейки. Геометрия трубки была сгенерирована с помощью программы Tubegen v3.5 [8], а исследуемые системы (ОУНТ + вода) – с помощью программы PackMol [9]. Молекулярно-динамическое моделирование было выполнено с помощью программного пакета VASP (Vienna *ab initio* simulation package) в рамках зависящего от времени метода функционала плотности. Для описания обменно-корреляционных взаимодействий использовали функционал Perdew-Burke-Ernerhof (PBE) [10], а взаимодействия между атомными ядрами и валентными электронами описывали в рамках

<sup>1</sup> Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, Харків 61022, Україна

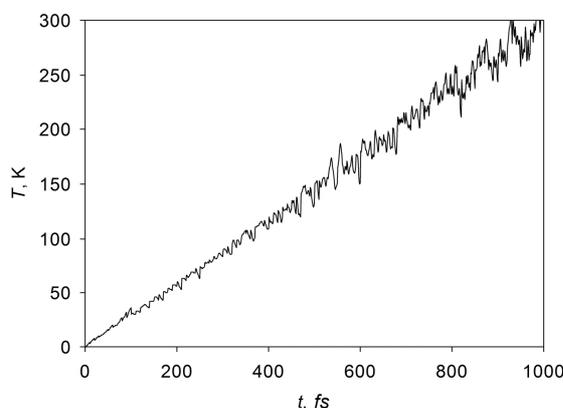
<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, California 90089, United States

подхода projector-augmented wave (PAW) [11]. В качестве псевдопотенциалов использовались стандартные псевдопотенциалы VASP; для атомов углерода были выбраны два псевдопотенциала  $C_L$  и  $C_R$ , предоставленные авторами публикаций [12] и [13] соответственно.



**Рисунок 1.** Элементарная ячейка, использованная для моделирования УНТ (10,5) с 18 молекулами воды внутри.

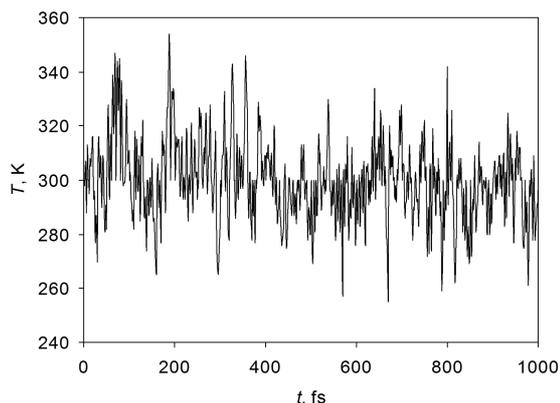
Расчеты проводились в несколько этапов. В начале минимизировали энергию исследованной системы при  $T = 0$  К. После этого систему постепенно нагревали от 0 К до 300 К на протяжении 1 пс с шагом в 1 фс. Зависимость температуры системы как меры кинетической энергии от времени для ОУНТ (10,5) с 20 молекулами воды внутри представлена на рисунке 2. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных систем для обоих псевдопотенциалов  $C_L$  или  $C_R$ .



**Рисунок 2.** Зависимость температуры системы ОУНТ (10,5) (псевдопотенциал  $C_R$ ) с 20 молекулами воды от времени на этапе нагревания.

Следующим этапом являлось уравнивание системы при  $T = 300$  К на протяжении 1 пс шагом в 1 фс. Пример зависимости температуры для ОУНТ (10,5) (псевдопотенциал  $C_L$ ) с 30 молекулами воды внутри представлена на рисунке 3.

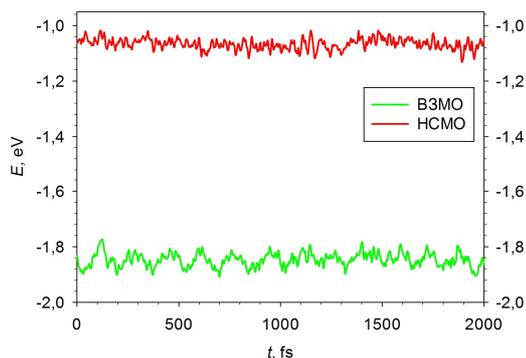
Как видно из рисунка 3, флуктуации температуры после первых 500 пс не превышали 15% от заданного значения (300 К). Аналогичное поведение было обнаружено для всех исследованных систем вне зависимости от выбранного псевдопотенциала,  $C_L$  или  $C_R$ . После достижения термодинамического равновесия проводили равновесное *ab initio* молекулярно-динамическое моделирование при температуре 300 К шагом в 1 фс длительностью от 0.100 до 2 пс в зависимости от количества молекул воды внутри ОУНТ.



**Рисунок 3.** Зависимость температуры системы для ОУНТ (10,5) (псевдопотенциал  $C_L$ ) с 30 молекулами воды внутри от времени на этапе уравнивания.

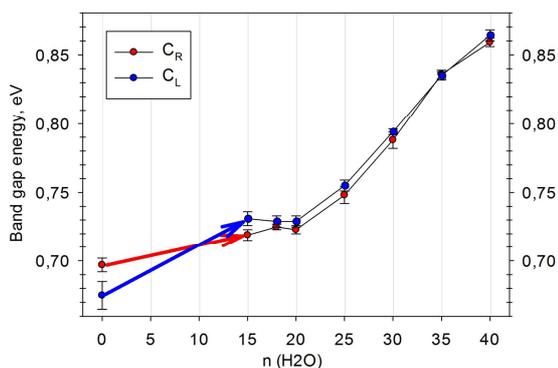
### Результаты и их обсуждение

В ходе *ab initio* МД для исследуемых систем были получены следующие свойства: значение энергии высшей заполненной и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО соответственно), значение ширины запрещенной зоны, плотности электронных состояний. На рисунке 4 показана изменение энергий ВЗМО и НСМО во времени для ОУНТ (10,5) с 35 молекулами воды внутри.



**Рисунок 4.** Временная зависимость энергий ВЗМО и НСМО для ОУНТ (10,5) (псевдопотенциал  $C_R$ ) с 35 молекулами воды внутри.

Ширину запрещенной зоны рассчитывали как разницу между энергиями ВЗМО и НСМО на каждом шаге, а затем усредняли вдоль фазовой траектории. Полученные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями [14,5]. На рисунке 5 представлена зависимость ширины запрещенной зоны ОУНТ (10,5) от количества молекул воды внутри.

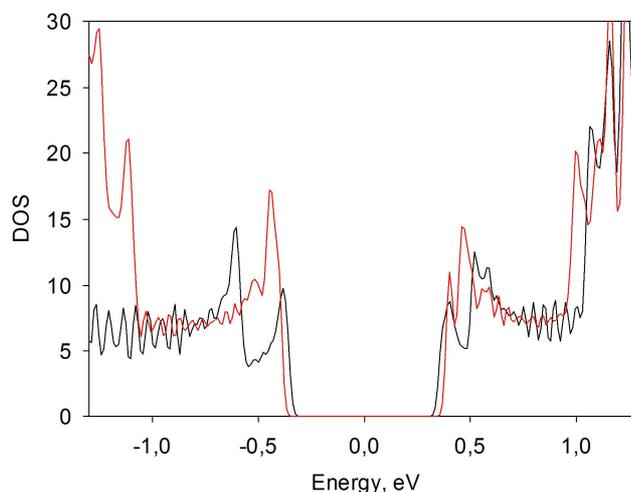


**Рисунок 5.** Зависимость ширины запрещенной зоны ОУНТ (10,5) от количества молекул воды внутри.

Как видно из рисунка. 5, помещение молекул воды вовнутрь ОУНТ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны; эффект усиливается с ростом количества молекул воды. Описанная закономерность наблюдается как для псевдопотенциала  $C_R$ , так и для  $C_L$ . Наличие на графике плато в районе 15-20 молекул воды объясняется формированием первого слоя молекул воды возле стенок ОУНТ.

Необходимо отметить, что обнаруженный эффект увеличения ширины запрещенной зоны противоречит ряду экспериментальных данных [5,6]. При этом следует учесть, что в ходе эксперимента на исследуемое свойство влияет наличие молекул растворителя снаружи стенок ОУНТ, внутри ОУНТ, взаимодействие с молекулами ПАВ, структурные дефекты, эффекты конечного размера ОУНТ и многое другое, хотя в рамках данной работы мы учитываем лишь нахождение молекул растворителя внутри бесконечно длинной идеальной ОУНТ. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наблюдаемый в эксперименте эффект уменьшения ширины запрещенной зоны определяется не молекулами воды внутри, а другими факторами, роль каждого из которых предстоит еще выяснить.

Оптико-электронные свойства углеродных нанотрубок однозначно определяются электронной структурой их электронных энергетических уровней, которая может быть описана с помощью плотности состояний. На рис. 6 приведены плотности состояний для пустой ОУНТ (10,5) и для ОУНТ (10,5) с 40 молекулами воды внутри. Следует при этом отметить, что вариации псевдопотенциала атома углерода ( $C_R$ ,  $C_L$ ) практически не влияют на вид плотности электронных состояний. Наличие на графиках области с нулевым значением плотности между валентной зоной и зоной проводимости говорит о том, что ОУНТ (10,5) не является металлической, а величина этой запрещенной зоны – что трубка обладает полупроводниковыми свойствами. Это хорошо согласуется с представлениями о связи типа проводимости ОУНТ и ее индексов хиральности [2, 15]. Изменение положения и величины пиков на графиках плотности состояний (сингулярностей Вант Гоффа) при введении воды вовнутрь ОУНТ явно свидетельствует о том, что вода внутри трубки оказывает воздействие на энергетические уровни, а значит и на электронные и спектральные свойства УНТ.



**Рисунок 6.** Плотность состояний пустой ОУНТ (10,5) (черная линия) и ОУНТ (10,5) с 40 молекулами воды (красная линия) с псевдопотенциалом  $C_L$ .

Чрезвычайно интересным оказалось поведение молекул воды внутри частично заполненных ОУНТ. В этом случае молекулы воды образуют цилиндрические двумерные структуры, прилегающие к внутренним стенкам трубки. Аналогичное поведение было обнаружено ранее для других УНТ в расчетах [2] и экспериментах [16]. Пример образования подобного рода структур для ОУНТ (10,5) и 25 молекул воды внутри приведен на рисунке 7.

По-видимому, водородные связи между молекулами воды способствуют образованию пленочно-слоистых структур, а ван-дер-ваальсовы взаимодействия к притяжению этих структур к внутренним стенкам ОУНТ.

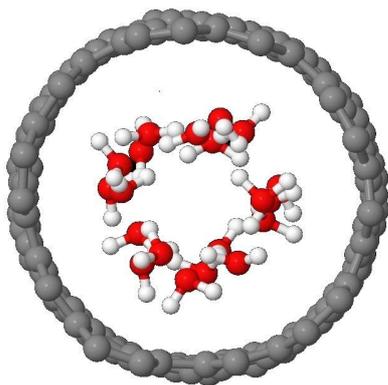


Рисунок 7. Двумерные цилиндрические структуры воды (25 молекул) внутри ОУНТ (10,5).

### Литература

1. R. B. Weisman, Sh. Subramoney. Carbon Nanotubes, The Electrochemical Society Interface, Summer 2006, Vol. 15, No.2, p. 42.
2. Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices Edited by J. M. Marulanda, 570 p., Publisher.
3. M.S. Dresselhaus et al. Raman spectroscopy on one isolated carbon nanotube, Physica B, 2002, Vol. 323, p 15–20.
4. Tonya K. Cherukur et al. Length- and Defect-Dependent Fluorescence Efficiencies of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, ACS Nano, 2012, Vol. 6, No. 1, p. 843–850.
5. S. Cambr'e et al. Luminescence Properties of Individual Empty and Water-Filled Single-Walled Carbon Nanotubes, ACS Nano., 2012, Vol. 6, p. 2649.
6. J. G. Duque et al. Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Aerogels in Surfactant-free Environments, 2011, ACS Nano. Vol. 5, p. 6686
7. V. C. Moore et al. Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants, Nano Letters, 2003, Vol. 3, No. 10, p. 1379-1382.
8. <http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html>
9. L. Martínez et al., Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations, Journal of Computational Chemistry, 2009, Vol. 30, p. 2157-2164.
10. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple Physical review letters, 1996, Vol. 77, p. 3865.
11. G. Kresse, D. Joubert. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projektor Augmented-Wave Method, Physical review B, 1999, Vol. 59, p. 1758.
12. O. Postupna, H. M. Jaeger, O. V. Prezhdo. Photoinduced Dynamics in Carbon Nanotube Aggregates Steered by Dark Excitons, J. Phys. Chem. Lett., 2014, Vol. 5, No.21, p. 3872–3877.
13. R. Long, O. V. Prezhdo. Asymmetry in the Electron and Hole Transfer at a Polymer–Carbon Nanotube Heterojunction, Nano Letters, 2014, Vol. 14, No. 6, p. 3335-3341.
14. R.B. Weisman, S.M. Bachilo, Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: □ An Empirical Kataura Plot, Nano Letters, 2003, Vol 3, No. 9, p. 1235-1238.
15. M. S. Strano et al. Assignment of (n, m) Raman and Optical Features of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes, Nano Letters, 2003, Vol. 3, No. 8, p. 1091-1096.
16. J. A. Thomas, A. J. H. McGaughey. Density, distribution, and orientation of water molecules inside and outside carbon nanotubes, J. Chem. Phys. 2008, Vol. 128, 084715.

Поступила в редакцию 11 августа 2014 г.

І.С. Вовчинський, О.В. Прєждо, О.М. Калугін. Вплив води на електронні властивості одностінних вуглецевих нанотрубок.

За допомогою програмного пакета VASP в межах функціонала густини з залежністю від часу виконано *ab initio* молекулярно-динамічного моделювання одностінної порожньої вуглецевої нанотрубки (ОУНТ) (10,5), а також (ОУНТ) (10,5) з різною кількістю молекул води всередині (від 15 до 40) при температурі 300 К. Вста-

новлено, що зростання кількості молекул води всередині трубки призводить до збільшення ширини її забороненої зони. Виявлено утворення двомірних циліндричних структур води всередині частково заповненої (ОУНТ) (10,5), що прилягають до внутрішньої поверхні трубки.

**Ключові слова:** вуглецева нанотрубка, вода, *ab initio* молекулярно-динамічне моделювання.

I.S. Vovchynskiy, O.V. Prezhdo, O.N. Kalugin. Water influence on electronic properties of single-walled carbon nanotubes.

By using the VASP software package within a time-dependent density functional the *ab initio* molecular dynamics simulation of empty single-walled carbon nanotube (SWCNT) (10.5) and SWCNT (10.5) with different number of water molecules inside (from 15 to 40) at the temperature of 300 K was performed. It was found that rising the number of water molecules inside of the tube causes increasing the band gap. The formation of two-dimensional cylindrical water structures inside a partially filled SWNT (10,5) near the inner surface of the tube are observed.

**Key words:** carbon nanotubes , water , *ab initio* molecular dynamics simulation.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 544.623+544.35.032.1+544.353.3+54-145.4

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ [BMIM][BF<sub>4</sub>] В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

А.В. Рябчунова, А.А. Кириченко, О.Н. Калугин

Представлены результаты кондуктометрического исследования растворов тетрафторбората 1-бутил-3-метил-имидазолия [BMIM][BF<sub>4</sub>] в пропиленкарбонате (ПК) в интервале концентраций от  $1 \cdot 10^{-3}$  до 2.5 моль/дм<sup>3</sup> при температурах 5, 15, 25, 35, 45, 55, 75, 95, 115 °С. По экспериментальным кондуктометрическим данным в разбавленной области с помощью уравнения Ли-Уитона рассчитаны значения предельных молярных электропроводностей (ЭП) и констант ионной ассоциации [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК. Установлено, что изученный электролит в ПК характеризуется слабой ассоциацией. Проанализирована применимость квазирешеточной модели растворов для описания концентрационной зависимости молярной ЭП. Обнаружено, что верхняя граница применимости квазирешеточной модели снижается с ростом температуры от 2.2 моль/дм<sup>3</sup> (при 5 °С) до 1.1 моль/дм<sup>3</sup> (при 115 °С). Установлено, что концентрационная зависимость удельной ЭП в широком интервале хорошо описывается эмпирическим уравнением Кастила-Амиса. Найденные с его помощью значения максимальной удельной ЭП [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК могут быть с удовлетворительной точностью спрогнозированы в рамках квазирешеточной модели растворов по значениям предельной молярной ЭП.

**Ключевые слова:** пропиленкарбонат, тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия, электропроводность, ассоциация, ионная жидкость, квазирешеточная модель.

### Введение

Ионные жидкости (ИЖ) благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как низкое давление насыщенных паров, негорючесть, широкий температурный интервал жидкого состояния и широкое электрохимическое окно, находят многочисленные применения в качестве реакционных сред, экстрагентов и растворителей [1, 2]. Бинарные системы на основе ИЖ и апротонных диполярных растворителей в настоящее время рассматриваются как новый класс электролитов для химических источников тока и суперконденсаторов.

Основным требованием к электролитному раствору любого электрохимического устройства является максимально высокая удельная ЭП раствора электролита. Поэтому чаще всего на практике используются концентрированные электролитные растворы. Однако из данных по ЭП разбавленных растворов можно получить сведения об ассоциации электролита в данном растворителе, а также значения предельной молярной электропроводности, что позволяет прогнозировать свойства электролитного раствора в широком интервале концентраций.

В настоящее время имеется ряд работ, посвященных исследованию электропроводности и ассоциации ИЖ в апротонных растворителях с низкими и средними значениями диэлектрической проницаемости [3-10], однако аналогичных данных в апротонных растворителях с высокими значениями диэлектрической проницаемости крайне мало [11]. Главным образом, экспериментальные кондуктометрические данные относятся к области высоких концентраций при стандартной температуре [9, 11-15]. Поэтому исследование электропроводности и ассоциации ИЖ в ПК в широком интервале концентраций и температур является актуальной задачей.

Актуальной проблемой современной физической химии остается также теоретическое описание концентрационной зависимости электропроводности в широком интервале. Наиболее теоретически обоснованными уравнениями для описания концентрационной зависимости ЭП разбавленных растворов являются уравнения, выведенные в рамках теории Дебая–Хюккеля–Онзагера (ДХО) [16-19]. Однако их применимость ограничена областью разбавленных растворов, в которых концентрация растворенного вещества не превышает  $1 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Ввиду того, что рабочий интервал концентраций для химических источников тока и суперконденсаторов находится в пределах 0.1 – 2 моль/дм<sup>3</sup>, особый интерес представляют теории и подходы для описания экспериментальных данных по ЭП в широком концентрационном интервале. Для расширения концентрационного интервала описания зависимости электропроводности в литературе предложено несколько подходов. Среди них можно выделить подходы, основанные на модификации теории ДХО с использованием новых подходов, таких как: среднее сфе-

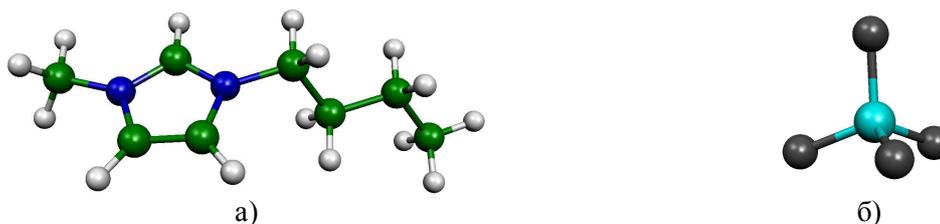
рическое приближение, модель сверхпереплетающихся цепей и др. [20]. Однако эти подходы пока достоверно не описывают общее поведение ЭП при концентрациях около 1 моль/дм<sup>3</sup> и выше.

Одной из наиболее успешных модификаций теории ДХО является теория, в которой используют квазирешеточную модель раствора [21-26]. Работоспособность этой модели продемонстрирована на растворах литиевых солей в растворителях с высоким значением диэлектрической проницаемости (вода, пропиленкарбонат,  $\gamma$ -бутиролактон) [21-23], а также на растворах тетраалкиламмониевых солей на основе ацетонитрила [25-26]. Однако границы применимости квазирешеточной модели раствора необходимо уточнять для каждой конкретной системы.

Среди эмпирических уравнений, предложенных для описания ЭП высоко концентрированных растворов, следует отметить уравнение Кастила-Амиса, впервые предложенное для анализа кондуктометрических данных для солей магния в системе вода-этанол [27]. С помощью этого уравнения можно найти координаты точки максимума удельной ЭП, что чрезвычайно важно для электрохимического применения неводных электролитных растворов.

Целью данной работы было детальное исследование концентрационной зависимости ЭП [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК в широком температурном интервале. Для интерпретации кондуктометрических данных в разбавленной области использовали уравнение Ли-Уитона, для растворов средних концентраций нами была выбрана квазирешеточная модель электролитных растворов. В концентрированной области для описания концентрационной зависимости удельной ЭП и нахождения экстремума использовали уравнение Кастила-Амиса.

Пространственное строение ионов, входящих в состав исследованной ИЖ представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Структура катиона [BMIM]<sup>+</sup> (а) и аниона [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (б) по результатам квантово-химических расчетов [5].

### Экспериментальная часть

В настоящей работе кондуктометрическим методом исследованы растворы тетрафторобората 1-бутил-3-метил-имидазолия в пропиленкарбонате в области концентраций ИЖ  $1 \cdot 10^{-3}$  – 2.5 моль/дм<sup>3</sup> при 9 температурах в интервале 5 – 115 °С.

Для проведения кондуктометрического эксперимента использовали [BMIM][BF<sub>4</sub>] фирмы Merck чистотой 99.5 %, который предварительно сушили под вакуумом в ультразвуковой бане при температуре 45 °С.

Для приготовления растворов использовали пропиленкарбонат фирмы Merck чистотой 99.0 %, который перегоняли при пониженном давлении, отбирая вторую фракцию при температуре 383.15 К и давлении 10 мм рт. ст. После этого полученный ПК засыпали прокаленными цеолитами с диаметром пор  $\approx 0.4$  нм и оставляли на сутки, затем снова перегоняли при пониженном давлении. Чистоту растворителя контролировали по удельной электропроводности ( $\kappa_{25} = 8.7 \cdot 10^{-8}$  См·см<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с литературными данными [28]). Содержание воды в ПК и приготовленных растворах определяли методом кулонометрического титрования по Фишеру ( $\omega_{H_2O} \leq 1.75 \cdot 10^{-4}$ ).

Тридцать пять растворов для измерения сопротивления готовили разбавлением по массе, предварительно разделив их на серии. Расчет молярных концентраций производили согласно методике [29]. Взятие навески и приготовление концентрированного раствора проводили в сухом боксе. Пересчет концентрации *i*-ого раствора, выраженной в молях растворенного вещества в 1 кг раствора ( $\tilde{m}_i$ ), в молярную,  $c_i(t)$ , производили по формуле (1):

$$c_i(t) = \tilde{m}_i \cdot d_i(t) \quad (1)$$

где  $d_i(t)$  – плотность  $i$ -ого раствора.

Для разбавленных растворов концентрационная зависимость плотности имеет линейный характер

$$d_i(t) = d_0(t) + B\tilde{m} \quad (2)$$

где  $B$  – градиент плотности. Как было показано в литературе [26, 29], градиент плотности для разбавленных растворов не зависит от температуры. Поэтому для расчетов плотности разбавленных растворов [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК мы использовали коэффициент  $B$ , найденный при 25 °С,  $B = 5.252 \cdot 10^{-3}$  [13].

Для растворов средних и высоких концентраций  $d_i(t)$  рассчитывалось по формуле (3) исходя из свойства аддитивности плотностей компонентов для смесей ИЖ–ПК [30, 31]

$$d_i(t) = x_{IL}d_{IL}(t) + (1 - x_{IL})d_{ML}(t) \quad (3)$$

где  $x_{IL}$  – мольная доля ИЖ,  $d_{IL}(t)$  – плотность ИЖ при данной температуре,  $d_{ML}(t)$  – плотность растворителя при данной температуре.  $d_{ML}(t)$  рассчитывали по полиному, предложенному в работе [32].  $d_{IL}(t)$  вычисляли путем совокупной обработки литературных экспериментальных данных [33-35], используя уравнение (4).

$$d_{IL}(t) = a + b \cdot t \quad (4)$$

где  $a, b$  – коэффициенты уравнения (4) (для [BMIM][BF<sub>4</sub>]  $a = 1.213$ ,  $b = -7.141 \cdot 10^{-4}$ ),  $t$  – температура, °С.

Для проверки применимости уравнения (3) были рассчитаны отклонения экспериментальных значений плотности смеси ИЖ–МЖ при 25 °С, взятых из литературы [13] ( $d^{\text{exp}}(25^\circ\text{C})$ ), от теоретически рассчитанных по уравнению (3) ( $d_i(25^\circ\text{C}) = d^{\text{theor}}(25^\circ\text{C})$ ), при тех же концентрациях, что и в литературе, и приняли их, не зависящими от температуры.

$$\Delta d = d^{\text{exp}}(25^\circ\text{C}) - d^{\text{theor}}(25^\circ\text{C}) \neq f(t) \quad (5)$$

Затем описали полученные данные  $\Delta d$  от  $\tilde{m}_i$  полиномом 3-его порядка, и с его помощью рассчитали  $\Delta d(\tilde{m}_i)$  для растворов необходимых концентрации. Используя полученные данные  $\Delta d(\tilde{m}_i)$ , были рассчитаны значения плотности  $d^{\text{calc}}(t)$  смесей ИЖ–ПК при всех необходимых температурах и концентрациях

$$d^{\text{calc}}(t) = \Delta d(\tilde{m}_i) + d^{\text{theor}}(t) \quad (6)$$

Сопротивление растворов измеряли с помощью цифровых мостов переменного тока LCR 821 и P-5083 на частоте 1 кГц (с точностью 0.1 %), используя два набора кондуктометрических ячеек: двухэлектродные – для разбавленных растворов ( $c = 1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) и трехэлектродные – для концентрированных ( $c = 6 \cdot 10^{-2} - 2.5$  моль/дм<sup>3</sup>). Температуру поддерживали постоянной с помощью водных (5 – 55 °С) и масляных (75 – 115 °С) термостатов с точностью  $\pm 0.05 - 0.1$  °С.

Кондуктометрические ячейки калибровали по водным растворам KCl по стандартной методике [29].

### Теоретические основы

Существует несколько уравнений, описывающих зависимость электропроводности от концентрации электролита в разбавленных растворах. Однако все они в общем виде, основаны на теории ДХО, центральным аспектом которой является понятие об ионной атмосфере. С учетом электрофоретического и релаксационного эффектов, которые тормозят движение иона в диэлектрическом континууме, уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера для молярной электропроводности  $\Lambda$  в растворе 1-1 валентного электролита имеет вид:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (S_1 + S_2\Lambda_0)\kappa_D = \Lambda_0 - S\sqrt{c} \quad (7)$$

где  $\Lambda_0$  – предельная молярная электропроводность;  $S_1$  и  $S_2$  – коэффициенты, учитывающие соответственно электрофоретический и релаксационный эффекты [16, 36];  $\kappa_D$  – обратная длина Дебая

$$\kappa_D = e \left( \frac{2 \cdot 10^3 N_A}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \right)^{1/2} \sqrt{c} \quad (8)$$

Таким образом, в теории ДХО зависимость молярной ЭП предельно разбавленных растворов от корня квадратного из концентрации электролита имеет линейный характер.

Одним из наиболее удачных расширений уравнения Дебая-Хюккеля-Онзагера является уравнение Ли-Уитона [17-19], в котором учитывается конечный радиус сольватации иона и изначально учтена концепция ионной ассоциации:

$$\Lambda = \Lambda_0 \left[ 1 + C_1 \cdot (\beta \kappa_D) + C_2 \cdot (\beta \kappa_D)^2 + C_3 \cdot (\beta \kappa_D)^3 \right] - \frac{\rho \kappa_D}{1 + \kappa_D R} \left[ 1 + C_4 \cdot (\beta \kappa_D) + C_5 \cdot (\beta \kappa_D)^2 + \kappa_D R / 12 \right] \quad (9)$$

где  $C_1 - C_5$  – коэффициенты уравнения [17-19],  $\beta$  – длина Ландау

$$\beta = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0kT} \quad (10)$$

В квазирешеточной модели вводится предположение о том, что раствор состоит из гипотетической решетки, в узлах которой находятся чередующиеся положительные и отрицательные ионы. Причем даже при тепловом движении, разрушающем решеточную организацию, около иона существует окружение из нескольких ионов, подобное кристаллическому [21-26]. В квазирешеточной модели используют замену радиуса ионной атмосферы,  $\kappa_D$ , на параметр квазирешетки  $\kappa_L$

$$\kappa_L = \frac{M}{r_0} = M \left( \frac{N}{V} \right)^{1/3} = M (2 \cdot 10^3 N_A c)^{1/3} \quad (11)$$

где  $M$  – эффективное значение постоянной Маделунга для квазирешетки,  $r_0$  – среднее расстояние между ближайшим катионом и анионом,  $N$  – общее количество катионов и анионов,  $V$  – объем раствора, множитель 2 появляется из-за того, что  $n$  молей 1-1 электролита содержит  $2n$  молей ионов.

При замене  $\kappa_D$  на  $\kappa_L$  и подстановке в уравнение (7) оно примет вид

$$\Lambda = \Lambda'_0 - (S_1 + S_2 \Lambda_0) \kappa_L = \Lambda'_0 - S' \sqrt[3]{c} \quad (12)$$

где  $\Lambda'_0$  и  $S'$  – параметры уравнения, причем  $\Lambda_0$  – предельная молярная электропроводность, полученная из данных в разбавленной области.  $S'$  рассчитывается по формуле (13).

$$S' = \frac{(S_1 + S_2 \Lambda_0) \kappa_L}{\sqrt[3]{c}} = (S_1 + S_2 \Lambda_0) M \cdot (2 \cdot 10^3 N_A)^{1/3} \quad (13)$$

Таким образом, зависимость молярной ЭП концентрированных растворов от корня кубического из концентрации электролита имеет линейный характер.

Используя выражение для молярной ЭП (уравнение 12), можно вычислить удельную ЭП:

$$\kappa \equiv \Lambda c = c (\Lambda'_0 - S' \sqrt[3]{c}) \quad (14)$$

Как известно, зависимость удельной ЭП от концентрации проходит через максимум. Решая дифференциальное уравнение  $d\kappa/dc = 0$ , можно найти концентрацию, которой соответствует максимальное значение удельной ЭП ( $c^*$ ):

$$c^* = \left( \frac{3\Lambda'_0}{4S'} \right)^3 \quad (15)$$

Подставляя выражение для  $c^*$  в уравнение (14), можно найти максимальное значение удельной ЭП ( $\kappa_{\max}$ ):

$$\kappa_{\max} = c^* (\Lambda_0' - S' \sqrt[3]{c^*}) = c^* \frac{\Lambda_0'}{4} \quad (16)$$

Принимая во внимание, что в уравнении (12) параметр  $\Lambda_0'$  должен мало отличаться от значения предельной молярной ЭП разбавленного раствора  $\Lambda_0$  ( $\Lambda_0' \approx \Lambda_0$ ), получаем, что значение молярной ЭП раствора, при которой удельная ЭП имеет максимум ( $\Lambda^*$ ), будет равна четверти предельной молярной ЭП:

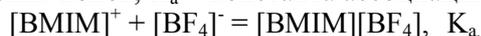
$$\Lambda^* \equiv \frac{\kappa_{\max}}{c^*} = \frac{\Lambda_0'}{4} \approx \frac{\Lambda_0}{4} \quad (17)$$

### Результаты и их обсуждение

*Разбавленные растворы.* Обработку кондуктометрических данных проводили с использованием нелинейного метода наименьших квадратов путем минимизации суммы квадратов отклонений теоретически рассчитанных значений ЭП ( $\Lambda_j^{th}$ ) от экспериментальных ( $\Lambda_j^{exp}$ ) [37]:

$$Q = \sum_{j=1}^n [\Lambda_j^{exp} - \Lambda_j^{th}(c_{st}, \Lambda_0, K_a, R)]^2 \Rightarrow \min \quad (18)$$

где  $c_{st}$  – стехиометрическая концентрация электролита,  $\Lambda_0$  – предельная молярная ЭП,  $R$  – параметр наибольшего сближения ионов,  $K_a$  – константа ассоциации ионов:



В качестве теоретической зависимости молярной ЭП от концентрации нами было использовано уравнение Ли-Уитона для симметричных электролитов (уравнение 9). Для коэффициентов активности использовали второе приближение теории Дебая-Хюккеля. При обработке кондуктометрических данных использовали значения вязкости и диэлектрической проницаемости ПК, приведенные в работе [32].

Оптимизацию проводили по двум параметрам ( $\Lambda_0$ ,  $K_a$ ), с фиксированным значением параметра наибольшего сближения ионов ( $R$ ), который задавали как сумму структурных радиусов катиона (получен из квантово-химических расчетов  $r^+ = 0.402$  нм [5]) и аниона ( $r^- = 0.232$  нм [38]), соответственно. В таблице 1 приведены результаты обработки экспериментальных кондуктометрических данных для [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК.

**Таблица 1.** Значения максимальной концентрации ( $c_{\max}$ ), до которой использовали данные для оптимизации, предельная молярная проводимость ( $\Lambda_0$ ), константа ионной ассоциации ( $K_a$ ) и дисперсия аппроксимации для [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК

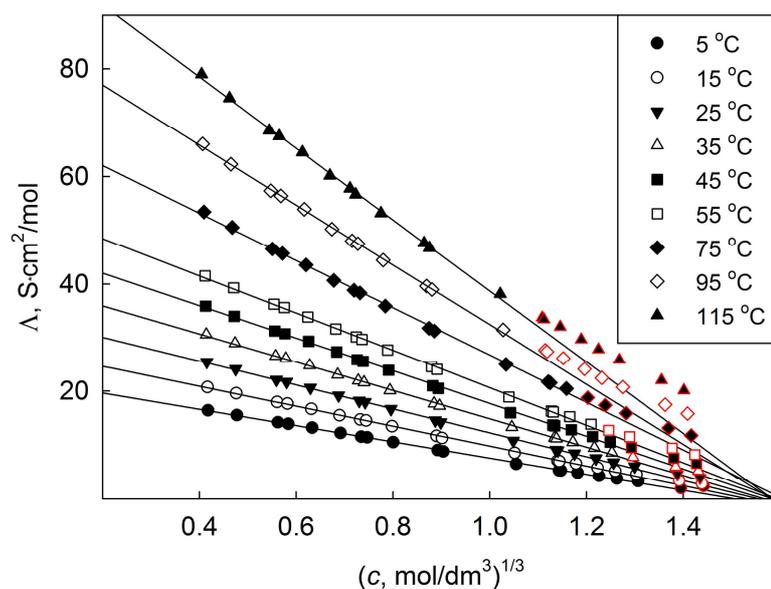
$t, ^\circ\text{C}$	$c_{\max} \cdot 10^2, \text{ моль/дм}^3$	$\Lambda_0, \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$	$K_a, \text{ дм}^3/\text{моль}$	$\sigma_\Lambda, \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$
5	6.1051	21.3±0.2	2.1±0.7	0.44
15	6.0516	26.97±0.05	2.2±0.2	0.14
25	5.9987	33.03±0.06	2.2±0.2	0.16
35	5.9457	39.68±0.06	2.3±0.1	0.14
45	5.8927	46.8±0.1	2.7±0.2	0.24
55	5.8407	54.13±0.09	2.9±0.2	0.22
75	5.7368	69.5±0.1	3.2±0.1	0.24
95	5.6343	86.1±0.1	3.9±0.1	0.29
115	5.5328	103.6±0.3	4.5±0.3	0.68

Полученные предельные молярные ЭП [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК при 25 °С хорошо согласуются с данными Нишиды с соавторами (30.97 См·см<sup>2</sup>/моль), однако константы ассоциации сильно отличаются (12.1 дм<sup>3</sup>/моль) [11]. Такое различие в значениях константы ассоциации можно объяснить тем, что в работе [11] использован довольно упрощенный способ обработки кондуктометрических данных (метод Фуосса-Крауса), который дает возможность получить лишь при-

ближенные значения константы ассоциации. Анализируя полученные нами данные (таблица 1) можно утверждать, что исследованный электролит характеризуется низким значением константы ассоциации, что крайне важно для практического применения растворов [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК в качестве электролитных растворов для химических источников тока. Так же следует отметить, что с ростом температуры значения константы ассоциации и предельной молярной ЭП возрастает.

*Растворы средних концентраций.* Для интерпретации кондуктометрических данных для растворов средних концентраций была выбрана квазирешеточная модель электролитных растворов, которая предполагает линейную зависимость молярной ЭП ( $\Lambda$ ) от корня кубического из концентрации электролита (уравнение (12)).

На рисунке 2 приведены графики зависимости молярных ЭП в исследованном температурном интервале для [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК от корня кубического из концентрации электролита.



**Рисунок 2.** Зависимость молярной ЭП ( $\Lambda$ ) растворов [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК от корня кубического из концентрации электролита при 9 температурах в интервале 5 – 115 °C. Символы – экспериментальные точки, линии – результат оптимизации данных по методу наименьших квадратов. Символы, обведенные красным, не учитывали при описании экспериментальных данных уравнением прямой.

Как видно из рисунка 2, зависимость молярной ЭП [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК от корня кубического из концентрации электролита линейна. Однако верхняя граница концентрации, до которой выполняется линейная зависимость, снижается с ростом температуры. Дополнительной проверкой применимости квазирешеточной модели для описания концентрационной зависимости электропроводности растворов [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК является физичность экспериментальных значений параметра  $\Lambda'_0$ .

Так как уравнение, выведенное в рамках квазирешеточной модели подобно уравнению Дебая-Хюккеля-Онзагера, то можно предположить, что параметры  $\Lambda_0$  и  $\Lambda'_0$  имеют одинаковый физический смысл. Используя линейный метод наименьших квадратов, были получены экспериментальные значения параметра  $\Lambda'_0$ , которые приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, значения параметра  $\Lambda'_0$  хорошо согласуются со значениями предельной молярной ЭП ( $\Lambda_0$ ), полученными путем оптимизации экспериментальных данных в разбавленной области концентраций, причем, чем ниже температура, тем меньше разница в значениях. Также следует отметить, что с ростом температуры интервал применимости квазирешеточной модели растворов сужается, так как снижается значение концентрации, при котором сохраняется линейность зависимости молярной ЭП от корня кубического из концентрации электролита.

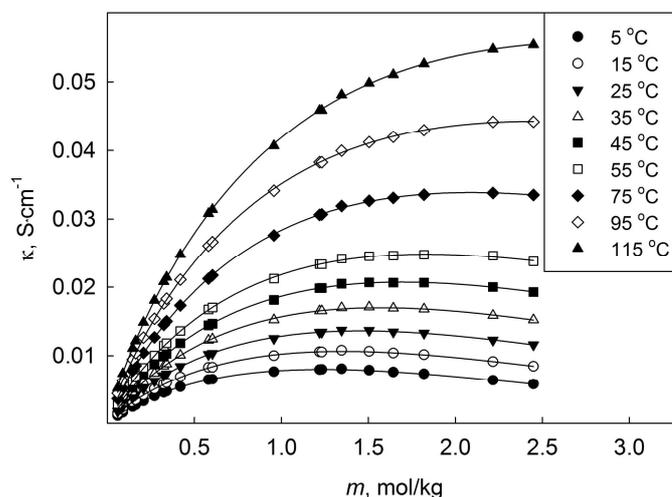
**Таблица 2.** Предельные молярные ЭП, полученные в разбавленной ( $\Lambda_0$ ) и средней области концентраций ( $\Lambda'_0$ ), для растворов [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК; верхняя граница применимости квазирешеточной модели растворов ( $c'_{\max}$ ).

t, °C	$\Lambda_0$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$\Lambda'_0$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$c'_{\max}$ , моль/дм <sup>3</sup>
5 °C	21.3±0.2	22.7±0.1	2.2307
15 °C	26.97±0.05	28.3±0.1	2.2128
25 °C	33.03±0.06	34.5±0.2	2.1950
35 °C	39.68±0.06	41.2±0.2	1.9655
45 °C	46.8±0.1	48.1±0.2	1.9494
55 °C	54.13±0.09	55.5±0.3	1.7692
75 °C	69.5±0.1	70.9±0.4	1.5562
95 °C	86.1±0.1	88.1±0.4	1.0859
115 °C	103.6±0.3	105.0±0.5	1.0672

*Концентрированные растворы.* Так как большинство электрохимических устройств работают в области концентраций электролита от 0.5 до 2.0 моль/дм<sup>3</sup>, то с практической точки зрения важно знать максимальное значение удельной ЭП и уметь его предсказывать. В области высоких концентраций на концентрационной зависимости удельной ЭП наблюдается максимум для [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК при температурах 5, 15, 25, 35, 45, 55, 75 °C (рисунок 3), в то время как для температур 95 °C и 115 °C в измеренном нами концентрационном интервале максимум не выявлен. Для интерпретации экспериментальных данных по удельной ЭП было выбрано уравнение Кастила-Амиса [27] (сплошные линии на рисунке 3):

$$\kappa = \kappa_{\max} \left( \frac{\tilde{m}}{\tilde{m}^*} \right)^x \exp\left( y(m - \tilde{m}^*)^2 - \frac{x}{\tilde{m}^*} (\tilde{m} - \tilde{m}^*) \right) \quad (19)$$

где  $\kappa_{\max}$  – максимальная удельная ЭП,  $\tilde{m}^*$  – концентрация раствора выраженная в молях растворенного вещества в 1 кг раствора, которой соответствует  $\kappa_{\max}$ ,  $x$  и  $y$  – параметры уравнения.



**Рисунок 3.** Зависимость удельной ЭП от концентрации растворов [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК при 9 температурах в интервале 5 – 115 °C. Символы – экспериментальные значения, линии – результат описания экспериментальных значений по уравнению Кастила-Амиса [27]

Полученные экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Кастила-Амиса. Значения удельной ЭП и концентрации в точке максимума на кривой  $\kappa - \tilde{m}$ , рассчитанные по уравнению Кастила-Амиса, приведены в таблице 3.

**Таблица 3.** Значения максимальной удельной ЭП ( $\kappa_{\max}$ ) и молярной ЭП ( $\Lambda^*$ ), которой соответствует максимальное значение  $\kappa_{\max}$ , а также концентрации ( $\tilde{m}^*$ ,  $c^*$ ) [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК в точке максимума, полученные по уравнению Кастила-Амиса. Значения предельной молярной ЭП, полученные оптимизацией данных в разбавленной области (таблица 1), деленные на 4 ( $\Lambda_0/4$ ).

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa_{\max}, \text{См/см}$	$\tilde{m}^*, \text{моль/кг}$	$c^*, \text{моль/дм}^3$	$\Lambda^*, \text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$	$\Lambda_0/4, \text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$
5	$7.9872\cdot 10^{-3}$ $7.5\cdot 10^{-3}$ [11]	1.2388	1.5181	5.2612	5.3
15	$1.0625\cdot 10^{-2}$ $1.0\cdot 10^{-2}$ [11]	1.3512	1.6424	6.4692	6.74
25	$1.3614\cdot 10^{-2}$ $1.36\cdot 10^{-2}$ [13] $1.3\cdot 10^{-2}$ [11]	1.4563	1.7559	7.7533	8.26
35	$1.6985\cdot 10^{-2}$	1.5689	1.8764	9.0519	9.92
45	$2.0723\cdot 10^{-2}$	1.6928	2.0085	10.3179	11.7
55	$2.4834\cdot 10^{-2}$	1.8310	2.1554	11.5219	13.53
75	$3.3861\cdot 10^{-2}$	2.0888	2.4208	13.9875	17.4
95	$4.4297\cdot 10^{-2}$	2.4610	2.8104	15.7617	21.5
115	$5.5952\cdot 10^{-2}$	2.9473	3.3210	16.8482	25.9

Из таблицы 3 видно, что значение максимальной удельной ЭП и соответствующая максимальная концентрация увеличиваются с ростом температуры. Полученные нами значения максимальной удельной ЭП [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК при 5 °С, 15 °С, 25 °С, хорошо согласуются с данными, приведенными в литературе [11, 13].

Сравнивая значения молярной ЭП, которым соответствуют  $\kappa_{\max}$  ( $\Lambda^*$ ) и значения предельной молярной ЭП, полученные оптимизацией данных в разбавленной области, деленные на 4 ( $\Lambda_0/4$ ), следует отметить их неплохое совпадение при низких температурах (до 45 °С). Таким образом, значения  $\Lambda_0$ , полученные в разбавленной области концентраций, могут быть использованы для прогнозирования значений максимальной удельной ЭП при температурах, близких к комнатной.

Таким образом, по результатам обработки экспериментальных кондуктометрических данных в разбавленной области установлено, что [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК характеризуется слабой ассоциацией. Доказана применимость уравнения электропроводности в рамках квазирешеточной модели для описания электропроводности концентрированных растворов [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК, при чем интервал концентраций, в котором применима данная модель, сужается с ростом температуры. Показано, что уравнение Кастила-Амиса применимо для описания экспериментальных данных по удельной ЭП; с его помощью рассчитаны максимальные значение удельной ЭП и концентрации в точке максимума. Найден альтернативный способ расчета максимального значения удельной ЭП с использованием квазирешеточной модели электролитных растворов.

### Литература

1. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K. I., Kuwabata S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids // Adv. Mater. - 2010. - Vol. 22. Iss. 11. - P. 1196-1221.
2. Patel D. D., Lee J.-M. Applications of ionic liquids // Chem. Rec. - 2012. - Vol. 12. Iss. 3 - P. 329-355.
3. Wang H., Wang J., Zhang S., Pei Y., Zhuo K. Ionic association of the ionic liquids [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], and [C<sub>n</sub>mim]Br in molecular solvents // Chem. Phys. Chem. - 2009. - Vol. 10. - P. 2516-2523.
4. Běster-Rogáč M., Stoppa A., Hunger J., Hefter G., Buchner R. Association of ionic liquids in solution: a combined dielectric and conductivity study of [Bmim][Cl] in water and in acetonitrile // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2011. - Vol. 13. - P. 17588-17597.

5. Kalugin O.N., Voroshylova Iu. V., Riabchunova A.V., Lukinova E.V., Chaban V.V. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range // *Electrochim. Acta* - 2013. - Vol. 105. - P. 188-199.
6. Běster-Rogáč M., Stoppa A., Buchner R. Ion Association of Imidazolium Ionic Liquids in Acetonitrile // *J. Phys. Chem. B* - 2014. - Vol. 118. Iss. 5. - P. 1426-1435.
7. Gupta S., Chatterjee A., Das S., Basu B. Electrical conductances of 1-butyl-3-propylimidazolium bromide and 1-butyl-3-propylbenzimidazolium bromide in water, methanol, and acetonitrile at (308, 313, and 318) K at 0.1 MPa // *J. Chem. Eng. Data* - 2013. - Vol. 58. Iss. 1. - P. 1-6.
8. Jan R., Rather G. M., Bhat M. A. Association of Ionic Liquids in Solution: Conductivity Studies of [BMIM][Cl] and [BMIM][PF<sub>6</sub>] in Binary Mixtures of Acetonitrile + Methanol // *J. Solution Chem.* - 2013. - Vol. 42. - P. 738-745.
9. Roy M. N., Dewan R., Ekka D., Banik I. Probing molecular interactions of ionic liquid in industrially important solvents by means of conductometric and spectroscopic approach // *Thermochim. Acta* - 2013. - Vol. 559. - P. 46-51.
10. Sadeghi R., Ebrahimi N. Ionic association and solvation of the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride in molecular solvents revealed by vapor pressure osmometry, conductometry, volumetry, and acoustic measurements // *J. Phys. Chem. B* - 2011. - Vol. 115. Iss. 45. - P. 13227-13240.
11. Nishida T., Tashiro Ya., Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte // *J. Fluorine Chem.* - 2003. - Vol. 120. Iss. 2. - P. 135-141.
12. Jarosik A., Krajewski, S.R., Lewandowski A., Radzinski P. Conductivity of ionic liquids in mixtures // *J. Mol. Liq.* - 2006. - Vol. 123. - P. 43-45.
13. Stoppa A., Hunger J., Buchner R. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents // *J. Chem. Eng. Data* - 2009. - Vol. 54. - P. 472.
14. Wang Jia., Zhang S., Wang H., Pei Yua. Apparent Molar Volumes and Electrical Conductance of Ionic Liquids [C<sub>n</sub>mim]Br (n = 8, 10, 12) in Ethylene Glycol, N,N-Dimethylformamide, and Dimethylsulfoxide at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data* - 2009. - Vol. 54. - P. 3252-3258.
15. Vraneš M., Zec N., Tot A., Papović S., Dožić S., Gadžurić S. Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + propylene carbonate binary mixtures // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - Vol. 68. - P. 98-108.
16. Justice J. C. Conductance of Electrolyte Solutions. N -Y .L. 1983 - Vol. 5. ch. 3 - P. 233-237.
17. Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. - Relaxation terms // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1978. - Vol. 74. No. 4. - P. 743-766.
18. Lee W.H., Wheaton R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. - Hydrodynamic terms and complete conductance equation // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1978. - Vol. 74. No. 8. - P. 1456-1482.
19. Lee W. H., Wheaton R. J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. 3. Examination of New Model and Analysis of Data for Symmetrical Electrolytes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1979. - Vol. 75. No. 8. - P.1128-1145.
20. Villullas H.M., Gonzalez E.R. A General Treatment for the Conductivity of Electrolytes in the Whole Concentration Range in Aqueous and Nonaqueous Solutions // *J. Phys. Chem. B* - 2005. - Vol. 109. - P. 9166-9173.
21. Chagnes A., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO<sub>4</sub> in  $\gamma$ -butyrolactone: the quasi lattice approach. // *Electrochim. Acta.* - 2001. - Vol. 46. - P. 1783 - 1791.
22. Chagnes A., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in  $\gamma$ -butyrolakton // *J. Pow. Sour.* - 2002. - Vol. 109. - P. 203 - 213.
23. Kuratani K., Uemura N., Senoh H., Takeshita H.T., Kiyobayashi T. Conductivity, viscosity and density of MClO<sub>4</sub> (M=Li and Na) dissolved in propylene carbonate and  $\gamma$ -butyrolactone at high concentrations // *J. Pow. Sour.* - 2013. - Vol. 223. - P. 175-182.
24. Varela L.M., Carrete J., García M., Gallego L.J., Turmine M., Rilo E., Cabeza O. Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: Corresponding states law for the electric conductivity // *Fluid Phase Equilibr.* - 2010. - Vol. 298. - P. 280-286.

25. Лукинова Е.В., Калугин О.Н., Новикова А.Ю. Растворы  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле с позиции квазирешеточной модели: исследование методами ЯМР и кондуктометрии // Вестник Харьковского национального университета - 2005. – No. 648, Химия. Вып. 12 (35) - С. 177-180.
26. Лукинова Е.В., Калугин О.Н. Электропроводность растворов  $\text{Bu}_4\text{NBt}$  в ацетонитриле в широком интервале концентраций // Вестник Харьковского национального университета - 2009. – No. 870, Химия. Вып. 17 (40) - С.178-184.
27. Casteel J.F., Amis E.S. Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System // J. Chem. Eng. Data - 1972. - Vol. 17. No. 1 - P. 55-59.
28. Ue M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and  $\gamma$ -Butyrolactone // J. Electrochem. Soc. - 1994. - Vol. 141. No. 12. - P. 3336-3342.
29. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures // J. Solution Chem. - 1980. - Vol. 9. No. 3. - P. 209-219.
30. Liu W., Cheng L., Zhang Yu., Wang H., Yu M. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: Data base and evaluation // J. Mol. Liq. - 2008. - Vol. 140. - P. 68-72.
31. Wang J., Tian Y., Zhao Y., Zhuo K. A volumetric and viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone and N, N – dimethylformamide // Green Chem. - 2003. – Vol. 5. - P. 618-622.
32. Barthel J. Dielectric Properties of Propylene Carbonate and Propylene Carbonate Solutions / J. Barthel, F. Feuerlein // J. Solution Chem. - 1984.- Vol. 13. No. 6. - P. 393-417.
33. Harris K.R., Kanakubo M., Woolf L.A. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Viscosity and Density Relationships in Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data - 2007. - Vol. 52. - P. 2425-2430.
34. Sánchez L.G., Espel J.R., Onink F., Meindersma G.W., de Haan A.B. Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data - 2009. - Vol. 54. - P. 2803-2812.
35. Jacquemin J., Husson P., Padua A. A. H., Majer V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids // Green Chem. - 2006. - Vol. 8. - P. 172-180.
36. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. Modern Electrochemistry // Plenum, New-York and London second ed. 1998. - Vol. 1, Ionics, (Chapters 3 and 4). - P. 225-600.
37. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов // Журн. общей химии. - 1989. - Т. 59. No. 7. - С. 1628-1633.
38. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology // Phys. and Theor. Chem., 1983 - Vol. 11. - P.33-144.

### References

1. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K. I., Kuwabata S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids // Adv. Mater. - 2010. - Vol. 22. Iss. 11. - P. 1196-1221.
2. Patel D. D., Lee J.-M. Applications of ionic liquids // Chem. Rec. - 2012. - Vol. 12. Iss. 3 - P. 329-355.
3. Wang H., Wang J., Zhang S., Pei Y., Zhuo K. Ionic association of the ionic liquids  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ , and  $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Br}$  in molecular solvents // Chem. Phys. Chem. - 2009. - Vol. 10. - P. 2516-2523.
4. Běster-Rogăc M., Stoppa A., Hunger J., Hefter G., Buchner R. Association of ionic liquids in solution: a combined dielectric and conductivity study of  $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$  in water and in acetonitrile // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2011. - Vol. 13. - P. 17588-17597.
5. Kalugin O.N., Voroshylova Iu. V., Riabchunova A.V., Lukinova E.V., Chaban V.V. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range // Electrochim. Acta - 2013. - Vol. 105. - P. 188-199.
6. Běster-Rogăc M., Stoppa A., Buchner R. Ion Association of Imidazolium Ionic Liquids in Acetonitrile // J. Phys. Chem. B - 2014. - Vol. 118. Iss. 5. - P. 1426-1435.
7. Gupta S., Chatterjee A., Das S., Basu B. Electrical conductances of 1-butyl-3-propylimidazolium bromide and 1-butyl-3-propylbenzimidazolium bromide in water, metha-

- nol, and acetonitrile at (308, 313, and 318) K at 0.1 MPa // *J. Chem. Eng. Data* - 2013. - Vol. 58. Iss. 1. - P. 1-6.
8. Jan R., Rather G. M., Bhat M. A. Association of Ionic Liquids in Solution: Conductivity Studies of [BMIM][Cl] and [BMIM][PF<sub>6</sub>] in Binary Mixtures of Acetonitrile + Methanol // *J. Solution Chem.* - 2013. - Vol. 42. - P. 738-745.
  9. Roy M. N., Dewan R., Ekka D., Banik I. Probing molecular interactions of ionic liquid in industrially important solvents by means of conductometric and spectroscopic approach // *Thermochim. Acta* - 2013. - Vol. 559. - P. 46-51.
  10. Sadeghi R., Ebrahimi N. Ionic association and solvation of the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride in molecular solvents revealed by vapor pressure osmometry, conductometry, volumetry, and acoustic measurements // *J. Phys. Chem. B* - 2011. - Vol. 115. Iss. 45. - P. 13227-13240.
  11. Nishida T., Tashiro Ya., Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte // *J. Fluorine Chem.* - 2003. - Vol. 120. Iss. 2. - P. 135-141.
  12. Jarosik A., Krajewski, S.R., Lewandowski A., Radzinski P. Conductivity of ionic liquids in mixtures // *J. Mol. Liq.* - 2006. - Vol. 123. - P. 43-45.
  13. Stoppa A., Hunger J., Buchner R. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents // *J. Chem. Eng. Data* - 2009. - Vol. 54. - P. 472.
  14. Wang Jia., Zhang S., Wang H., Pei Yua. Apparent Molar Volumes and Electrical Conductance of Ionic Liquids [C<sub>n</sub>mim]Br (n = 8, 10, 12) in Ethylene Glycol, N,N-Dimethylformamide, and Dimethylsulfoxide at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data* - 2009. - Vol. 54. - P. 3252-3258.
  15. Vraneš M., Zec N., Tot A., Papović S., Dožić S., Gadžurić S. Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + propylene carbonate binary mixtures // *J. Chem. Thermodyn.* - 2014. - Vol. 68. - P. 98-108.
  16. Justice J. C. Conductance of Electrolyte Solutions. N -Y .L. 1983 - Vol. 5. ch. 3 - P. 233-237.
  17. Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. - Relaxation terms // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1978. - Vol. 74. No. 4. - P. 743-766.
  18. Lee W.H., Wheaton R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. - Hydrodynamic terms and complete conductance equation // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1978. - Vol. 74. No. 8. - P. 1456-1482.
  19. Lee W. H., Wheaton R. J. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. 3. Examination of New Model and Analysis of Data for Symmetrical Electrolytes // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* - 1979. - Vol. 75. No. 8. - P.1128-1145.
  20. Villullas H.M., Gonzalez E.R. A General Treatment for the Conductivity of Electrolytes in the Whole Concentration Range in Aqueous and Nonaqueous Solutions // *J. Phys. Chem. B* - 2005. - Vol. 109. - P. 9166-9173.
  21. Chagnes A., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO<sub>4</sub> in  $\gamma$ -butyrolactone: the quasi lattice approach. // *Electrochim. Acta.* - 2001. - Vol. 46. - P.1783 - 1791.
  22. Chagnes A., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in  $\gamma$ -butyrolakton // *J. Pow. Sour.* - 2002. - Vol. 109. - P. 203 - 213.
  23. Kuratani K., Uemura N., Senoh H., Takeshita H.T., Kiyobayashi T. Conductivity, viscosity and density of MClO<sub>4</sub> (M=Li and Na) dissolved in propylene carbonate and  $\gamma$ -butyrolactone at high concentrations // *J. Pow. Sour.* -2013.- Vol. 223. - P. 175-182.
  24. Varela L.M., Carrete J., García M., Gallego L.J., Turmine M., Rilo E., Cabeza O. Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: Corresponding states law for the electric conductivity // *Fluid Phase Equilibr.* - 2010. - Vol. 298. - P. 280-286.
  25. Lukinova E.V., Kalugin O.N., Novikova A. Yu // *Visn. Hark. nac. univ.* - 2005. - No. 648. Ser. Him. Iss. 12 (35) - P. 177-180. [ISSN 2220-637648 (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/>] [in Russian].
  26. Lukinova E.V., Kalugin O.N. // *Visn. Hark. nac. univ.* - 2009. - No. 870. Ser. Him. Iss. 17 (40) - P. 178-184. [ISSN 2220-637870 (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2009/16.pdf>] [in Russian].
  27. Casteel J.F., Amis E.S. Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System // *J. Chem. Eng. Data* - 1972. - Vol. 17. No. 1 - P. 55-59.

28. Ue M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and  $\gamma$ -Butyrolactone // J. Electrochem. Soc. -1994. - Vol. 141. No.12. - P. 3336-3342.
29. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures // J. Solution Chem. - 1980. - Vol. 9. No. 3. - P. 209-219.
30. Liu W., Cheng L., Zhang Yu., Wang H., Yu M. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: Data base and evaluation // J. Mol. Liq. - 2008. - Vol. 140. - P. 68-72.
31. Wang J., Tian Y., Zhao Y., Zhuo K. A volumetric and viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone and N, N – dimethylformamide // Green Chem. - 2003. – Vol. 5. - P. 618-622.
32. Barthel J. Dielectric Properties of Propylene Carbonate and Propylene Carbonate Solutions / J. Barthel, F. Feuerlein // J. Solution Chem. - 1984.- Vol. 13. No. 6. - P. 393-417.
33. Harris K.R., Kanakubo M., Woolf L.A. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Viscosity and Density Relationships in Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data - 2007. - Vol. 52. - P. 2425-2430.
34. Sánchez L.G., Espel J.R., Onink F., Meindersma G.W., de Haan A.B. Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data - 2009. - Vol. 54. - P. 2803-2812.
35. Jacquemin J., Husson P., Padua A. A. H., Majer V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids // Green Chem. - 2006. - Vol. 8. - P. 172-180.
36. Bockris J.O.'M., Reddy A.K.N. Modern Electrochemistry // Plenum, New-York and London second ed. 1998. - Vol. 1, Ionics, (Chapters 3 and 4). - P. 225-600.
37. Kalugin O.N., V'yunik I.N. // Rus. J. Gen. Chem. - 1989. - Vol. 59. No. 7. - P. 1628-1633. [ISSN: 1070-3632 (Print)] [in Russian].
38. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology // Phys. and Theor. Chem., 1983 - Vol. 11. - P.33-144.

*Поступила в редакцію 12 августа 2014 г.*

А.В. Рябчунова, А.А. Кириченко, О.М. Калугін. Електрична провідність розчинів [BMIM][BF<sub>4</sub>] в пропілен карбонаті в широкому інтервалі концентрацій.

Наведено результати кондуктометричного дослідження розчинів тетрафлуоробората 1-бутил-3-метилімідазолію [BMIM][BF<sub>4</sub>] в пропіленкарбонаті (ПК) в інтервалі концентрацій від  $1 \cdot 10^{-3}$  до 0.5 моль/дм<sup>3</sup> при температурах 5, 15, 25, 35, 45, 55, 75, 95, 115 °С. За експериментальними кондуктометричними даними в розведній області за допомогою рівняння Лі-Уїтона розраховані значення граничних молярних електричних провідностей (ЕП) та констант іонної асоціації [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК. Встановлено, що вивчений електроліт в ПК характеризується слабкою асоціацією. Проаналізована застосовність квазіґраткової моделі розчинів для опису концентраційної залежності молярної ЕП. Виявлено, що верхня межа застосовності квазіґраткової моделі знижується з ростом температури від 2.2 моль/дм<sup>3</sup> (при 5 °С) до 1.1 моль/дм<sup>3</sup> (при 115 °С). Встановлено, що концентраційна залежність питомої ЕП в широкому інтервалі добре описується емпіричним рівнянням Кастіла-Аміса. Знайдені з його допомогою значення максимальної питомої ЕП [BMIM][BF<sub>4</sub>] в ПК можуть бути із задовільною точністю прогнозовані в рамках квазіґраткової моделі розчинів за значеннями граничної молярної ЕП.

**Ключові слова:** пропіленкарбонат, 1-бутил-3-метилімідазолія тетрафлуороборат, електропровідність, асоціація, іонна рідина, квазіґраткова модель.

A.V. Riabchunova, A.A. Kyrychenko, O.N. Kalugin. Electroconductivity of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate solutions in propylene carbonate in a wide concentration range.

The results of conductometric investigation of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF<sub>4</sub>] in propylene carbonate (PC) over the concentration range from  $1 \cdot 10^{-3}$  till 2.5 mol/dm<sup>3</sup> at 5, 15, 25, 35, 45, 55, 75, 95, 115 °C are presented. By using Lee-Wheaton equation the limiting molar electrical conductivities (EC) and ion association constants for [BMIM][BF<sub>4</sub>] in PC have been determined from experimental conductivity data in diluted concentration range. It was established that studied electrolyte in PC is characterized by a weak association. The applicability of pseudolattice model of solution for the description of the concentration dependence of the molar

EC has been analyzed. It was found that the upper limit of pseudolattice model applicability decreases with temperature increase from 2.2 mol/dm<sup>3</sup> (at 5 °C) to 1.1 mol/dm<sup>3</sup> (115 °C). It was established that the concentration dependence of the specific EC in a wide range is well-described by the empirical Casteel-Amis equation. The values of maximal specific EC founded with its help for [BMIM][BF<sub>4</sub>] in PC can be predicted with reasonable accuracy within pseudolattice model of solutions using limiting molar EC values.

**Key words:** propylene carbonate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, conductance, association, ionic liquid, pseudolattice model.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 544.352:544.142.4:544.353-128

## ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА СРЕДЫ НА ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ИОННОЙ ПАРЕ [Bmim][PF<sub>6</sub>]

Я.И. Филатов, Б.А. Мареха, О.Н. Калугин

Выполнено детальное квантово-химическое исследование ионных пар гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия [Bmim][PF<sub>6</sub>] в вакууме и в диэлектрической среде ионной жидкости. В рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» идентифицировано образование слабых водородных связей между атомами фтора PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и атомами водорода [Bmim<sup>+</sup>].

Установлено, что в образовании слабых водородных связей H...F принимает участие наиболее положительно заряженный атом водорода имидазольного кольца, а также атомы водорода алкильных заместителей. Переход ионных пар [Bmim][PF<sub>6</sub>] из вакуума в диэлектрическую среду ионной жидкости сопровождается образованием бифуркатных H-связей с участием наиболее положительно заряженного атома водорода имидазольного кольца.

**Ключевые слова:** гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, водородная связь, критическая точка связи.

### Введение

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой низкотемпературные расплавы солей, состоящих, как правило, из многоатомных несимметричных катионов и многоатомных анионов. Благодаря набору уникальных свойств, таких как широкий температурный интервал существования жидкого состояния, высокая химическая и электрохимическая стабильность, низкая летучесть, ИЖ в последнее десятилетие находят широкое применение в органическом синтезе, электрохимии, катализе и других областях [1-6]. Однако, несмотря на почти экспоненциальный рост публикаций, посвященных применению ИЖ, фундаментальной проблемой современной физической химии остается прогноз свойств ИЖ как функции их состава [7].

В настоящее время в литературе отсутствует единая согласованная модель ИЖ, позволяющая на основании строения катиона и аниона их составляющей, прогнозировать строение и свойства конденсированной фазы. Подобная ситуация объясняется с одной стороны, многообразием комбинаций катионов и анионов, составляющих ИЖ, а с другой – сложностью трактовки совокупности всех взаимодействий между частицами ИЖ на микроскопическом уровне. Очевидным фактом является и то, что всеобщую роль в формировании структуры и микродинамики ИЖ играют кулоновские системы [8,9]. Предполагается также, что существенный вклад в формирование микроструктуры вносят водородные связи между катионом и анионом ИЖ, причем количество и сила этих H-связей существенно зависит от природы аниона [10-12].

К числу ИЖ, которые наиболее часто используются для решения электрохимических задач, относятся целый класс соединений на основе 1-алкил-3-метилимидазолия [Rmim][X], где R – углеводородный радикал, чаще всего бутил, X – электрохимический устойчивый анион (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup> и др.) [13-15]. С учетом того, что для анионов образование сильных водородных связей с атомами водорода катиона [Rmim<sup>+</sup>] исключается, а современные экспериментальные методы не позволяют однозначно трактовать слабые H-связи в конденсированной фазе, актуальной является задача исследования H-связей образованных катионом и анионом ИЖ методами квантовой химии [16-20].

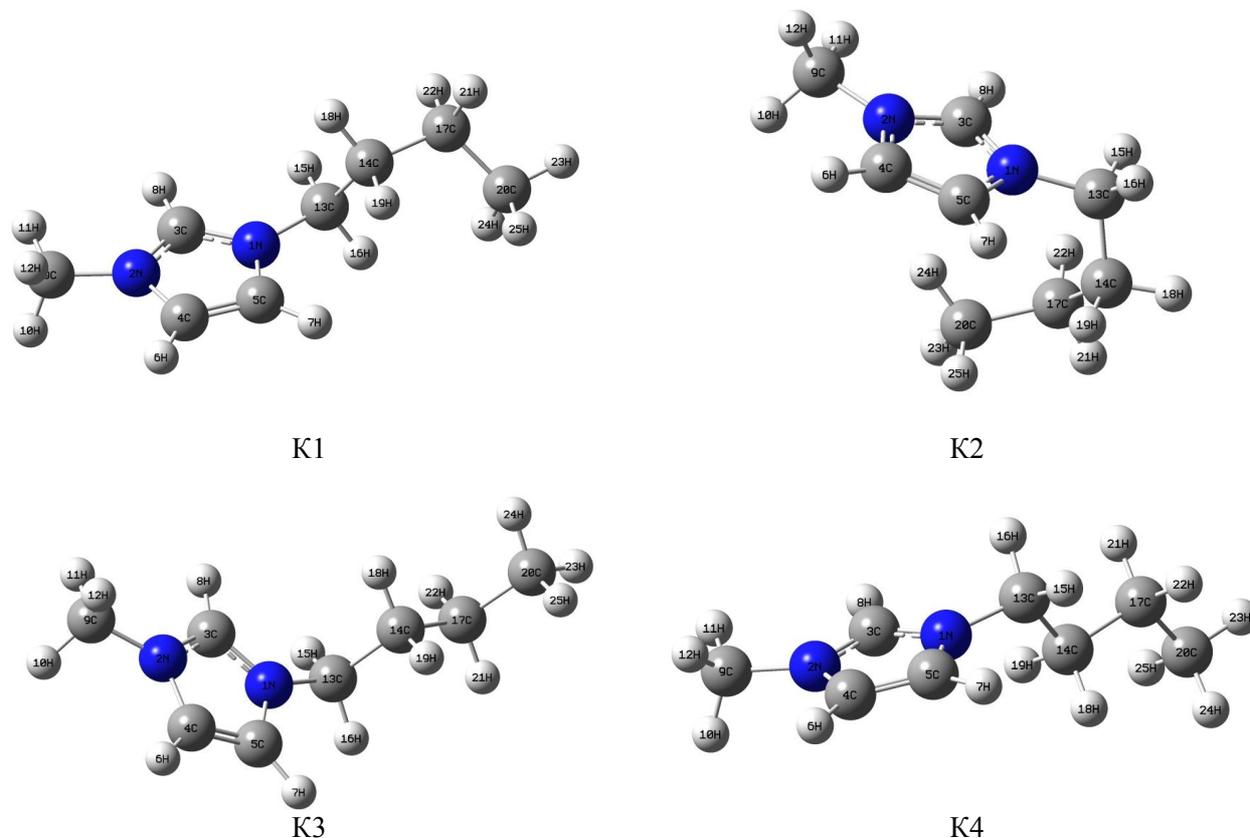
Целью настоящей работы было детальное исследование слабых водородных связей, образуемых катионом и анионом в ионной паре гексафторфосфата 1-бутил-3 метилимидазолия методами квантовой химии с учетом эффектов среды в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» [21,22].

### Методика расчетов

Алгоритм исследования заключался в следующем.

На первом этапе была выполнена оптимизация геометрии катиона [Bmim<sup>+</sup>] в вакууме из различных начальных приближений на уровне B3LYP/6-31G и M06-2X/aug-cc-PVDZ. Было найде-

но четыре устойчивых конформации (Рисунок 1), независимые от уровня квантово-химических расчетов.



**Рисунок 1.** Наиболее энергетически выгодные конформации катиона [Bmim<sup>+</sup>] в вакууме по результатам квантово-химических расчетов на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ.

Далее с использованием полученных конформаций катиона, были сконструированы несколько начальных достаточно отличающихся друг от друга конфигураций ионных пар и выполнена оптимизация их геометрии в вакууме на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ. Для последующего анализа топологии распределения электронной плотности были отобраны три энергетически выгодные конфигурации ионных пар.

Для изучения влияния эффектов среды, две наиболее энергетически выгодные ИП [Bmim][PF<sub>6</sub>] были заново оптимизированы в рамках модели SCRF – PCM с диэлектрической проницаемостью, равной 11.4 для жидкого [Bmim][PF<sub>6</sub>] [23]. Как и в предыдущем случае, для полученных оптимальных конфигураций был выполнен анализ топологии электронной плотности в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах».

Оптимизация катиона [Bmim<sup>+</sup>] и [Bmim][PF<sub>6</sub>] была выполнена с использованием программного комплекта Gaussian 09 [24]. Проверку истинности энергетических минимумов соответствующих частиц проводили по отсутствию мнимых частот в рассчитанных колебательных спектрах.

Для детального исследования слабых водородных связей, образованных катионом и анионом в ИП [Bmim][PF<sub>6</sub>], в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» были идентифицированы критические точки связи (КТС) (3,-1) между атомами фтора PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и атомами водорода имидазольного кольца и углеводородных радикалов [Bmim<sup>+</sup>].

Согласно [25], слабое взаимодействие между атомом водорода (H) и атомом (B) при наличии КТС (3,-1) может быть классифицировано как слабая водородная связь при выполнении следующих условий:

- 1) значение электронной плотности  $\rho$  в КТС H...B лежит в интервале 0.002 – 0.034 а.е.;
- 2) значение лапласиана электронной плотности  $\Delta\rho$  лежит в интервале 0.024 – 0.139 а.е.;

3) увеличение положительного заряда ( $\Delta q$ ) на атоме водорода, вовлеченного в Н-связь Н $\cdots$ В. Вышеперечисленные характеристики были исследованы в настоящей работе для количественного описания идентифицированных Н-связей в ИП [Bmim][PF<sub>6</sub>].

Анализ топологии распределения электронной плотности в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах» был произведен с помощью программного пакета AIMALL [26].

### Результаты и их обсуждение

Катион [Bmim<sup>+</sup>]. Наиболее значимые геометрические характеристики оптимизированных конформаций [Bmim<sup>+</sup>] на уровне B3LYP/6-31G и M06-2X/aug-cc-PVDZ приведены в таблице 1. К числу наиболее значимых геометрических параметров полученных конформаций нами были отнесены следующие:

1) двугранные углы, образованные атомами 1N, 13C, 14C, 17C, а также 3C, 2N, 9C, 10N (рисунок 1);

2) расстояние от близлежащего к бутильному заместителю атома азота (1N) до атома углерода (20C) метильной группы этого заместителя;

3) расположение бутильного заместителя относительно имидазольного кольца [Bmim<sup>+</sup>] (при условии что метильный заместитель на рисунке расположен слева, а бутильный справа).

Значение энергии ( $\Delta E$ ) конформеров K1, K2 и K4 вычисляли по отношению к самому энергетически устойчивому (K3). Как видно из таблицы 1, уровень квантово-химических расчетов мало влияет на геометрию устойчивых конформеров. Фактически, все различия в геометрии определяются подвижностью звеньев бутильного заместителя. Обращает на себя внимание тот факт, что для изолированного катиона наибольшей энергетической устойчивостью обладает конформер с наибольшей удалённостью CH<sub>3</sub> группы бутильного заместителя от имидазольного кольца.

**Таблица 1.** Характеристики наиболее оптимальных конформаций катиона [Bmim<sup>+</sup>] по результатам квантово-химических расчетов в вакууме на уровне B3LYP/6-31G (верхние строки) и M06-2X/aug-cc-PVDZ (нижние строки)

Конформация [Bmim <sup>+</sup> ]	K1	K2	K3	K4
P(1N,13C,14C,17C), °	178.85 144.08	69.94 59.36	-179.4 -175.1	179.44 171.99
P(3C,2N,9C,10N), °	118.67 109.05	131.56 119.24	126.49 129.72	112.81 104.24
<i>l</i> (1N $\cdots$ 20C), Å	4.53074 4.43662	3.31295 3.18565	5.07678 5.03465	5.07669 5.0482
Расположение относительно кольца	Над кольцом	Под кольцом	Над кольцом	Под кольцом
$\Delta E$ , кДж/моль	13.5 8.4	54.9 43.5	0 0	7.4 6.35

Ионная пара [Bmim][PF<sub>6</sub>]. В ходе оптимизации геометрии ИП [Bmim][PF<sub>6</sub>] в вакууме, было найдено 3 энергетически устойчивых конфигурации (рис. 2). При этом исходные конфигурации ионных пар с конформации катиона K3 и K4 сошлись к одной оптимальной конфигурации ионной пары ИП3.

Полученные конфигурации имеют несущественные геометрические различия, которые характеризуются разным смещением аниона PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, находящегося над плоскостью имидазольного кольца, в сторону того или иного алкильного заместителя. Для количественного описания различия в геометрии ИП, были выбраны следующие параметры:

1) расстояния от атома углерода, находящегося в вершине имидазольного кольца 3C, до центрального атома аниона 26P;

2) угол, образованный между атомами 3C, 8N и 26P;

3) расстояния от атома фосфора аниона до атомов углерода метильного заместителя (9C) и  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> группы (13C) бутильного заместителя (таблица 2).

Как видно из анализа рис. 2 и таблицы 2, наиболее устойчивые конфигурации ионной пары (ИПВ1, ИПВ2) соответствуют локализации аниона над центром имидазольного кольца катиона с легким изгибом бутильного заместителя в сторону аниона.

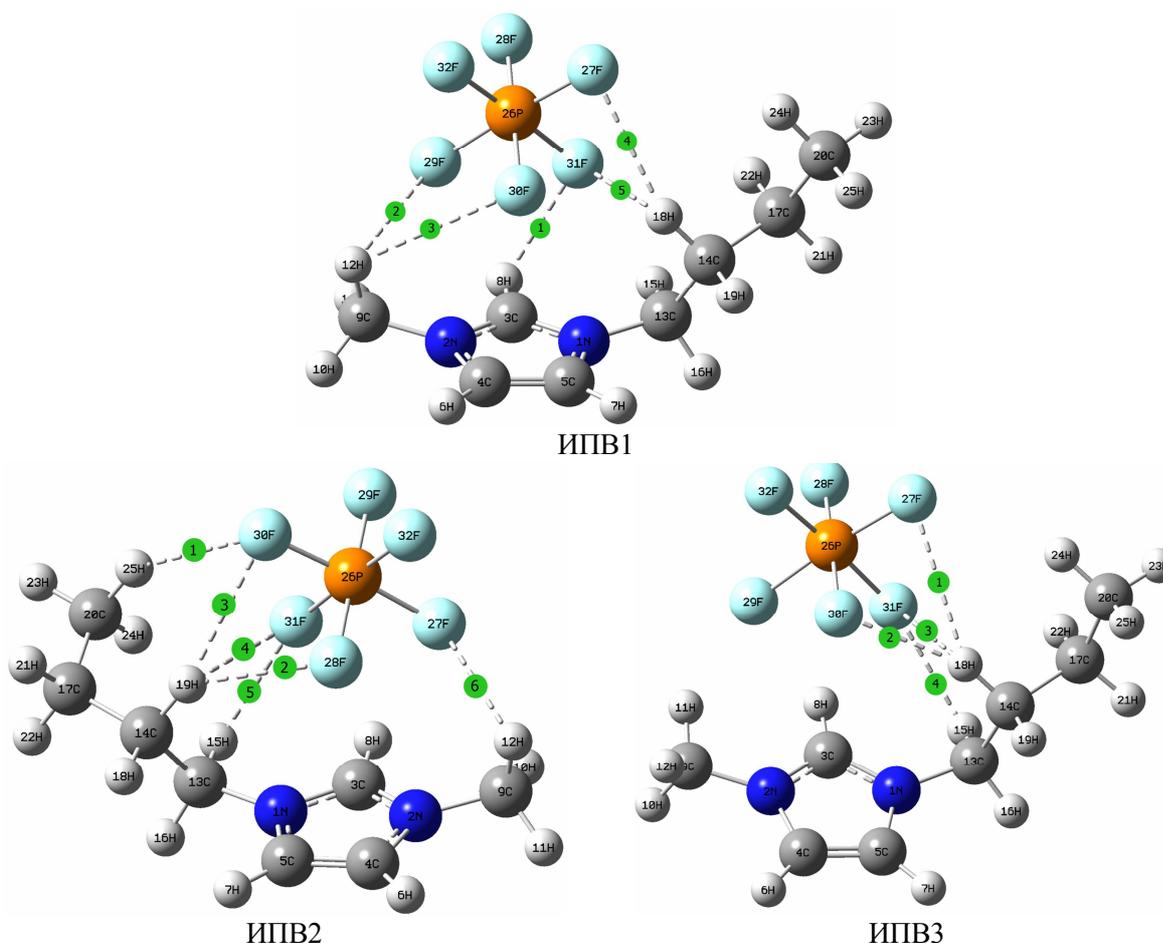
Оптимизация ионных пар в среде ионной жидкости с диэлектрической проницаемостью, равной 11.4, в рамках модели SCRF – PCM (рис. 3, таблица 3) приводит к «растяжению» ионной пары, что сопровождается удлинением примерно на 0.1-0.15 Å расстояний между атомом фосфора аниона и выбранными ранее атомами углерода катиона (3С, 9С, 13С). Одновременно с этим угол P(3СН26Р) приближается к прямому.

**Таблица 2.** Характеристики наиболее оптимальных конфигураций ИП [Bmim][PF<sub>6</sub>] по результатам квантово-химических расчетов в вакууме на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ.

Обозначение ионной пары	<i>l</i> (3С...26Р), Å	Р(3СН26Р), °	<i>l</i> (9С...26Р), Å	<i>l</i> (13С...26Р), Å	Δ <i>E</i> , кДж/моль
ИПВ1	3.38826	95.7	4.10375	4.16160	0
ИПВ2	3.38446	96.94	4.13236	4.16714	4.75
ИПВ3	3.60407	130.06	4.97461	3.23597	45.5

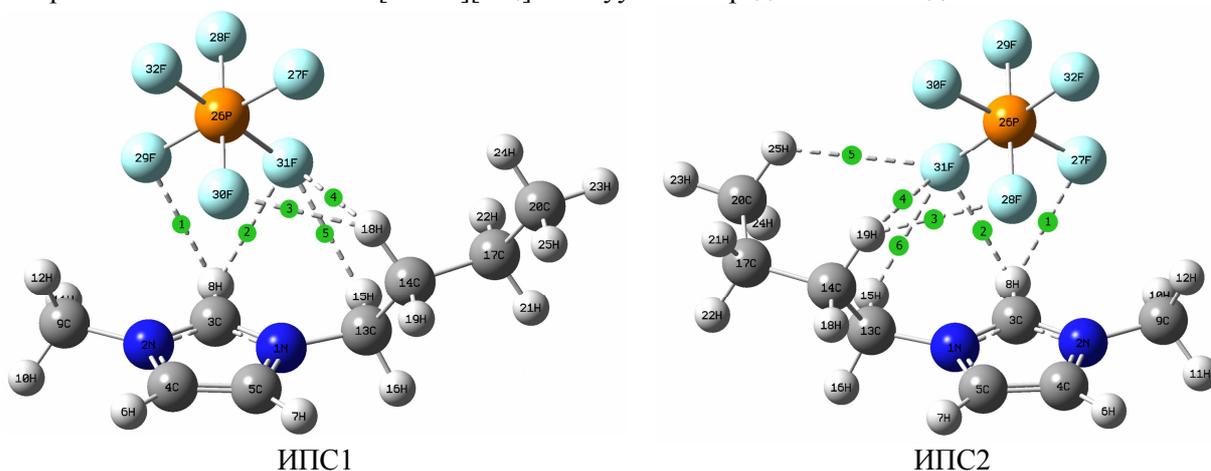
**Таблица 3.** Характеристики наиболее оптимальных конфигураций ИП [Bmim][PF<sub>6</sub>] по результатам квантово-химических расчетов в среде ионной жидкости на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ в рамках модели SCRF – PCM.

Обозначение ионной пары	<i>l</i> (3С...26Р), Å	Р(3СН26Р), °	<i>l</i> (9С...26Р), Å	<i>l</i> (13С...26Р), Å
ИПС1	3.49179	90.92	4.30701	4.27847
ИПС2	3.48981	90.84	4.31196	4.26899



**Рисунок 2.** Наиболее энергетически выгодные конфигурации ИП [Bmim][PF<sub>6</sub>] в вакууме по результатам квантово-химических расчетов на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ.

Полученные ИП были проанализированы на наличие слабых водородных связей F...H в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах», как это описано выше. Полученные результаты, представлены в таблице 4, где нумерации критических точек связи (КТС) проводилась согласно изменению заряда ( $\Delta q$ ) на атоме водорода, вовлеченного в образование водородной связи. При образовании нескольких водородных связей с одного атома водорода, меньший номер получала та связь, атом фтора который имеет меньшую нумерацию. Детальное сопоставление соответствующих количественных характеристик позволяет идентифицировать ряд значимых различий в образовании H-связей в ИП [Bmim][PF<sub>6</sub>] в вакууме и в среде ионной жидкости.



**Рисунок 3.** Наиболее энергетически выгодные конфигурации ИП [Bmim][PF<sub>6</sub>] в среде ионной жидкости по результатам квантово-химических расчетов на уровне M06-2X/aug-cc-PVDZ в рамках модели SCRF – РСМ.

**Таблица 4.** Количественные характеристики слабых водородных связей между атомами фтора PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и атомами водорода имидазольного кольца и углеводородных радикалов [Bmim]<sup>+</sup>, полученные в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах». Курсивом указаны значение лапласиана электронной плотности  $\Delta\rho$  меньше 0.024 а.е.

ИПВ1						
	КТС1	КТС2	КТС3	КТС4	КТС5	КТС6
$\rho$ , а.е.	0.011823	0.003846	0.011302	0.005678	0.006125	
$\Delta\rho$ , а.е.	<i>0.008670</i>	0.023937	<i>0.016382</i>	<i>0.004856</i>	<i>0.004418</i>	
$\Delta q$	0.087306	0.067824	0.067824	0.05317	0.05317	
$l(\text{H}\cdots\text{F})$ , Å	2.29277	2.55762	2.57854	2.64084	2.44600	
ИПВ2						
$\rho$ , а.е.	0.012308	0.008328	0.003982	0.003912	0.007350	0.006492
$\Delta\rho$ , а.е.	0.079642	0.059858	<i>0.003982</i>	<i>0.003912</i>	0.056432	0.050470
$\Delta q$	0.092554	0.073187	0.073187	0.073187	0.033579	<i>0.021563</i>
$l(\text{H}\cdots\text{F})$ , Å	2.72316	2.40954	2.65148	2.50146	2.35874	2.57995
ИПВ3						
$\rho$ , а.е.	0.008349	0.013474	0.004516	0.003677		
$\Delta\rho$ , а.е.	<i>0.013133</i>	0.089445	<i>0.017503</i>	<i>0.000965</i>		
$\Delta q$	0.015138	0.015138	0.015138	0.007354		
$l(\text{H}\cdots\text{F})$ , Å	2.63293	2.33451	2.59942	2.45039		
ИПС1						
$\rho$ , а.е.	0.013630	0.011114	0.004701	0.003707	0.004315	
$\Delta\rho$ , а.е.	0.089311	0.077018	0.038612	0.031212	0.035976	
$\Delta q$	0.147023	0.147023	0.006674	0.068902	0.068902	
$l(\text{H}\cdots\text{F})$ , Å	2.45690	2.56117	2.56993	2.51095	2.45491	
ИПС2						
$\rho$ , а.е.	0.014113	0.018383	0.005307	0.003674	0.004016	0.002572
$\Delta\rho$ , а.е.	0.090471	0.107591	0.042778	0.031029	0.033904	<i>0.014728</i>
$\Delta q$	0.143065	0.143065	0.019488	0.056401	0.056401	0.038464
$l(\text{H}\cdots\text{F})$ , Å	2.56907	2.44401	2.54606	2.51894	2.47240	2.83542

1. Общим для всех ионных пар является образование Н-связей не только с наиболее положительно заряженным атомом водорода имидазольного кольца (8Н), но и атомами водорода алкильных заместителей. При этом в такие взаимодействия могут быть вовлечены практически все CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> группы бутильного заместителя, кроме γ-CH<sub>2</sub> группы. Следует ожидать, однако, что в реальной жидкой фазе при конечной температуре эта группа также может быть вовлечена в образование водородных связей за счет тепловых конформаций бутильного заместителя.

2. В вакууме в наиболее энергетически выгодных ионных парах (ИПВ1, ИПВ2) анион образует Н-связи с атомами водорода как метильного, так и бутильного заместителей, тогда как в конденсированной фазе (ИПС1, ИПС2) в образовании водородных связей участвует лишь бутильный заместитель.

3. Наиболее значимым различием между вакуумом и средой с конечной диэлектрической проницаемостью является образование в последней бифуркатной Н-связи с участием наиболее положительно заряженного атома водорода имидазольного кольца (8Н), что сопровождается наиболее значительным увеличением положительного заряда на этом атоме по сравнению со всеми остальными критическими точками связи.

На основании проведенного квантово-химического исследования можно сделать вывод о том, что образование слабых водородных связей атомами фтора PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и атомами водорода имидазольного кольца и углеводородных радикалов [Bmim<sup>+</sup>] играет важную роль в формировании микроскопической ионной жидкости [Bmim][PF<sub>6</sub>].

### Литература

1. Hallett, J. P.; Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. Chem. Rev. 2011, 111, 3508-3576.
2. Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K. I.; Kuwabata, S., New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. Adv. Mater. 2010, 22, 1196-1221.
3. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D., Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications. Appl. Catal., A 2010, 373, 1-56.
4. Giernoth, R., Task-Specific Ionic Liquids. Angew. Chem., Int. Ed. 2010, 49, 2834-2839.
5. Patel, D. D.; Lee, J.-M., Applications of Ionic Liquids. Chem. Rec. 2012, 12, 329-355.
6. Endres, F.; Zein El Abedin, S., Air and Water Stable Ionic Liquids in Physical Chemistry. Phys. Chem. Chem. Phys. 2006, 8, 2101-2116.
7. Wasserscheid, P.; Schröer, W., Towards a better fundamental understanding of ionic liquids. J. Mol. Liq. 2014, 192, 1-2.
8. Angenendt, K.; Johansson, P., Ionic liquid structures from large density functional theory calculations using mindless configurations. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 20577-20582.
9. Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M., How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 19593-19600.
10. Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T., Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994, 3405-3413.
11. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178.
12. Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J., Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 4341-4349.
13. Rizzuto, A. M.; Pennington, R. L.; Sienerth, K. D., Study of the BMIM-PF<sub>6</sub>: acetonitrile binary mixture as a solvent for electrochemical studies involving CO<sub>2</sub>. Electrochim. Acta 2011, 56, 5003-5009.
14. Trivedi, S.; Sarkar, A.; Pandey, S., Solvatochromic absorbance probe behavior within 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + propylene carbonate: preferential solvation or solvent-solvent interaction? Chem. Eng. J. 2009, 147, 36-42.
15. Chagnes, A.; Diaw, M.; Carré, B.; Willmann, P.; Lemordant, D., Imidazolium-Organic Solvent Mixtures as Electrolytes for Lithium Batteries. J. Power Sources 2005, 145, 82-88.

16. Ziyaei Halimehjani, A. , Shakourian-Fard, M., Farvardin, M.V., Raeesi, M., Hashemi, M.M., Behzadi, H. Design and synthesis of new family of ionic liquids based on 2-iminium-1,3-dithiolanes: A combined theoretical and experimental effort. *J. Mol. Struct.* 2014, 1056-1057, 56-62.
17. Zhang, Q.-G., Wang, N.-N., Wang, S.-L., Yu, Z.-W. Hydrogen bonding behaviors of binary systems containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate and water/methanol. *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 11127-11136.
18. Zheng, Y.-Z., Wang, N.-N., Luo, J.-J., Zhou, Y., Yu, Z.-W. Hydrogen-bonding interactions between [BMIM][BF<sub>4</sub>] and acetonitrile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 18055-18064.
19. Rawat, P., Singh, R.N. Spectral analysis, structural elucidation and evaluation of chemical reactivity of synthesized ethyl-4-[(2-cyano-acetyl)-hydrazonomethyl]-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate through experimental studies and quantum chemical calculations. *J. Mol. Struct.* 2014, 1074, 201-212.
20. Lü, R. , Qu, Z.b, Yu, H., Wang, F., Wang, S. The electronic and topological properties of interactions between 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate/ tetrafluoroborate and thiophene. *J.Mol. Graph. and Model.* 2012, 36, 36-41.
21. Bader, R. F. W., A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.* 1991, 91, 893-928.
22. Bader, R. F. W., Atoms in molecules. *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 9-15.
23. Weingärtner, H., The Static Dielectric Constant of Ionic Liquids. *Z. Phys. Chem.* 2006, 220, 1395-1405.
24. Gaussian 09, Revision B.01. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
25. Grabowski S.J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? *Chem. Rev.* 2011, 111, 2597-2625.
26. AIMALL: <http://aim.tkgristmill.com>

*Поступила в редакцію 14 августа 2014 г.*

Я. І. Філатов, Б. А. Мареха, О. М. Калугін. Вплив ефекту середовища на водневі зв'язки в іонній парі [Bmim][PF<sub>6</sub>].

Виконано детальне квантово-хімічне дослідження іонних пар 1-бутил-3-метилімідазолій гексафторфосфату [Bmim][PF<sub>6</sub>] в вакуумі та в діелектричному середовищі іонної рідини. В рамках теорії Бейдера «Атоми в молекулах» ідентифіковано утворення слабких водневих зв'язків між атомами Флуору PF<sub>6</sub><sup>-</sup> і атомами Гідрогену [Bmim<sup>+</sup>].

Встановлено, що в утворенні слабких водневих зв'язків Н...F приймають участь найбільш позитивно заряджений атом Гідрогену імідазольного кільця, а також атоми Гідрогену алкільних замісників. Перехід іонних пар [Bmim][PF<sub>6</sub>] із вакууму в діелектричне середовище іонної рідини супроводжується утворенням біфуркатних Н-зв'язків за участі найбільш позитивно зарядженого атому Гідрогену імідазольного кільця.

**Ключові слова:** 1-бутил-3-метилімідазолій гексафторфосфат, водневий зв'язок, критична точка зв'язку.

Ya. I. Filatov, B. A. Marekha, O. N. Kalugin. Influence of a medium effect on the hydrogen bonds in the ion pair [Bmim][PF<sub>6</sub>].

The detailed quantum chemical investigation of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [Bmim][PF<sub>6</sub>] ion pairs in vacuum and the dielectric medium of the ionic liquid has been performed. In the framework of the Bader's theory "Atoms in molecules" the formation of the weak hydrogen bonds between Fluorine atom of PF<sub>6</sub><sup>-</sup> and Hydrogen atoms of [Bmim<sup>+</sup>] has been identified.

It was established that the most positive Hydrogen atom of imidazolium ring as well as Hydrogen atoms of the alkyl radicals take part in the formation of the weak hydrogen bonds H...F. A transfer of ion pairs [Bmim][PF<sub>6</sub>] from vacuum into the dielectric medium of the ionic liquid is followed by the formation of bifurcate H-bonds with participation of the most positive Hydrogen atom of the imidazolium ring.

**Key words:** 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, hydrogen bond, bond critical point.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 547.853.1 + 544.139

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ  
ДИБЕНЗО[b,i]-1,4,8,11-ТЕТРААЗА[14]АННУЛЕНА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ  
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НИКЕЛЕВОГО (II) КОМПЛЕКСА  
5,7,12,14-ТЕТРАМЕТИЛ-6,13-ДИБЕНЗОИЛДИБЕНЗО[b,i]-  
1,4,8,11-ТЕТРААЗА[14]АННУЛЕНА**

**В.Д. Орлов<sup>1</sup>, В.Г. Удовицкий<sup>2</sup>, О.В. Шишкин<sup>3</sup>, Н.Н. Колос<sup>1</sup>**

Синтезирован никелевый комплекс 5,7,12,14-тетраметил-6,13-добензоилдобензо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулена, проанализированы особенности его пространственного строения с использованием рентгеноструктурного анализа.

**Ключевые слова:** органические полупроводники, никелевый комплекс 5,7,12,14-тетраметил-6,13-добензоилдобензо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулена, рентгеноструктурный анализ.

Органические полупроводники, обладающие макроциклическим строением молекул, в настоящее время находят все более широкое применение в технике, в частности, при создании различных устройств молекулярной электроники – полевых транзисторов, носителей информации, химических сенсоров и пр.[1-4].

Исследование газовых сенсоров на основе дибензо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулена и его комплексов с металлами выявило их высокую чувствительность к токсичным газам акцепторной природы (Cl<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>) [3-5]. Эти вещества вследствие наличия прочного макроциклического каркаса обладают высокой химической и термической стабильностью, хорошо возгоняются и напыляются в вакууме, что дает возможность получать их тонкие пленки по современной и воспроизводимой технологии. Их сенсорные свойства, прежде всего, зависят от степени планарности молекул макроцикла, которая, в свою очередь, определяется такими факторами как координационное число и ковалентный радиус металла, размер, характер и расположение заместителей в макроциклическом лиганде.

Оптимальным для целей сенсорики является планарное строение комплекса, так как при этом достигается максимальная стабилизация всей π-электронной системы молекулы. По мере отклонения от копланарности эта система дестабилизируется [6], возрастает автономность отдельных фрагментов молекулы, и, как следствие, вероятность электрофильного замещения в бензольных ядрах при контакте макроциклического комплекса с вышеуказанными газами, что, в свою очередь, обуславливает необратимость процессов хемосорбции. А это приводит к деградации характеристик сенсоров. В то же время, незначительные нарушения планарности макромолекулы в сочетании со специфическими свойствами иона металла или заместителей в лиганде, могут оказать влияние на селективность сорбции тех или иных газов, что повышает перспективность таких комплексов.

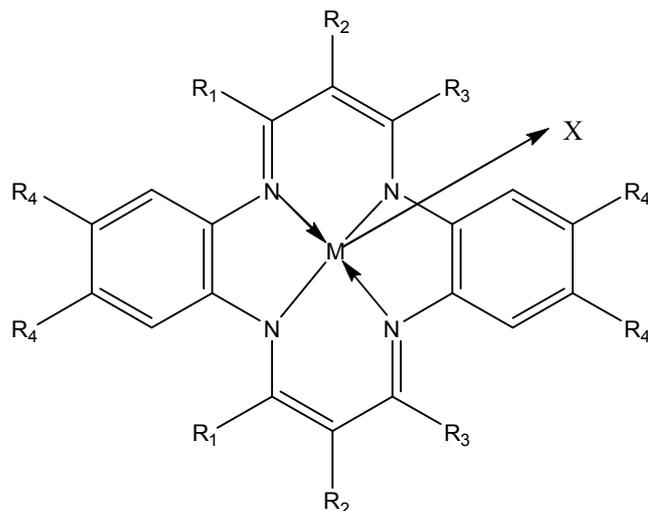
Следует также иметь в виду, что обсуждаемые комплексы представляют интерес и как катализаторы, сорбенты, пигменты, ингибиторы коррозии, биологически-активные соединения и пр.. В этих случаях частичное нарушение планарности общей π-электронной системы, обусловленное введением специфических заместителей, допустимо и может оказаться полезным для проявления этих свойств. Довольно подробно свойства и обусловленные ими различные применения веществ и материалов на основе дибензотетрааза[14]аннулена освещены в недавно опубликованном обзоре [7] и цитированных в нем публикациях.

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина. 61077, Харьков, пл. Свободы, 4.

<sup>2</sup> Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины. 61077, Харьков, пл. Свободы, 6.

<sup>3</sup> Научно-технологический центр «Институт «Монокристаллов» НАН Украины. 61001, г. Харьков, пр. Ленина, 60

Примером соединения из ряда тетраазааннуленов, имеющего плоское строение, является его никелевый комплекс **I**, в котором максимальное отклонение атомов от средней плоскости не превышает 0,04 Å [8].



$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$  (**I**);  $R_1 = R_3 = CH_3$ ,  $R_2 = R_4 = H$  (**II-VII**);  $R_1 = R_3 = H$ ,  $R_2 = R_4 = CH_3$  (**VIII**);  
 $R_1 = R_3 = CH_3$ ,  $R_2 = C_6H_4-CH_3-n$ ,  $R_4 = H$  (**IX**);  $R_1 = R_4 = H$ ,  $R_2 = COCH_3$ ,  $R_3 = CH_3$  (**X**);  
 $R_1 = R_4 = H$ ,  $R_2 = OCOC_2H_5$ ,  $R_3 = CH_3$  (**XI**);  $R_1 = R_3 = CH_3$ ,  $R_2 = COC_6H_5$ ,  $R_4 = H$  (**XII**);  
 $M = Ni$  (**I, II, VIII-X, XII**),  $Co$  (**III, VI, XI**),  $Fe$  (**IV, VII**),  $Mn$  (**V**);  
 $X =$  отсутствует (**I-V, VIII-X, XII**),  $C \equiv N$  (**VI**),  $C_6H_5$  (**VII**),  $NO$  (**XI**).

Увеличение ковалентного радиуса иона двухвалентного металла (**M**) приводит к его выходу из плоскости атомов азота и к существенному разуплощению лиганда. Так, в ряду соединений **II-V** наиболее планарным остается никелевый комплекс **II** [4], а увеличение размеров атома металла при переходе от  $Co$  к  $Mn$  (соединения **III-V**) приводит к увеличению эндоциклических торсионных углов в макроциклическом лиганде на величину до  $14^\circ$ .

Важную роль играет координационное число металла. Сравнение комплексов  $Co$  и  $Fe$  с координационными числами 4 и 5 (соединения **III** и **VI**, **IV** и **VII** соответственно) показало, что дополнительная координация металла приводит к уменьшению его отклонения от плоскости атомов азота с 0,23 Å до 0,20 Å для комплексов  $Co$  и с 0,60 Å до 0,23 Å для комплексов  $Fe$ . Можно ожидать, что для комплексов  $Ni$ , имеющего меньший ковалентный радиус, дополнительная координация не окажет существенного влияния на геометрию макромолекулы.

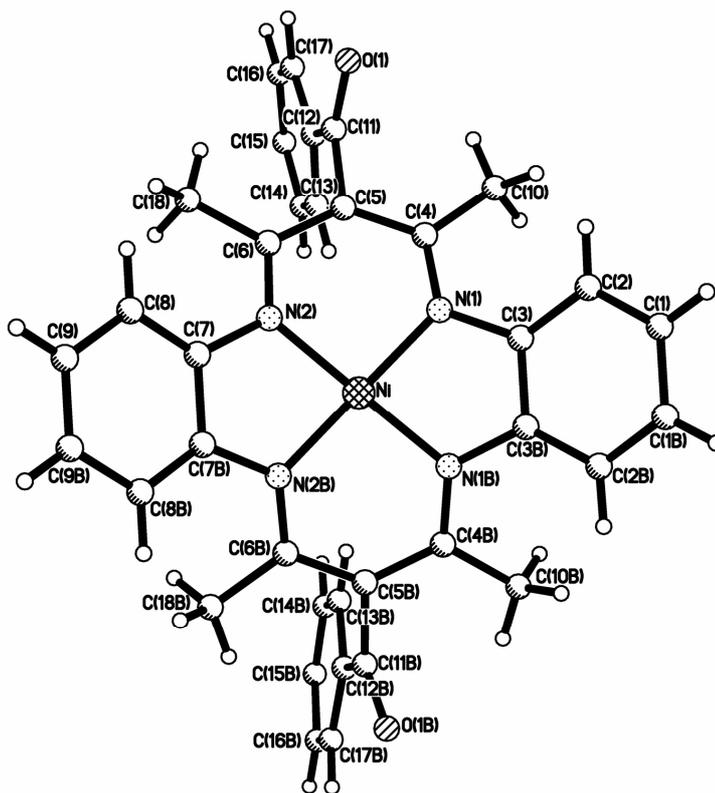
Сильное влияние на конформацию макроциклического лиганда оказывает наличие заместителей в аминоазопреновом фрагменте. Незамещенный комплекс **I**, как уже указывалось выше, имеет плоское строение. Введение метильных групп в положения 1, 4, 8 и 11 макроцикла (соединения **II-V**) приводит к тому, что лиганд принимает кресловидную конформацию [9] вследствие отталкивания между атомами водорода заместителей и бензольных ядер. Двугранные углы, образуемые координационной плоскостью атома металла с метильными группами, колеблются в интервале  $30-50^\circ$ , а с плоскостями ароматических ядер  $21-24^\circ$ . При этом отклонения двух фениленовых колец от плоскости атомов азота примерно одинаково. Аналогичное плоское строение имеет и соединение **VIII** [10], в котором отсутствуют неблагоприятные невалентные взаимодействия между метильными группами и бензольными ядрами.

Введение третьего объемного  $R_2$  заместителя, такого как *n*-толильный радикал в аминоазопреновый фрагмент (комплекс **IX**) на структуре макроцикла отражается незначительно; вероятно, из-за того, что метильные группы уже выведены из плоскости  $\pi$ -системы.

Асимметричное расположение заместителей в соединении **X** [7] приводит к искажению кресловидной конформации лиганда. Неблагоприятные невалентные взаимодействия между метильными группами и одним из ароматических колец приводят к существенно большему отклонению последнего от координационной плоскости атома никеля по сравнению с другим

фениленовым фрагментом (соответствующие углы  $25^\circ$  и  $12^\circ$ ). Аналогичная картина наблюдается и в комплексе Co (**XI**) с координационным числом металла 5 [11].

Нами проведено рентгеноструктурное исследование никелевого(II) комплекса 5,7,12,14-тетраметил-6,13-дibenзоилдibenzo[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулена (**XII**). В кристалле (рис. 1, табл. 1-3) эта молекула находится в частном положении симметрии, проходящей через атом никеля и середины связей C<sub>1</sub>-C<sub>1a</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>3a</sub>, C<sub>7</sub>-C<sub>7a</sub> и C<sub>9</sub>-C<sub>9a</sub>. Атом N<sub>1</sub> имеет плоско-квадратную координацию. Отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости Ni, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>1a</sub>, N<sub>2a</sub> не превышает 0,01 Å. Шестичленные хелатные циклы имеют конформацию неравномерно уплощенной ванны. Отклонения атомов Ni и C<sub>5</sub> от среднеквадратичной плоскости N<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> и N<sub>2</sub> составляют 0,48(1) и 0,09(1) Å соответственно. Пятичленные хелатные циклы имеют конформацию «конверт». Отклонение атома Ni от плоскостей остальных атомов обоих циклов составляют -0,63(1) и 0,58(1) Å соответственно. В целом макроциклический лиганд имеет кресловидную форму, характерную для тетраметилзамещенных производных тетраазааннулена [7]. Сопряженная система лиганда неплоская (см. табл. 2), что обусловлено, по-видимому, укороченными внутримолекулярными контактами H<sub>8a</sub>...H<sub>18</sub> 2,26(1) Å (тогда как сумма ван-дер-ваальсовых радиусов составляет 2,32 Å), H<sub>8a</sub>...C<sub>18</sub> 2,60(1) Å (2,87 Å), C<sub>8</sub>...C<sub>18</sub> 3,04(1) Å (3,42 Å), C<sub>8</sub>...H<sub>18</sub> 2,53(1) Å, H<sub>2a</sub>...C<sub>10</sub> 2,61(1) Å, C<sub>2</sub>...H<sub>10a</sub> 2,68(1) Å, C<sub>2</sub>...C<sub>10</sub> 3,07(1) Å и H<sub>2a</sub>...C<sub>4</sub> 2,82(1) Å. Однако длины связей в сопряженной системе в значительной степени выравнены (см. табл. 1), что свидетельствует о сильной делокализации π-электронной системы, характерной для комплексов металлов с тетраазааннуленовыми лигандами [7].



**Рисунок 1.** Строение комплекса XII по данным рентгеноструктурного исследования. Молекула кристаллизационного растворителя на рисунке не приведена. Атомы N<sub>1B</sub>, N<sub>2B</sub>, O<sub>2B</sub>, C<sub>1B</sub>...C<sub>18B</sub> – симметрические эквиваленты соответствующих атомов N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C...C<sub>18</sub> (операция симметрии: x, 1.5-y, z).

Обращает на себя внимание некопланарность орто-фенилендиаминовых фрагментов N<sub>1</sub>, N<sub>1a</sub>, C<sub>1</sub>...C<sub>3</sub>, C<sub>1a</sub>...C<sub>3a</sub> и N<sub>2</sub>, N<sub>2a</sub>, C<sub>7</sub>...C<sub>9</sub>, C<sub>7a</sub>...C<sub>9a</sub>. Отклонение симметрично связанных пар атомов азота от плоскостей ароматических колец составляет -0,25(1) и -0,17(1) Å, соответственно.

Бензоильная группа при атоме  $C_5$  повернута практически перпендикулярно относительно плоскости  $C_4, C_5, C_6$  [торсионные углы  $C_4-C_5-C_{11}-O_1 = 74,7(8)^\circ$ ,  $C_6-C_5-C_{11}-C_{17} = 99,1(7)^\circ$ ] и слегка разуплощена; фенильное кольцо  $C_{12}\dots C_{17}$  повернуто относительно карбонильной группы на  $14(1)^\circ$  (торсионный угол  $O_1-C_{11}-C_{12}-C_{17}$ ). Такое расположение бензоильного заместителя, вероятно, обусловлено неблагоприятными невалентными взаимодействиями между атомами  $C_{11}$  и  $H_{10b}$ ,  $C_{12}$  и  $H_{18b}$  (расстояние 2,60(1) и 2,84(1) Å, соответственно; сумма вандерваальсовых радиусов равна 2,87 Å).

Укороченными внутримолекулярными контактами, приведенными выше, обусловлено, вероятно, и увеличение валентного угла  $C_4-C_5-C_6$  до  $125,9(5)^\circ$ .

Фениленовые фрагменты отклоняются от координационной плоскости атома никеля в стороны, противоположные бензоильным заместителям. Углы между среднеквадратичными плоскостями  $Ni, N_1, N_2, N_{1a}, N_{2a}$  и бензольных колец составляют  $38,2(5)^\circ$  и  $32,7(5)^\circ$  соответственно, что несколько выше, чем в других тетраметильных производных тетраазааннулена ( $20-25^\circ$ ) [12]. Обращает на себя внимание различное отклонение фениленовых фрагментов лиганда от координационной плоскости никеля. Такое расхождение характерно только комплексам металлов с асимметрично замещенными тетраазааннуленами. Поскольку в данном соединении метильные и бензоильные группы расположены симметрично, то такое расхождение не может быть обусловлено внутримолекулярными факторами.

Таблица 1. Длины связей (в Å) в молекуле XII

Ni – N <sub>1</sub>	1.846(5)	Ni – N <sub>2</sub>	1.834(5)
Ni – N <sub>1a</sub>	1.846(5)	Ni – N <sub>2a</sub>	1.834(5)
N <sub>1</sub> – C <sub>3</sub>	1.414(7)	N <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	1.346(8)
N <sub>2</sub> – C <sub>6</sub>	1.344(7)	N <sub>2</sub> – C <sub>7</sub>	1.425(7)
O <sub>1</sub> – C <sub>11</sub>	1.238(8)	C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>	1.36(1)
C <sub>1</sub> – C <sub>1a</sub>	1.37(2)	C <sub>2</sub> – C <sub>3</sub>	1.405(9)
C <sub>3</sub> – C <sub>3a</sub>	1.40(1)	C <sub>4</sub> – C <sub>5</sub>	1.401(9)
C <sub>4</sub> – C <sub>10</sub>	1.499(9)	C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	1.421(8)
C <sub>5</sub> – C <sub>11</sub>	1.518(9)	C <sub>6</sub> – C <sub>18</sub>	1.498(9)
C <sub>7</sub> – C <sub>8</sub>	1.391(8)	C <sub>7</sub> – C <sub>7a</sub>	1.40(1)
C <sub>8</sub> – C <sub>9</sub>	1.407(9)	C <sub>9</sub> – C <sub>9a</sub>	1.35(1)
C <sub>11</sub> – C <sub>12</sub>	1.492(9)	C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub>	1.394(8)
C <sub>12</sub> – C <sub>17</sub>	1.388(9)	C <sub>13</sub> – C <sub>14</sub>	1.383(9)
C <sub>14</sub> – C <sub>15</sub>	1.37(1)	C <sub>15</sub> – C <sub>16</sub>	1.38(1)
C <sub>16</sub> – C <sub>17</sub>	1.38(1)	C <sub>1b</sub> – C <sub>2b</sub>	1.38(1)
C <sub>1b</sub> – C <sub>6b</sub>	1.33(2)	C <sub>2b</sub> – C <sub>3b</sub>	1.38(1)
C <sub>3b</sub> – C <sub>4b</sub>	1.36(2)	C <sub>4b</sub> – C <sub>5b</sub>	1.35(2)
C <sub>5b</sub> – C <sub>6b</sub>	1.36(1)		

В кристалле исследуемое соединение XII представляет собой кристаллосольват с бензолом в соотношении 1:1. Между молекулой комплекса и сольватной молекулой бензола имеются укороченные межмолекулярные контакты  $C_7\dots H_{5ba}$  2,68(1) Å,  $C_3\dots H_{4ba}$  2,70(1) Å и  $Ni\dots H_{4ba}$  2,80(1) Å (сумма вандерваальсовых радиусов 3,38 Å). Однако эти межмолекулярные контакты распределены по двум фрагментам и не могут быть причиной различного их положения. В кристалле есть и другие укороченные межмолекулярные контакты, в которых участвуют атомы водорода метильной группы:  $H_{18c}\dots H_{15b}$  2,29(1) Å (операция симметрии, связывающая базовую молекулу с другой 1-x, 1-y, 1-z),  $H_{18b}\dots H_{10c}$  2,01(1) Å (0,5-x, 1-y, 0,5-z). Для другой метильной группы подобные укороченные контакты не обнаружены. Расчет энергии межмолекулярных взаимодействий в кристалле методом атом-атомных потенциалов показал, что вклад атомов фениленовых колец в общую энергию межмолекулярных взаимодействий существенно отличается и составляет 20,5 ккал/моль для колец  $C_1\dots C_3$ ,  $C_{1a}\dots C_{3a}$  и 25,3 ккал/моль для колец  $C_7\dots C_9$ ,  $C_{7a}\dots C_{9a}$ . Полученные данные показывают, что действие межмолекулярных сил в кристалле является уплощающим. Фениленовая группа  $C_7\dots C_9$ ,  $C_{7a}\dots C_{9a}$ , атомы которой вносят больший

вклад в энергию межмолекулярных взаимодействий в кристалле, отклоняется на меньший угол от координационной плоскости никеля.

**Таблица 2.** Некоторые валентные ( $\omega$ ) и торсионные ( $\tau$ ) углы в молекуле **XII**

$\omega$	градусы	$\tau$	градусы
$N_1-Ni-N_2$	94.4(2)	$N_2-Ni-N_1-C_4$	-27.4(5)
$N_1-Ni-N_{1a}$	85.2(3)	$Ni-N_2-C_7-C_{7a}$	-19.8(3)
$N_2-Ni-N_{1a}$	179.1(2)	$Ni-N_1-C_4-C_5$	13.0(7)
$N_1-Ni-N_{2a}$	179.1(2)	$N_2-C_7-C_{7a}-N_{2a}$	1.6(7)
$N_2-Ni-N_{2a}$	86.1(3)	$N_1-C_4-C_5-C_6$	10.0(9)
$N_{1a}-Ni-N_{2a}$	94.4(2)	$C_7-C_{7a}-N_{2a}-Ni$	-19.8(3)
$Ni-N_1-C_3$	109.9(4)	$C_4-C_5-C_6-N_2$	-8.6(9)
$Ni-N_1-C_4$	125.1(4)	$C_{7a}-N_{2a}-Ni-N_2$	25.3(4)
$C_3-N_1-C_4$	125.0(5)	$C_5-C_6-N_2-Ni$	-15.9(7)
$Ni-N_2-C_6$	125.1(4)	$N_{2a}-Ni-N_2-C_7$	25.3(4)
$Ni-N_2-C_7$	110.1(3)	$C_6-N_2-Ni-N_1$	-27.4(5)
$C_6-N_2-C_7$	124.7(5)	$C_4-N_1-C_3-C_2$	34.3(9)
$C_2-C_1-C_{1a}$	121.0(4)	$Ni-N_1-C_3-C_{3a}$	21.3(3)
$C_1-C_2-C_3$	119.7(7)	$C_3-N_1-C_4-C_5$	-168.3(5)
$N_1-C_3-C_2$	126.9(6)	$N_1-C_3-C_{3a}-N_{1a}$	1.3(7)
$N_1-C_3-C_{3a}$	112.7(3)	$N_1-C_4-C_5-C_6$	10.0(9)
$C_2-C_3-C_{3a}$	119.3(4)	$C_3-C_{3a}-N_{1a}-Ni$	21.3(3)
$N_1-C_4-C_5$	120.8(5)	$C_4-C_5-C_6-N_2$	-8.6(9)
$N_1-C_4-C_{10}$	120.3(5)	$C_{3a}-N_{1a}-Ni-N_1$	-27.0(4)
$C_5-C_4-C_{10}$	118.5(5)	$C_5-C_6-N_2-C_7$	168.9(5)
$C_4-C_5-C_6$	125.9(5)	$N_{1a}-Ni-N_1-C_3$	-27.0(4)
$C_4-C_5-C_{11}$	117.3(5)	$C_6-N_2-C_7-C_8$	-32.5(9)
$C_6-C_5-C_{11}$	116.4(5)		
$N_2-C_6-C_5$	120.5(5)		
$N_2-C_6-C_{18}$	121.8(5)		
$C_5-C_6-C_{18}$	117.6(5)		
$N_2-C_7-C_8$	127.2(5)		
$N_2-C_7-C_{7a}$	112.7(3)		

### Экспериментальная часть

**5,7,12,14-Тетраметил-6,13-дibenзоилдibenзо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулен (XII)** получен на основе никелевого комплекса **II**, синтезированного нами по методике [6] из ацетил-ацетона, о-ФДА и хлорида никеля.

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют 0.80 г (2 ммоль) соединения **II** в 15 мл сухого метиленхлорида, добавляют 5.7 г (4.2 ммоль) хлорида алюминия и в колбу при перемешивании постепенно прикапывают 2.3 мл (2 ммоль) бензоилхлорида. Далее реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлорида водорода. После охлаждения смесь выливают на лед, подкисляют конц. HCl, прибавляют 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и отделяют органический слой. Водный слой экстрагируют двумя порциями (по 3-5 мл) метиленхлорида. Объединенные экстракты промывают 5 мл 5% раствора гидроксида натрия, водой и сушат хлоридом кальция. Растворитель отгоняют на роторном испарителе, а выделенные кристаллы темного цвета с металлическим блеском кристаллизуют из бензола и сушат на воздухе. Получают 0.93 г (68%) соединения **XII** (сольват с молекулой бензола) с т. пл. 296-298°C (с разложением). Найдено, %: C 73.51; H 5.67; N 8.55. C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Вычислено, %: C 73.38; H 5.28; N 8.15.

**Рентгеноструктурный анализ соединения XII.** Кристаллы ромбические. При 20° C  $a = 15,834(4)$ ,  $b = 19,173(4)$ ,  $c = 11,064(2)$  Å,  $V = 3359(2)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}} = 1,233$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа Pnma,  $Z = 4$ .

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1612 отражений с  $F > 6\sigma(F)$  измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex P2<sub>1</sub> ( $\lambda$ MoK $_{\alpha}$ , графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$  сканирование,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ ). Поглощение не учитывалось.

Структура расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELX-TLPLUS. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и в дальнейшем уточнялись по модели «наездника» с  $U_{\text{изо}} = 0,08$ . Уточнение для неводородных атомов полноматричным методом наименьших квадратов проведено до  $R = 0,069$  ( $R_w = 0,066$ ,  $s = 2,11$ ). Координаты неводородных атомов приведены в таблице 3.

**Таблица 3.** Координаты неводородных атомов ( $\text{Å} \times 10^4$ ) молекулы XII

АТОМ	x	y	z	АТОМ	x	y	z
Ni	2736 (1)	7500 (1)	1678 (1)	C <sub>11</sub>	3649 (5)	5203 (4)	2006 (6)
N <sub>1</sub>	3020 (3)	6849 (3)	419 (4)	C <sub>12</sub>	4493 (4)	5136 (3)	2594 (6)
N <sub>2</sub>	2472 (3)	6847 (2)	2728 (4)	C <sub>13</sub>	5002 (4)	5720 (3)	2776 (6)
O <sub>1</sub>	3281 (3)	4678 (2)	1622 (5)	C <sub>14</sub>	5797 (4)	5649 (4)	3276 (6)
C <sub>1</sub>	2399 (4)	7141 (4)	-2789 (6)	C <sub>15</sub>	6090 (5)	5003 (4)	3600 (6)
C <sub>2</sub>	2647 (4)	6775 (4)	-1794 (6)	C <sub>16</sub>	5584 (5)	4423 (4)	3453 (7)
C <sub>3</sub>	2901 (3)	7134 (3)	-748 (5)	C <sub>17</sub>	4785 (4)	4487 (3)	2959 (7)
C <sub>4</sub>	3312 (3)	6203 (3)	648 (6)	C <sub>18</sub>	2781 (5)	5791 (3)	3950 (7)
C <sub>5</sub>	3265 (3)	5919 (3)	1813 (5)	C <sub>1b</sub>	-978 (6)	7500	-17 (10)
C <sub>6</sub>	2815 (3)	6207 (3)	2806 (5)	C <sub>2b</sub>	-540 (6)	7500	-1099 (9)
C <sub>7</sub>	1894 (4)	7134 (3)	3582 (5)	C <sub>3b</sub>	3321 (6)	7500	-1069 (10)
C <sub>8</sub>	1293 (4)	6776 (4)	4258 (5)	C <sub>4b</sub>	741 (6)	7500	14 (11)
C <sub>9</sub>	696 (4)	7147 (3)	4947 (6)	C <sub>5b</sub>	313 (6)	7500	1073 (10)
C <sub>10</sub>	3781 (5)	5805 (3)	-306 (6)	C <sub>6b</sub>	-545 (7)	7500	1013 (10)

### Литература

1. Whyte A.M., Shuku Y., Nichol G.S., Matsushita M.M., Avaga K., Robertson N. // J. Mater. Chem.- 2012. - Vol. 22. - P. 17967-17975.
2. Bin Y., Zhao F., Huang L., Li Z., Zhang F. // Quantum Optics, Optical Data Storage, and Advanced Microlithography – SPIE - 2007.- Vol. 6827.- P. 12-(1-4).
3. Yamana M., Shinozaki H., Kashiwazaki N. // Sensors and Actuators B, Chemical. -2000. - Vol. 66. - P. 299-302.
4. Slipchenko N.I., Udovitskiy V.G., Orlov V.D. // Functional Materials.- 2003. - Vol. 10. – P. 559-564.
5. Орлов В.Д., Удовицкий В.Г. Физико-химические исследования некоторых фталоцианинов и тетраазааннуленов – газочувствительных компонентов химических сенсоров. Тезисы Международной конференции «Sensor-Techno-93», Санкт-Петербург, 1993, С. 283.
6. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. К.: Наукова думка, 1985. - 256 с.
7. Орлов В.Д., Удовицкий В.Г. // Физическая инженерия поверхности.- 2014. - т. 12. - С. 372-385.
8. Weiss M.C., Bursten B., Peng S-M., Goedken V.L. // J. Am. Chem. Soc. – 1976. -Vol. 98. - P. 8021-8031.
9. Hashemnia S., Mehranpour A.M., Rezvani S., Rad J.A. // Synthetic Metals.- 2014.-Vol. 187.- P. 68–74.
10. Куликов О.В., Павловский В.И., Андронати С.А. // Химия гетеро-циклических соединений.- 2005.- №12. - с. 1763-1795.
11. Zhao P., Zhong C., Hunag L., Niu L., Zhang F. // Corrosion science.- 2008.-Vol. 50. - P. 2166–2171.
12. Weiss M.C., Gordon G., Goedken V.L. // Inorg. Chem. – 1977.- Vol. 16. - P.305-310.

### References

1. Whyte A.M., Shuku Y., Nichol G.S., Matsushita M.M., Avaga K., Robertson N. // J. Mater. Chem.- 2012. - Vol. 22. - P. 17967-17975.
2. Bin Y., Zhao F., Huang L., Li Z., Zhang F.//Quantum Optics, Optical Data Storage, and Advanced Microlithography – SPIE - 2007.- Vol. 6827.- P. 12-(1-4).
3. Yamana M., Shinozaki H., Kashiwazaki N. // Sensors and Actuators B, Chemical. -2000. - Vol. 66. - P. 299-302.
4. Slipchenko N.I., Udovitskiy V.G., Orlov V.D. // Functional Materials.- 2003. - Vol. 10. – P. 559-564.
5. Orlov V.D., Udovitskiy V.G. Physico-chemical researches of several ftalocyaninesv and tetraazaannulenes – gazzsensitive component of chemical sensors. «SENSOR-TECHNO 93», Sankt-Peterburg, 1993, S. 283.
6. Yacimirskij K.B., Lampeka Ya.D. Physico-chemistry of metal-complexes with macrocyclic ligands. Kiev: Naukova dumka, 1985. - 256 s.
7. Orlov V.D., Udovitskiy V.G. //Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti.- 2014.- t.12.- t 3.- S. 372-385.
8. Weiss M.C., Bursten B., Peng S-M., Goedken V.L. // J. Am. Chem. Soc. – 1976. -Vol. 98. - P. 8021-8031.
9. Hashemnia S., Mehranpour A.M., Rezvani S., Rad J.A. // Synthetic Metals.- 2014.-Vol. 187.- P. 68–74.
10. Kulikov O.V., Pavlovskij V.I., Andronati S.A. // Khim. Geterotsykl. Soedin.-2005.-№ 12.- P.1763-1795.
11. Zhao P., Zhong C., Hunag L., Niu L., Zhang F.// Corrosion science.- 2008.-Vol. 50. - P. 2166–2171.
12. Weiss M.C., Gordon G., Goedken V.L. // Inorg. Chem. – 1977.- Vol. 16. - P.305-310.

*Поступила в редакцию 15 августа 2014 г.*

В.Д. Орлов, В.Г. Удовицкий, О.В. Шишкин, Н.Н. Колос. Особливості будови комплексів на основі дибензо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]анулену. Кристалічна і молекулярна структура нікелевого (II) комплексу 5,7,12,14-тетраметил-6,13-дibenзоїлдibenзо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]анулену.

Синтезовано нікелевий комплекс 5,7,12,14-тетраметил-6,13-дibenзоїлдibenзо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]анулену, проаналізовано особливості просторової будови комплексу з використанням рентгеноструктурного аналізу.

**Ключові слова:** органічні напівпровідники, нікелевий комплекс 5,7,12,14-тетраметил-6,13-дibenзоїлдibenзо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]анулену, рентгеноструктурний аналіз.

V.D. Orlov, V.G. Udovitskiy, O.V. Shishkin, N.N. Kolos. Peculiarities of complexes based on dibenzo[b, i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene. The crystal and molecular structure of nickel(II) complex 5,7,12,14-tetramethyl-6,13-dibenzoyldibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene.

A new nickel(II) complex 5,7,12,14-tetramethyl-6,13-dibenzoyldibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene has been Synthesized. Peculiarities of the spatial structure of the complex have been analyzed by RSA.

**Key words:** Organic semiconductors, 5,7,12,14-tetramethyl-6,13-dibenzoyldibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene, RSA.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 547.853.5:(542.913+543.42)

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АРИЛ-3,4,7,8-ТЕТРАГИДРО-2,5(1H,6H)-ХИНАЗОЛИНДИОНА

М.А. Колосов, О.Г. Кулык, М.Д.К. Ал-Огаили, В.Д. Орлов

Система триметилхлорсилан–ДМФА подходит для проведения реакции Биджинелли при использовании циклогексан-1,3-диона в качестве дикарбонильного соединения (продуктом реакции является производное 3,4,7,8-тетрагидро-2,5(1H,6H)-хиназолиндиона). Установлено, что в этом случае в реакцию могут быть введены как мочевины, так и NMe- и NOME- замещенные мочевины. Показано, что проведение реакции в спиртовой среде, уксусной кислоте или ДМФА (без использования триметилхлорсилана) приводит, помимо образования указанного соединения, к выделению производных гексагидроксантен-1,8(2H)-диона и гексагидроакридин-1,8(2H,5H)-диона.

**Ключевые слова:** 3,4,7,8-тетрагидро-2,5(1H,6H)-хиназолиндион, 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он, трехкомпонентная конденсация, метоксимочевина, реакция Биджинелли, циклогексан-1,3-дион.

Реакция Биджинелли – это трехкомпонентное взаимодействие производных мочевины, альдегидов и  $\beta$ -дикарбонильных соединений, приводящее к образованию производных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она. Интерес к указанным соединениям (соединениям Биджинелли), прежде всего, обусловлен проявлением ими различных видов биологической активности [1–3].

Тем не менее, актуальная и действительно несущая новизну информация по указанной теме скрыта за большим потоком исследований, направленных на подбор условий взаимодействия для получения уже известных соединений [2,3].

В то же время, ряд вопросов в исследовании реакции Биджинелли действительно мало изучен. Так, мы обратили внимание на то, что основная масса публикаций относительно использования в качестве дикарбонильного соединения циклогексан-1,3-диона (ЦГД) и его производных появилась за последние 7–10 лет после публикации статьи [4] и, опять-таки, связана с подбором экспериментальных условий (см., например, [5–11]). Данный факт удивляет, поскольку синтез больших комбинаторных библиотек соединений Биджинелли проводился и раньше, а применимость циклогексан-1,3-диона и его замещенных аналогов в этом случае очевидна.

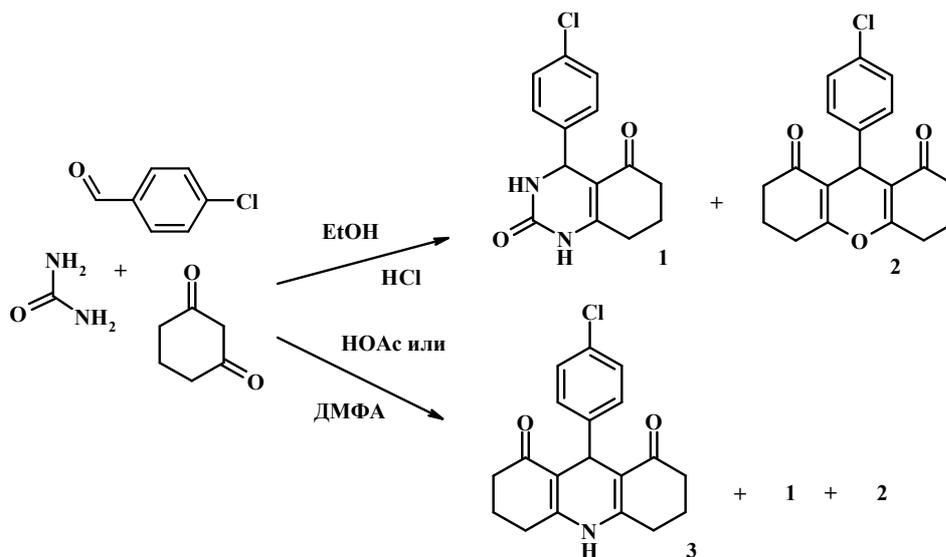
Мы выполнили литературный поиск с целью выяснить, насколько изучено взаимодействие ЦГД, ароматических альдегидов и мочевины (либо тиомочевины) в условиях, зарекомендовавших себя с положительной стороны в реакции Биджинелли: спирт/кислота [12], HOAc [12], ДМФА [13] и система триметилхлорсилан (TMSCl)–ДМФА [14, 15]. Оказалось, что, в основном, исследовалось взаимодействие в среде спирт/кислота (напр., [16–22]), приведенные выходы веществ близки к количественным, а о побочных продуктах не говорится. Единственным сообщением, где указывается, что выходы целевых 4-арил-3,4,7,8-тетрагидро-2,5(1H,6H)-хиназолиндионов зачастую весьма скромны (13–61 %) является уже упомянутая статья [4]. В ней же отмечается, что основными побочными продуктами являются производные 9-арил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-диона, которые, в свою очередь, могут стать доминирующими с выходами до 77 %. На успешное использование HOAc имеется лишь ссылка [23]. ДМФА в качестве растворителя упоминается только в работе [24], причем единственными выделенными продуктами являются производные акридиндиона, тогда как авторы публикации [25] сообщают, что взаимодействие ЦГД, тиомочевины и ароматических альдегидов в системе TMSCl–ДМФА–MeCN приводит, помимо образования целевых веществ, к образованию производных 1,5-диарил-3-тиоксо-2,4-диазаспиро[5.5]ундекан-7,11-диона.

Таким образом, реакция ЦГД, ароматических альдегидов и производных мочевины в системе TMSCl–ДМФА не изучалась и требует дальнейшего исследования для определения возможности получения целевых производных 4-арил-3,4,7,8-тетрагидро-2,5(1H,6H)-хиназолиндиона.

Модельной реакцией мы выбрали взаимодействие мочевины, 4-хлорбензальдегида и ЦГД. Сравнение проводили с результатами взаимодействия тех же исходных веществ при нагревании в классических условиях реакции Биджинелли (EtOH/HCl или HOAc) или в ДМФА.

Эксперимент показал, что проведение трехкомпонентной конденсации как в классических условиях (кислотный катализ), так и в ДМФА идет неоднозначно и с образованием смесей нескольких продуктов реакции. Так, при кипячении исходных веществ в системе EtOH/HCl образуется смесь целевого соединения **1** и производного гексагидрооксантиен-1,8(2*H*)-диона **2** с мольным соотношением 1.5 : 1, что аналогично ранее опубликованным результатам [4].

При проведении реакции в ДМФА образуется осадок смеси соединения **2** и производного гексагидроакридин-1,8(2*H*,5*H*)-диона **3** с мольным соотношением 1 : 2. Обработка маточного раствора (см. эксп. часть) приводит к получению смеси соединений **1–3**, причем выделение целевого продукта **1** из нее не представляется возможным. Общие выходы соединений **1**, **2** и **3** согласно спектрам <sup>1</sup>H ЯМР, составляют 18 %, 30 % и 51 % соответственно (Схема 1).



<sup>1</sup>H ЯМР спектры компонентов полученной смеси соединений **2** и **3** сходны. В них присутствуют сигналы ароматических протонов в области 7.08–7.35 м. д., сигналы CH<sub>2</sub>-групп в области сильного поля; сигнал C(9)H-протона для соединения **3** находится при 4.86 м. д., тогда как химический сдвиг C(9)H-протона для соединения **2** составляет 4.53 м. д. Единственным отличием <sup>1</sup>H ЯМР-спектра продукта **3** от <sup>1</sup>H ЯМР-спектра соединения **2** является наличие N(10)H-протона при 9.47 м. д. (рис. 1), что позволяет сделать привязку наборов сигналов к конкретным веществам. Сигналы веществ в полученной смеси идентичны сигналам индивидуальным соединениям **2** [26–28] и **3** [29–31], синтезированных ранее.

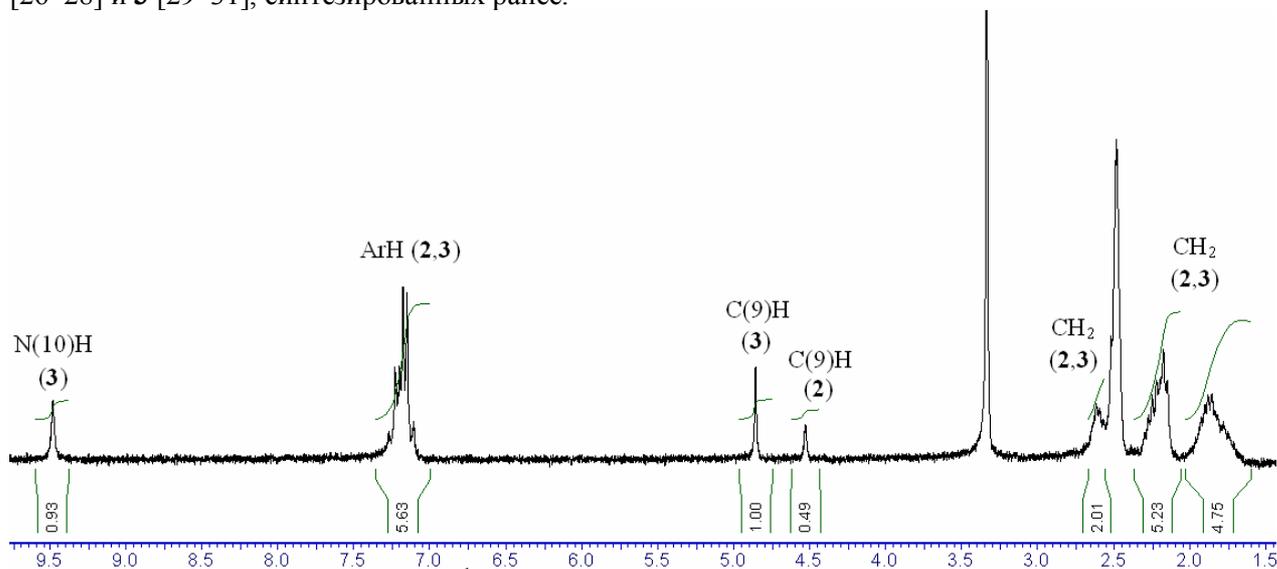


Рисунок 1. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр смеси продуктов **2** и **3**.

Отметим, что образование идентичной смеси соединений **1**, **2** и **3** мы наблюдали также и при проведении исследуемой реакции в НОАс.

В целом, образование соединения **2** является ожидаемым побочным процессом [26–28], а образование соединения **3** можно объяснить гидролизом мочевины, которая в этом случае является источником аммиака [32].

Что касается проведения изучаемой реакции в системе  $\text{TMSCl}$ –ДМФА, то уже пробные эксперименты показали ее применимость для получения производных 3,4,7,8-тетрагидро-2,5(1*H*,6*H*)-хиназолиндиона. Поскольку  $\text{TMSCl}$  легко гидролизуется на воздухе, конденсацию проводили в атмосфере аргона и сухом ДМФА.

Наилучший результат был получен при конденсации мочевины, 4-хлорбензальдегида и ЦГД с мольным соотношением 1 : 1.1 : 1 при комнатной температуре в течение 2-х дней; полнота растворения реагентов достигалась предварительной ультразвуковой (УЗ) обработкой реакционной смеси. Вещество **1** выделяли непосредственно из реакционной смеси, а основной идентифицированной примесью в сыром продукте реакции являлось соединение **2** (Схема 1).

Тем не менее, при использовании незамещенной мочевины нам не удалось поднять выход соединения **1** выше 18 %, поэтому мы проверили применимость этой методики для введения в реакцию *N*-замещенных мочевины. Оказалось, что в этом случае выходы целевых продуктов реакции значительно выше (Схема 2).

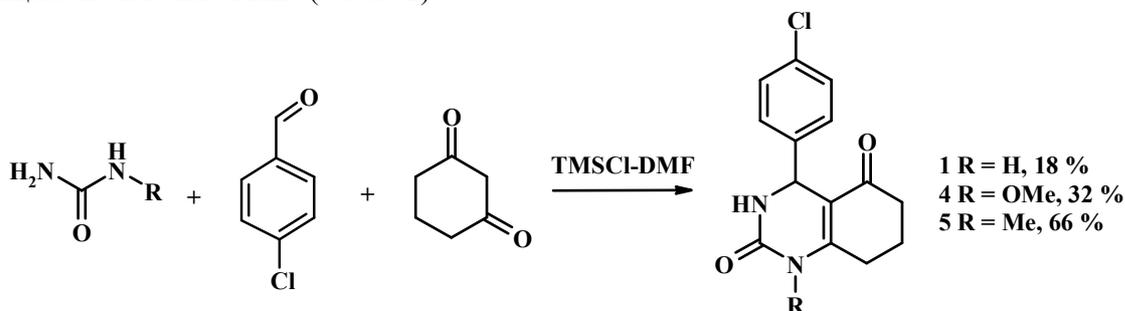
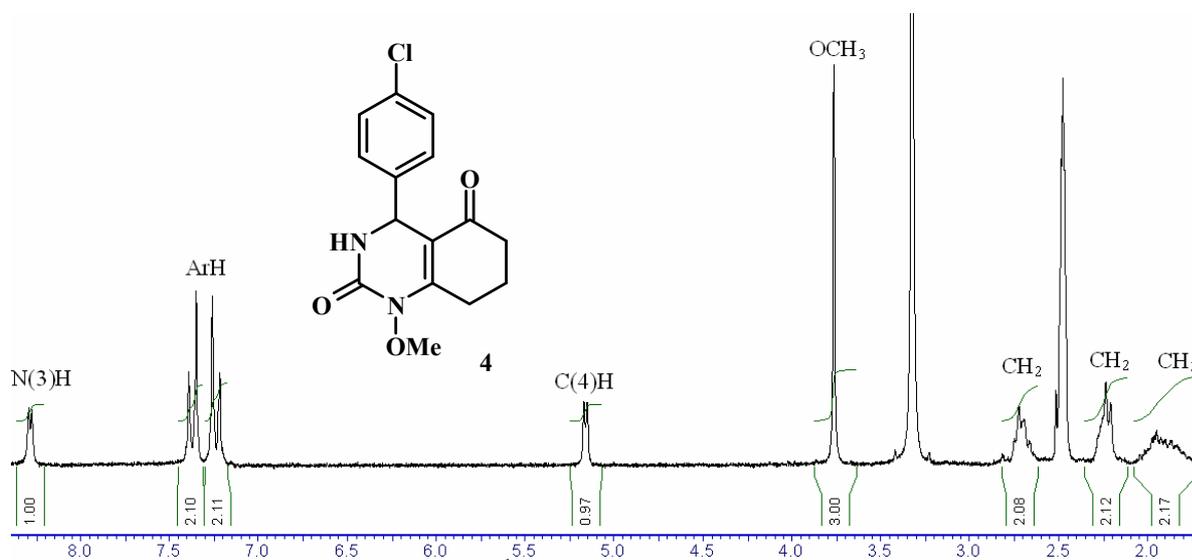


Схема 2

Отметим, что нами впервые было получено 1-метоксипроизводное 3,4-дигидропиримидин-2(1*H*)-она **4**, которое представляет интерес как с фармакологической точки зрения, так и как потенциально хирального амина и радикального реагента.

В качестве примера на рис. 2 приведен  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр соединения **4**, в котором наблюдаются дублеты сигналов  $\text{N}(3)\text{H}$ - и  $\text{C}(4)\text{H}$ -протонов при 8.29 м. д. и 5.16 м. д., соответственно, дублеты протонов ароматического кольца при 7.37 м. д. и 7.24 м. д., сигнал протонов  $\text{MeO}$ -группы при 3.76 м. д. и сигналы протонов  $\text{CH}_2$ -групп в области сильного поля.

Рисунок 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр соединения **4**.

В ИК спектрах соединений **4** и **5** наблюдаются полосы валентных колебаний C=O-связей при 1629–1718 см<sup>-1</sup>, NH-связей при 3198–3209 см<sup>-1</sup> и CH<sub>2</sub>-связей при 2938–3087 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, мы показали, что система TMSCl–ДМФА может быть успешно применена для синтеза соединений Биджинелли исходя из производных мочевины, ароматических альдегидов и ЦГД, причем в реакцию впервые была успешно введена метоксимочевина. Приемлемые выходы продуктов в изучаемой реакции достигаются именно для N-замещенных мочевины.

### Экспериментальная часть

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР были измерены на приборе Varian Mercury VX-200 (200 МГц) в растворах ДМСО-d<sub>6</sub>. Масс-спектры измерены на приборе Varian 1200L (ЭУ, 70эВ). Температуры плавления определяли на аппарате Кофлера. ИК-спектры регистрировали на приборе Specord 75 IR в таблетках KBr. УЗ-облучение проводили в УЗ-бане PresKit Digital Ultrasonic Cleaner SS-802. ДМФА абсолютизировали и хранили над свежепрокаленными цеолитами. Все реактивы коммерчески доступны.

**4-(4-Хлорфенил)-3,4,7,8-тетрагидрохиназолин-2,5(1H,6H)-дион (1).** К раствору мочевины (0.5 г, 8.34 ммоль), 4-хлорбензальдегида (1.28 г, 9.17 ммоль) и циклогексан-1,3-диона (0.93 г, 8.34 ммоль) в 10 мл ДМФА в атмосфере аргона добавляют TMSCl (5.43 г, 50 ммоль). Проводят УЗ-обработку реакционной смеси в течение 1-го часа для полноты растворения реагентов, после чего ее оставляют 48 часов. Смесь выливают в 150 мл воды и экстрагируют 3-мя порциями по 30 мл EtOAc, экстракт сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Осушитель фильтруют, промывают EtOAc. Растворитель отгоняют под пониженным давлением, получают 1 г смеси соединений **1** и **2**. Остаток после упаривания кристаллизуют из бензола, в результате чего получают 0.42 г (18 %) продукта **1** с т. пл. 284–286°C. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д., (J, Гц): 9.50 (1H, с, N(1)H), 7.71-7.82 (1H, м, N(3)H), 7.34 (2H, д, ArH, J = 8.6), 7.23 (2H, д, ArH, J = 8.6), 5.09-5.18 (1H, м, C(4)H), 2.34-2.51 (2H, м, CH<sub>2</sub>), 2.07-2.29 (2H, м, CH<sub>2</sub>), 1.67-1.98 (2H, м, CH<sub>2</sub>).

**9-(4-Хлорфенил)-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1H-ксантен-1,8(2H)-дион (2) и 9-(4-хлорфенил)-3,4,6,7,9,10-гексагидроакридин-1,8(2H,5H)-дион (3), смесь.** Раствор мочевины (0.6 г, 10 ммоль), 4-хлорбензальдегида (1.54 г, 11 ммоль) и циклогексан-1,3-диона (1.12 г, 10 ммоль) в 4 мл ДМФА кипятят с обратным холодильником в течение 3-х часов. Смесь охлаждают, добавляют 7 мл EtOH и дополнительно кипятят в течение 10 минут. Выпавший осадок фильтруют, промывая 3 раза по 3 мл EtOH. Получают 1 г смеси продуктов **2** и **3**.

*Дополнительная обработка.* Фильтрат выливают в 75 мл воды, экстрагируют 3-мя порциями EtOAc по 30 мл. Полученный экстракт промывают несколько раз H<sub>2</sub>O для удаления ДМФА, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Осушитель фильтруют, экстракт упаривают под пониженным давлением. Получают 1.6 г смеси продуктов **1**, **2** и **3** с исходными веществами.

**1-Метокси-4-(4-хлорфенил)-3,4,7,8-тетрагидрохиназолин-2,5(1H,6H)-дион (4).** К раствору метоксимочевины (0.3 г, 3.34 ммоль), 4-хлорбензальдегида (0.47 г, 3.34 ммоль) и циклогексан-1,3-диона (0.37 г, 3.34 ммоль) в 10 мл ДМФА и атмосфере аргона добавляют TMSCl (2.15 г, 20 ммоль). Реакционную смесь помещают в УЗ-баню на 1 час, после чего оставляют на два дня. Смесь выливают в 100 мл воды и экстрагируют 3-мя порциями по 30 мл EtOAc, экстракт сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Осушитель фильтруют, промывают EtOAc. Растворитель отгоняют под пониженным давлением, получают карамелеобразную массу (0.68 г), содержащую примеси исходных веществ. Остаток после упаривания экстракта кристаллизуют из смеси EtOAc–гексан (1 : 1). Получают 0.33 г (32 %) бесцветных кристаллов продукта **4** с т. пл. 176–178°C. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д., (J, Гц): 8.29 (1H, д, N(3)H, J = 3.5), 7.37 (2H, д, ArH, J = 8.6), 7.24 (2H, д, ArH, J = 8.6), 5.16 (1H, д, C(4)H, J = 3.5), 3.76 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 2.55-2.78 (2H, м, CH<sub>2</sub>), 2.16-2.32 (2H, м, CH<sub>2</sub>), 1.76-2.07 (2H, м, CH<sub>2</sub>). ИК (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1629 (C=O), 1718 (C=O), 2938 (CH<sub>2</sub>), 2959 (CH<sub>2</sub>), 3198 (NH).

**1-Метил-4-(4-хлорфенил)-3,4,7,8-тетрагидрохиназолин-2,5(1H,6H)-дион (5).** К раствору N-метилмочевины (2 г, 27 ммоль), 4-хлорбензальдегида (4.18 г, 29.7 ммоль) и циклогексан-1,3-диона (3 г, 27 ммоль) в 50 мл ДМФА и в атмосфере аргона добавляют TMSCl (17.62 г, 0.16 моль). Проводят УЗ-обработку реакционной смеси в течение 1-го часа для полноты растворения реагентов, после чего ее оставляют на 48 часов. Смесь выливают в 250 мл воды и экстрагируют 3-мя порциями по 30 мл EtOAc. Экстракт оставляют на ночь, выпавший осадок от-

фильтровывают, промывая EtOAc. Получают 1.68 г индивидуального продукта **5**. Фильтрат сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают под пониженным давлением. Остаток (7 г) после упаривания кристаллизуют из MeOH, получая дополнительно 3.5 г индивидуального соединения **5**. Общая масса продукта **5** составляет 5.18 г (66 %), т. пл. 233–235°C. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д., (J, Гц): 8.04 (1H, д, N(3)H, J = 3.4), 7.34 (2H, д, ArH, J = 8.6), 7.22 (2H, д, ArH, J = 8.6), 5.18 (1H, д, C(4)H, J = 3.4), 3.12 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 2.55–2.89 (2H, м, CH<sub>2</sub>), 2.17–2.32 (2H, м, CH<sub>2</sub>), 1.70–2.07 (2H, м, CH<sub>2</sub>). ИК (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1639 (C=O), 1694 (C=O), 2951 (CH<sub>2</sub>), 3087 (CH<sub>2</sub>), 3209 (NH). MS, m/z (отн. интенсивность, %): 290 (M<sup>+</sup>, 44), 255 (16), 179 (100).

### Литература

1. Kappe C.O. // *Tetrahedron*. – 1993. – 49, № 32. – P. 6937–6963.
2. Kolosov M.A., Orlov V.D., Beloborodov D.A., Dotsenko V.V. // *Mol. Diversity*. – 2009. – 13, № 1. – P. 5–25.
3. Alvim H.G.O., Lima T.B., de Oliveira A.L., de Oliveira H.C.B., Silva F.M., Gozzo F.C., Souza R.Y., da Silva W.A., Neto B.A.D. // *J. Org. Chem.* – 2014. – 79. – P. 3383–3397.
4. Тонких Н.Н., Страков А.Я., Петрова М.В. // *Хим. гетероцикл. соед.* – 2004. – 40, № 1. – С. 48–50.
5. Kidwai M., Bhatnagar D., Kumar R., Luthra P.M. // *Chem. Pharm. Bull.* – 2010. – 58, № 10. – P. 1320–1323.
6. Khurana J.M., Kumar S. // *Monatsh. Chem.* – 2010. – 141, № 5. – P. 561–564.
7. Karami S., Karami B., Khodabakhshi S. // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2013. – 60, № 1. – P. 22–26.
8. Kefayati H., Asghari F., Khanjanian R. // *J. Mol. Liq.* – 2012. – 172. – P. 147–151.
9. Godajdar B.M., Soleimani S. // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2014. – 61, № 4. – P. 447–452.
10. Lin H.-X., Xie X.-Zh., Wang X.-H., He B. // *Lett. Org. Chem.* – 2009. – 6, № 7. – P. 557–559.
11. Konkala K., Sabbavarapu N.M., Katla R., Durga Nageswar Y.V., Reddy V.K.T., Bethala L.A.P.D., Prasad R.B.N. // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – 53, № 15. – P. 1968–1973.
12. Folkers K., Harwood H.J., Johnson T.B. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1932. – 54. – P. 3751–3758.
13. Колосов М.А., Орлов В.Д. // *Журн. орг. фарм. хим.* – 2005. – 2(10), № 3. – С. 17–22.
14. Завьялов С.И., Куликова Л.Б. // *Хим.-фарм. журнал.* – 1992. – 26. – С. 116–117.
15. Ryabukhin S.V., Plaskon A.S., Ostapchuk E.N., Volochnyuk D.M., Tolmachev A.A. // *Synthesis*. – 2007. – P. 417–427.
16. Yarim M., Sarac S., Kilic F.S., Erol K. // *Farmaco*. – 2003. – 58, № 1. – P. 17–24.
17. Wang X.-C., Wang Zh.-J., Zhang Zh., Quan Zh.-J. // *J. Chem. Res.* – 2011. – 35, № 8. – P. 460–464.
18. Mayer K.K., Dove S., Pongratz H., Ertan M., Wiegrebe W. // *Heterocycles*. – 1998. – 48, № 6. – P. 1169–1183.
19. Gireesh T., Kamble R.R., Kattimani P.P., Dorababu A., Manikantha M., Hoskeri J.H. // *Arch. Pharm.* – 2013. – 346, № 9. – P. 645–653.
20. Gupta P., Gupta S., Sachar A., Kour D., Singh J., Sharma R.L. // *J. Heterocycl. Chem.* – 2010. – 47, № 2. – P. 324–333.
21. Abdel-Rahman B.A. El-Gazzar, Hend N.H., Hebat-Allah S.A. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – 44, № 10. – P. 4249–4258.
22. Li J., Sun J., Su W. // *Lett. Org. Chem.* – 2010. – 7, № 4. – P. 314–318.
23. Kim J., Cechetto J., No Z., Christophe Th., Kim T., Nam J.Y., So W., Jo M., Ok T., Park Ch., Seo M.J., Sohn J.-H., Sommer P., Boese A.S., Han S.-J., Park Y.S., Kim H.P. // *Patent of Institute Pasteur Korea*. – 2010. – № WO2010/46780.
24. Kolosov M.A., Kulyk O.G., Beloborodov D.A., Orlov V.D. // *J. Chem. Res.* – 2013. – 37, № 2. – P. 115–118.
25. Zhu Yu., Pan Yu., Huang S. // *Heterocycles*. – 2005. – 65, № 1. – P. 133–142.
26. Jingjun M., Xin Zh., Xiaohuan Z., Chun W., Zhi W., Jingci L., Qing L. // *Aust. J. Chem.* – 2007. – 60. – P. 146–148.
27. Hui K., Yi H., He H., Ping W. // *Heterocycl. Commun.* – 2008. – 14, № 4. – P. 223–227.
28. Nazari S., Keshavarz M., Karami B., Irvani N., Vafae-Nezhad M. // *Chin. Chem. Lett.* – 2014. – 25. – P. 317–320.
29. Heydari A., Khaksar S., Tajbakhsh M., Bijanzadeh H.R. // *J. Fluorine Chem.* – 2009. – 130, № 7. – P. 609–614.

30. Vahdat S.M., Akbari M. // *Orient. J. Chem.* – 2011. – 27, № 4. – P. 1573–1580.
31. Molina P., Pastor A., Vilaplana M.J. // *J. Org. Chem.* – 1996. – 61, № 23. – P. 8094–8098.
32. Бакибаев А.А., Филимонов В.Д. // *Журн. орг. хим.* – 1991. – 27, № 4. – С. 859–863.

#### References

1. Kappe C.O. // *Tetrahedron.* – 1993. – 49, № 32. – P. 6937–6963.
2. Kolosov M.A., Orlov V.D., Beloborodov D.A., Dotsenko V.V. // *Mol. Diversity.* – 2009. – 13, № 1. – P. 5–25.
3. Alvim H.G.O., Lima T.B., de Oliveira A.L., de Oliveira H.C.B., Silva F.M., Gozzo F.C., Souza R.Y., da Silva W.A., Neto B.A.D. // *J. Org. Chem.* – 2014. – 79. – P. 3383–3397.
4. Tonkikh N.N., Strakov A.Ya., Petrova M.V. // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2004. – 40. – P. 43–46.
5. Kidwai M., Bhatnagar D., Kumar R., Luthra P.M. // *Chem. Pharm. Bull.* – 2010. – 58, № 10. – P. 1320–1323.
6. Khurana J.M., Kumar S. // *Monatsh. Chem.* – 2010. – 141, № 5. – P. 561–564.
7. Karami S., Karami B., Khodabakhshi S. // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2013. – 60, № 1. – P. 22–26.
8. Kefayati H., Asghari F., Khanjanian R. // *J. Mol. Liq.* – 2012. – 172. – P. 147–151.
9. Godajdar B.M., Soleimani S. // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2014. – 61, № 4. – P. 447–452.
10. Lin H.-X., Xie X.-Zh., Wang X.-H., He B. // *Lett. Org. Chem.* – 2009. – 6, № 7. – P. 557–559.
11. Konkala K., Sabbavarapu N.M., Katla R., Durga Nageswar Y.V., Reddy V.K.T., Bethala L.A.P.D., Prasad R.B.N. // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – 53, № 15. – P. 1968–1973.
12. Folkers K., Harwood H.J., Johnson T.B. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1932. – 54. – P. 3751–3758.
13. Kolosov M.A., Orlov V.D. // *Zh. org. farm. khim.* – 2005. – 2(10), № 3. – P. 17–22.
14. Zavyalov S.I., Kulikova L.B. // *Khim.-farm. zhurnal.* – 1992. – 26. – P. 116–117.
15. Ryabukhin S.V., Plaskon A.S., Ostapchuk E.N., Volochnyuk D.M., Tolmachev A.A. // *Synthesis.* – 2007. – P. 417–427.
16. Yarim M., Sarac S., Kilic F.S., Erol K. // *Farmaco.* – 2003. – 58, № 1. – P. 17–24.
17. Wang X.-C., Wang Zh.-J., Zhang Zh., Quan Zh.-J. // *J. Chem. Res.* – 2011. – 35, № 8. – P. 460–464.
18. Mayer K.K., Dove S., Pongratz H., Ertan M., Wiegrebe W. // *Heterocycles.* – 1998. – 48, № 6. – P. 1169–1183.
19. Gireesh T., Kamble R.R., Kattimani P.P., Dorababu A., Manikantha M., Hoskeri J.H. // *Arch. Pharm.* – 2013. – 346, № 9. – P. 645–653.
20. Gupta P., Gupta S., Sachar A., Kour D., Singh J., Sharma R.L. // *J. Heterocycl. Chem.* – 2010. – 47, № 2. – P. 324–333.
21. Abdel-Rahman B.A. El-Gazzar, Hend N.H., Hebat-Allah S.A. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – 44, № 10. – P. 4249–4258.
22. Li J., Sun J., Su W. // *Lett. Org. Chem.* – 2010. – 7, № 4. – P. 314–318.
23. Kim J., Cechetto J., No Z., Christophe Th., Kim T., Nam J.Y., So W., Jo M., Ok T., Park Ch., Seo M.J., Sohn J.-H., Sommer P., Boese A.S., Han S.-J., Park Y.S., Kim H.P. // *Patent of Institute Pasteur Korea.* – 2010. – № WO2010/46780.
24. Kolosov M.A., Kulyk O.G., Beloborodov D.A., Orlov V.D. // *J. Chem. Res.* – 2013. – 37, № 2. – P. 115–118.
25. Zhu Yu., Pan Yu., Huang S. // *Heterocycles.* – 2005. – 65, № 1. – P. 133–142.
26. Jingjun M., Xin Zh., Xiaohuan Z., Chun W., Zhi W., Jingci L., Qing L. // *Aust. J. Chem.* – 2007. – 60. – P. 146–148.
27. Hui K., Yi H., He H., Ping W. // *Heterocycl. Commun.* – 2008. – 14, № 4. – P. 223–227.
28. Nazari S., Keshavarz M., Karami B., Irvani N., Vafae-Nezhad M. // *Chin. Chem. Lett.* – 2014. – 25. – P. 317–320.
29. Heydari A., Khaksar S., Tajbakhsh M., Bijanzadeh H.R. // *J. Fluorine Chem.* – 2009. – 130, № 7. – P. 609–614.
30. Vahdat S.M., Akbari M. // *Orient. J. Chem.* – 2011. – 27, № 4. – P. 1573–1580.
31. Molina P., Pastor A., Vilaplana M.J. // *J. Org. Chem.* – 1996. – 61, № 23. – P. 8094–8098.
32. Bakibaev A.A., Filimonov V.D. // *Zh. org. khim.* – 1991. – 27, № 4. – P. 859–863.

*Поступила в редакцию 18 августа 2014 г.*

М.О. Колосов, О.Г. Кулик, М.Д.К. Ал-Огаілі, В.Д. Орлов Синтез похідних 4-арил-3,4,7,8-тетрагідро-2,5(1H,6H)-хіназоліндіону.

Система ТМСІ-ДМФА підходить для проведення реакції Біджинеллі при використанні циклогексан-1,3-діону як дикарбонільної сполуки. Встановлено, що в цьому випадку у реакцію можуть бути введені як сечовина, так і NMe- та NОМе-заміщені сечовини.

**Ключові слова:** 3,4,7,8-тетрагідро-2,5(1H,6H)-хіназоліндіон, 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-он, трикомпонентна конденсація, метоксисечовина, реакція Біджинеллі, циклогексан-1,3-діон.

M.A. Kolosov, O.G. Kulyk, M.J.K. Al-Ogaili, V.D. Orlov. Synthesis of 4-aryl-3,4,7,8-tetrahydro-2,5(1H,6H)-quinazolinone derivatives.

System TMSI-DMF is shown to be suitable for Biginelli reaction with the use of cyclohexane-1,3-dione as a dicarbonyl compound. It was found that both urea and NMe-, NОMe-substituted ureas may be introduced in the reaction in this case.

**Key words:** 3,4,7,8-tetrahydro-2,5(1H,6H)-quinazolinone, 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one, three-component condensation, methoxyurea, Biginelli reaction, cyclohexane-1,3-dione.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 547.7/8

## ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

### ХІ. НОВЫЕ СИНТЕЗЫ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

А.П. Шкумат, Ю.Ю. Пустоварова

Исследованы новые подходы для инициирования реакций полимеризации акриламида (АА) с использованием  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ . Синтезированы и исследованы сополимеры АА: декстран-ПАА, декстран-люминофор, ПАА-люминофор и др. Изучены ИК-спектры, спектры поглощения и люминесценции.

**Ключевые слова:** синтез, полиакриламид (ПАА), люминофоры, ИК-спектры, спектры поглощения и флуоресценции.

Настоящее сообщение, в продолжение исследований, проведенных нами ранее [1,2], посвящается синтезу и исследованию сополимеров на основе акриламида (АА), исследованию возможности получения сополимеров декстран-ПАА, декстран-люминофор, декстран-ПАА-люминофор. Полисахарид декстран и его производные находят все возрастающее применение в медицине, хроматографии и для других целей. Широкую известность полисахарид декстран приобрел в связи с тем, что водные растворы некоторых препаратов этого полимера с молекулярным весом 35000-70000 и низкой степенью разветвленности являются эффективными заменителями плазмы крови при кровопотере и шоке. Чрезвычайно важным является использование декстрана при получении сефадексов, которые широко применяются в гель-хроматографии [3-6].

Декстран(ы) – полисахариды, которые получают в процессе культивирования микроорганизмов *Leuconostoc mesenteroides*, *Leuconostoc dextranicum*, *Streptobacillum dextranicum*. Продуктом микробиологического синтеза является так называемый нативный декстран, который представляет собой биополимер с высоким, достигающим нескольких десятков миллионов молекулярным весом и высокой степенью полидисперсности (коэффициент полидисперсности  $M_w/M_n=102-103$ ). Основная молекулярная цепь декстрана состоит из ангидро-D-глюкопиранозных звеньев, соединенных преимущественно  $\alpha$ -1,6-гликозидными связями, и ответвлений от основной цепи с помощью  $\alpha$ -1,2-,  $\alpha$ -1,3- или  $\alpha$ -1,4-гликозидных связей. Известны декстраны, молекулы которых являются практически неразветвленными, а элементарные звенья на 95% соединены  $\alpha$ -1,6-гликозидными связями.

Известно, что снижение молекулярного веса нативного декстрана осуществляют путем кислотного гидролиза (применяется в промышленных условиях), ферментативной деструкции, алкоголиза, термической деструкции, обработки перекисью водорода,  $\gamma$ -, УФ- и рентгеновским облучением, действием ультразвука.

Гидролиз и последующее фракционирование позволяет уменьшить величину степени полидисперсности  $M_w/M_n$  до 1,2–1,5. Естественно, в результате кислотного гидролиза происходит также уменьшение степени разветвленности макромолекул декстрана. Однако следует отметить, что  $\alpha$ -1,6-гликозидные связи имеют относительно более высокую устойчивость к кислотному гидролизу.

В нашем исследовании мы использовали декстран с молекулярной массой 500000 (Dextran T-500; Made in Austria; Производитель – LOBA Chemie Wien Fischamend, Australanal praparate).

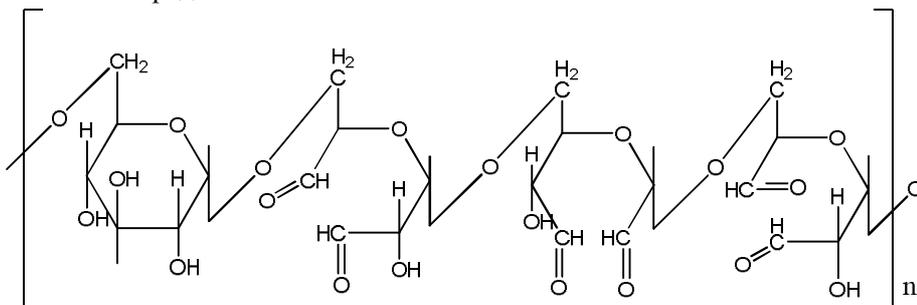
Одно из известных направлений преобразования декстрана является использование разнообразных окислителей (йодной кислоты, хлорита натрия, соединений  $\text{Ce}^{4+}$  или  $\text{V}^{5+}$ , системы диметилсульфоксид - уксусный ангидрид и др.), позволяющих получить карбонилсодержащие производные декстрана и провести синтез на основе этих оксопродуктов новых производных декстрана: 2-(3'-амино-4'-метоксифенил) – сульфонилэтилового эфира декстрана, привитых сополимеров декстрана с полиакриловой кислотой или поли-2-метил-5-винилпиридином, привитого сополимера декстрана и полиметилметакрилата, привитого сополимера декстрана и крахмала, сополимера декстрана и инсулина, модифицированных декстранов, к которым за счет

реакционноспособных групп привиты фармацевтические препараты, флуоресцентных производных декстранов, митохондриальных маркеров на основе ПАА геля и др.[6–11].

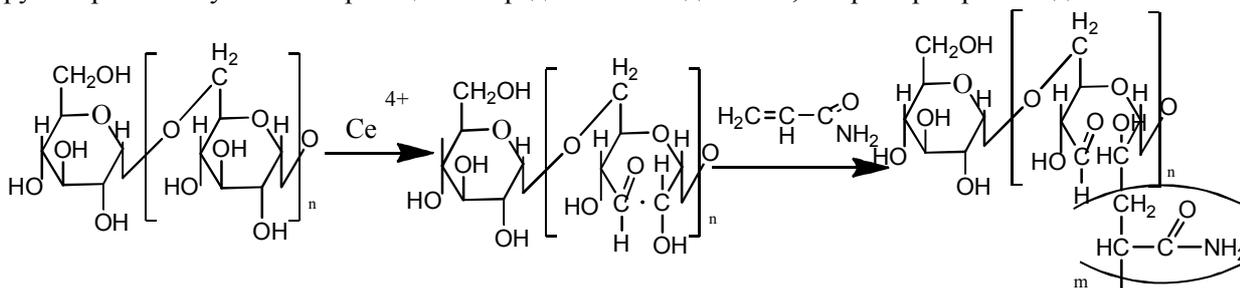
Обычно для инициирования полимеризации АА используются различные инициаторы: ДАК (динитрил азобисизомаляной кислоты), перекись бензоила в апротонных растворителях, а также персульфат натрия, минеральные кислоты в водных системах. Попытки получения привитых сополимеров декстран-ПАА (D-g-ПАА) в присутствии радикальных инициаторов (ДАК, перекись бензоила) – за счёт присоединения растущих макрорадикалов ПАА на основную цепь полисахарида, предположительно приводит к трудноразделимой смеси полимеров (декстран; ПАА), что не представляет практического интереса. Поэтому в дальнейшем мы сосредоточились на прививке ПАА в процессе окисления декстрана. При этом предполагалось, что при окислении углеводного фрагмента образуются радикалы, которые иницируют прививку акриламида на модифицированном полисахаридном остове.

В настоящей работе мы исследовали применение окислительно-восстановительных систем с участием  $\text{Ce}^{4+}$  (гексанитратоцерата (IV) аммония) с целью получения сополимеров декстран-ПАА, декстран-ПАА-люминофор.

Так, известно[6], что окисление декстрана йодной кислотой приводит к образованию водорастворимого продукта, дающего реакцию на альдегидные группы (продукт условно назван «диальдегиддекстраном»). В гомогенной среде эта реакция протекает с высокой скоростью (при ведении в реакцию 1 моля  $\text{HIO}_4$  на 1 элементарное звено окисление заканчивается за 25 минут). По мнению авторов [6], строение продукта частичного окисления декстрана йодной кислотой может быть представлено схемой:



В ряде сообщений [7, 9] используется окисление декстрана  $\text{Ce}^{4+}$  для последующих превращений, считая, что реакция протекает аналогично. Описан синтез привитых сополимеров декстрана и полиакриламида со сравнительно короткими привитыми цепями при использовании соединений  $\text{Ce}^{4+}$  для инициирования привитой сополимеризации. Авторы считают, что в процессе окисления полимерной цепи полисахарида образуются свободные радикалы, которые иницируют прививочную полимеризацию непредельных соединений, например акриламида:



Наличие, в частично окисленном декстране, реакционноспособных альдегидных групп (легко подтверждается образованием соответствующих оснований Шиффа, гидразонов) позволяет модифицировать «диальдегиддекстран».

Образование альдегидной группы при окислении декстрана было подтверждено нами качественной реакцией на альдегидную группу – с нитрофенилгидразином. Цвет раствор изменился с желтого на оранжевый и выпал осадок соответствующего производного. Подтверждением наличия альдегидной группы также является ИК-спектр, в котором поглощение альдегидной группы в области  $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1). Безусловно, частично в условиях реакции часть альдегидных групп превратилась в карбоксильные.

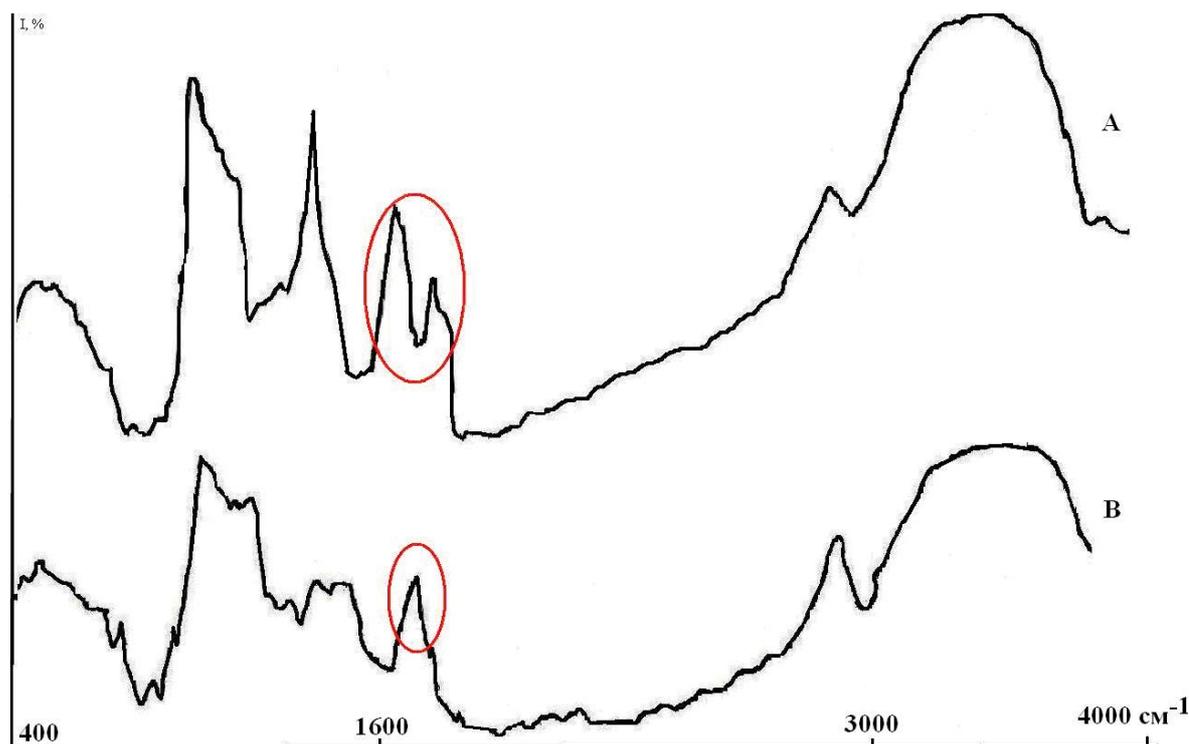
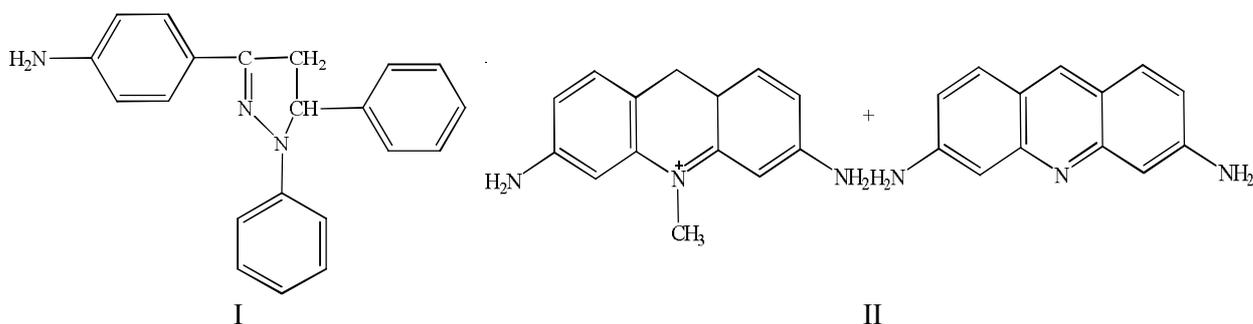


Рисунок 1. ИК-спектр окисленного декстрана (А) и декстрана (В)

Для модификации окисленного декстрана были использованы следующие люминофоры – 3-(4-аминофенил)-1,5-дифенил-4,5-дигидропиразол (I), триафлавин (II):



Исходные гидрохлориды люминофоров (I) и (II) растворяли в метаноле, нагревали до полного растворения, после, для нейтрализации HCl, прибавляли аммиак. Продолжали нагрев в течении 15-20 мин. При охлаждении выпадал осадок свободного амина, который фильтровали, сушили и использовали для получения оснований Шиффа с окисленным декстраном. Для указанного взаимодействия декстран и гексанитратоцерата (IV) аммония растворяли в воде и добавляли HNO<sub>3</sub>. Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут и добавляли раствор I (или II) в метаноле. Смесь кипятили в течении 3 часов. Полученный раствор выпаривали, полученное вещество пересаждали и исследовали. Предварительные исследования не дают уверенности в качестве продукта, поэтому завершение этих опытов оставили на будущее.

В ряде опытов (см. табл. 1) мы выяснили, что (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) может выступать не только окислителем углевода, но и инициатором полимеризации акриламида. При полимеризации в водной среде, где АА хорошо растворим, использование Ce<sup>4+</sup> приводит к быстрому превращению АА в ПАА практически с количественным выходом (оптимальные условия – опыты 3, 4 и 6, см. табл. 1).

Механизм иницирования не изучен, но, по всей видимости, в этом случае идет окисление винильного фрагмента АА, что и вызывает полимеризацию. Не исключается и влияние присутствующих в системе пероксидных соединений.

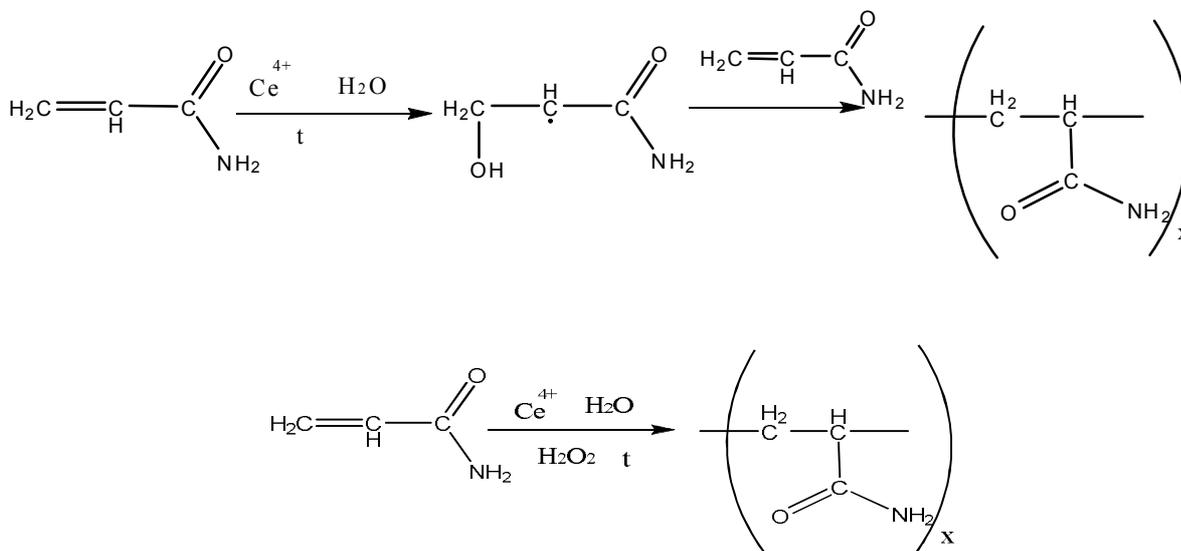


Таблица 1. Оптимизация условий получения ПАА и окисления декстрана

№ опыта	Растворитель, V, мл	АА, м, г	Д, м, г	Инициатор радикал. полимеризации, м, г	(Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ), м, г	Время реакции, час	Завершение процесса (осаждение ацетоном), ПАА м, г
Оптимизация условий							
1	АП* (30)	0,3		ПБ(0,1)	—	2	0,2
2	H <sub>2</sub> O (50)	5		—	0,05	2,5	4
3	<b>H<sub>2</sub>O (30)</b>	<b>3</b>		—	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>2,9**</b>
4	<b>H<sub>2</sub>O (25)</b>	<b>1,5</b>		<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 мл)</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>1,4**</b>
5	H <sub>2</sub> O (25)	1,5		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 мл)	—	0,3	—
6	<b>H<sub>2</sub>O (30)</b>	<b>3</b>		—	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>3**</b>
7	H <sub>2</sub> O (30)	1		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,2	0,5	0,75
Синтез окисленного декстрана («диальдегиддекстран»)							
О-1	H <sub>2</sub> O (30)	—	1		0,2 + 1,2мл HNO <sub>3</sub>	1	Продукт глубокого окисления
О-2	H <sub>2</sub> O (30)	—	0,5	— +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 мл)	0,2 —	0,3 0,3	Продукт для прививки

\* АП – апротонный растворитель (ацетон, метилэтилкетон, нитрометан, диоксан и др.);

ПБ – пероксид бензоила;

\*\* Молекулярная масса (ММ), определенная методом осмометрии, для полимеров, полученных в лучших вариантах опытов: № 3 – 35000, № 4 – 31000 и № 6 – 39000. С целью определения степени полидисперсности образующихся полимеров ММ полимера из опыт № 4 была определена вискозиметрически – 55000. Величина степени полидисперсности (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) для полимера из указанного опыта (№ 4) – 1,4.

Для оптимизации процесса была проведена серия опытов (часть результатов представлена в табл. 1 и экспериментальной части). С целью уменьшения количества вводимого инициатора и

более эффективного его использования в ряде опытов мы дополнительно вводили нитратную кислоту, пероксид водорода.

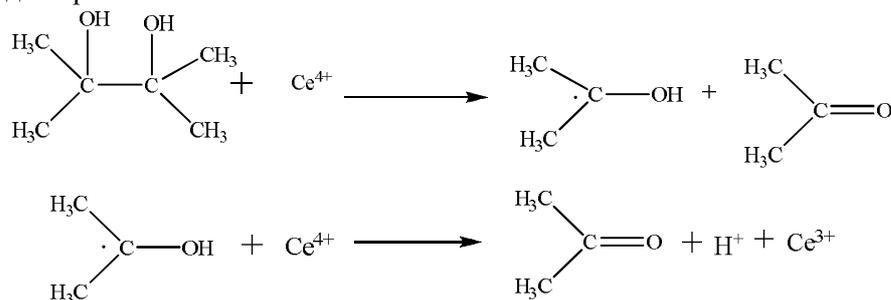
В присутствии пероксида водорода процесс образования инициирующих радикалов можно представить следующим уравнением:



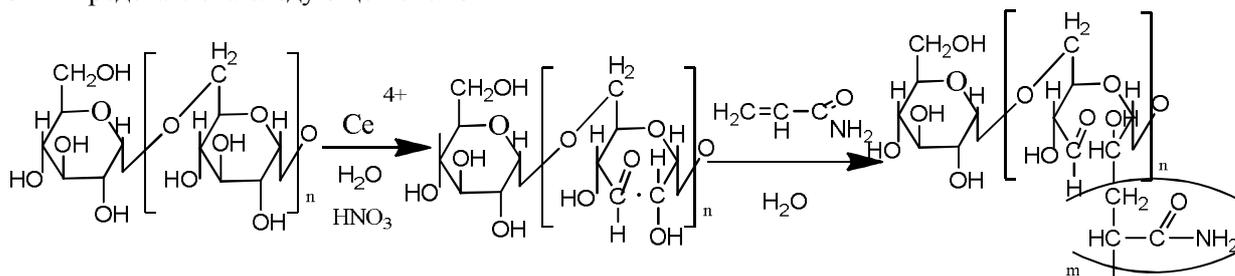
Однако, следует отметить, что в присутствии кислоты может происходить частичный гидролиз декстрана и, таким образом, будет протекать одновременно два процесса – в результате гидролиза полисахарида будет уменьшаться его остов (и молекулярная масса), а в результате прививки на остов ПАА молекулярная масса конечного сополимера должна расти.

В дальнейших разработках методик синтеза сополимера декстран-ПАА, было выяснено, что сополимеры, полученные методами 3 и 6 (см. экспериментальную часть), малорастворимы в воде, предположительно из-за жестких окислительных условий.

Механизм образования свободного радикала, установленного для диолов [7], вероятно, применим и для декстрана:



Общая реакция прививочной сополимеризации декстран-ПАА в нашем эксперименте может быть представлена следующей схемой:

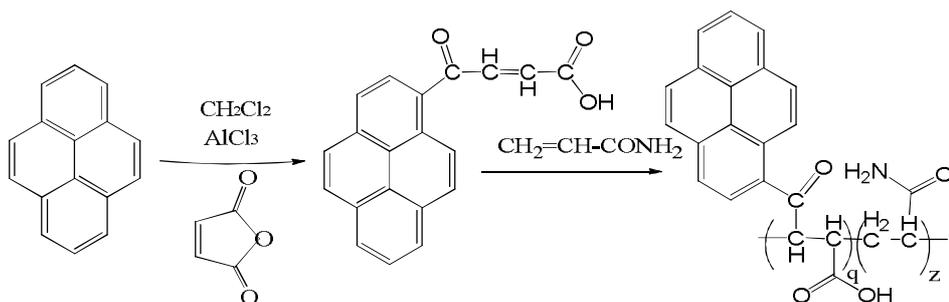


Подтверждением образования полученных сополимеров декстран-ПАА являются ИК-спектры (интенсивный пик в области 1670 см<sup>-1</sup> соответствует -CONH<sub>2</sub>, -COOH – группам, выше 1700 – -CHO – группе, в области ≈3500 см<sup>-1</sup> интенсивный пик характеризует валентные колебания OH-групп и образование водородной связи). Сравнение результатов опытов № 1 – № 7 по оптимизации процесса получения сополимеров декстран-ПАА (Dextran-g-PAА) показывает, что лучшими методами являются 7,8.

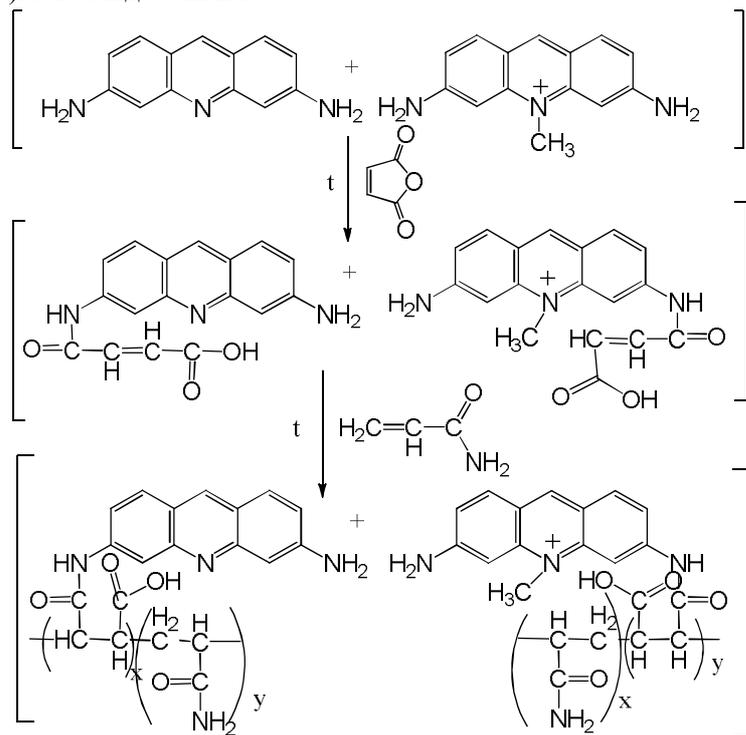
Для получения сополимеров АА и специально функционализированных люминофоров (4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты, смеси N-(6-аминокридинил-3)малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида и 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолина) были проведены процессы ацилирования пирена, триафлавина и аминзамещенного ТФП.

Ацилирование пирена проводили малеиновым ангидридом в среде CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутствии катализатора AlCl<sub>3</sub>. Ацилирование триафлавина и аминзамещенного ТФП малеиновым ангидридом проводили путем сплавления реагентов на песчаной бане. N-арилмалеамиды и (3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновая кислота были введены в сополимеризацию с АА, в соответствии с ниже представленными схемами реакций:

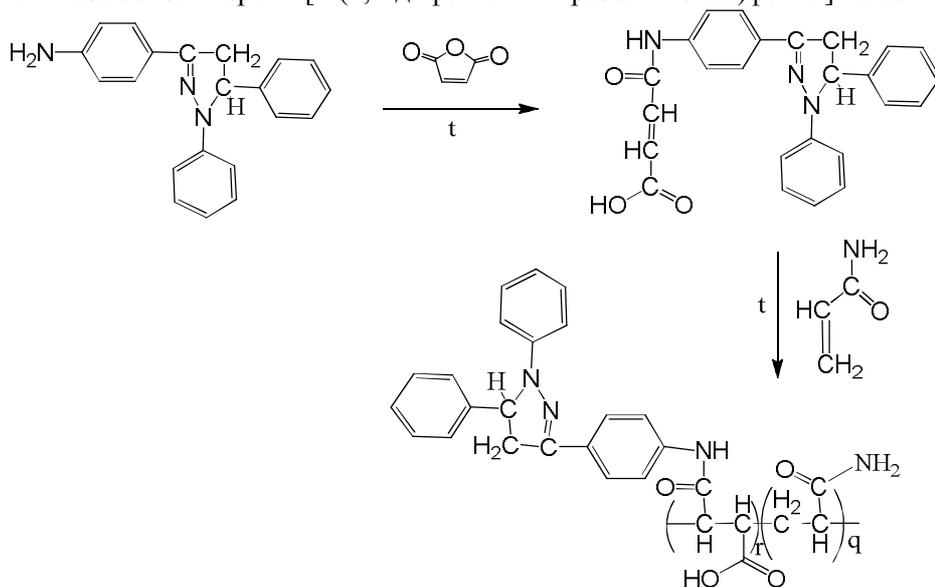
- стадии синтеза сополимера 4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты-ПАА



- стадии синтеза сополимера N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида с ПАА.



- стадии синтеза сополимера N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида-ПАА



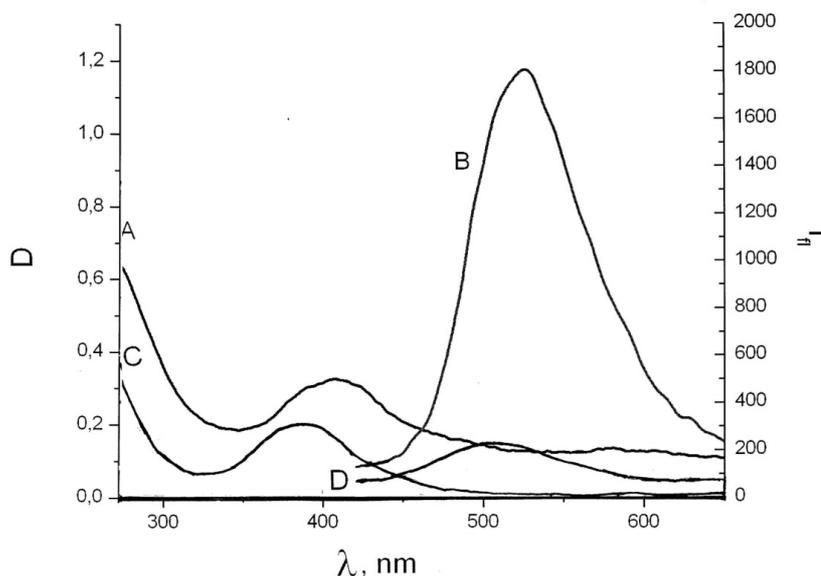
Полученные таким образом сополимеры АА и специально функционализированных люминофоров представляют собой твердые флуоресцирующие образцы, легко растворимы в воде. Со-

полимер смеси N-(6-амиоакридинил-3)-малеаида и N-(6-амио-10-метилакридинил-3)-малеаида с АА, а также сополимер N-[4-(1,5-дифенил-2-пиазолин-3-ил)фенил]малеаида с АА мы получали ранее [1] в отличающихся от настоящих условиях, однако по данным спектральных исследований продукты почти идентичны.

Проведенные нами исследования (электронные спектры поглощения и флуоресценции, ИК-спектры) подтверждают образование указанных выше структур. На ИК-спектрах, мы наблюдали интенсивный пик в области  $1670\text{ см}^{-1}$ , который соответствует колебаниям  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  групп, и в области  $3200\text{-}3400\text{ см}^{-1}$  интенсивные пики, которые обусловлены валентными колебаниями  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}$  групп и образованием водородной связи). Данные по спектрам поглощения и флуоресценции наиболее эффективных флуоресцирующих сополимеров приведены в табл. 2., а на рис. 2 - спектры ПАА производных «трипафлавина».

**Таблица 2.** Спектральные характеристики мономеров и их сополимеров с АА

Сополимер	$\lambda_{\text{max}}$ , поглощения (нм)		$\lambda_{\text{max}}$ , флуоресценции (нм)	
	мономер	полимер	мономер	полимер
сополимер N-(6-амиоакридинил-3)-малеаида и N-(6-амио-10-метилакридинил-3)-малеаида с АА.	405	390	535	500
сополимер N-[4-(1,5-дифенил-2-пиазолин-3-ил)фенил]малеаида с АА	380	380	525	495
сополимер 4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты с АА	345 390	340 390	480 510	500



**Рисунок 2.** **А** - Спектр поглощения смеси N-(6-амиоакридинил-3)-малеаида и N-(6-амио-10-метилакридинил-3)-малеаида; **В** - спектр флуоресценции смеси N-(6-амиоакридинил-3)-малеаида и N-(6-амио-10-метилакридинил-3)-малеаида; **С** - спектр поглощения сополимера N-(6-амиоакридинил-3)-малеаида и N-(6-амио-10-метилакридинил-3)-малеаида с АА; **Д** - спектр флуоресценции сополимера N-(6-амиоакридинил-3)-малеаида и N-(6-амио-10-метилакридинил-3)-малеаида с АА.

Использованный нами подход получения сополимеров путем сополимеризации специально функционализированных люминофоров с АА, полисахаридами и т.д., представляет практический интерес, особенно, в соответствии с литературными данными, для медико-биологических исследований. Получение таких же низкомолекулярных сополимеров ПАА (олигомеров) целесообразно для придания люминофорам водорастворимости. Кроме того, водорастворимые флуо-

ресцирующие сополимеры на основе ПАА можно использовать для контроля остаточных количеств ПАА в сточных водах.

### Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных соединений (в таблетках КВг) измеряли на спектрометре Specord IR-75. Электронные спектры поглощения измеряли для водных растворов на спектрофотометре «Hitachi-3210», спектры флуоресценции – на спектрофотометре „Hitachi U-850”. (длина волны возбуждения выбиралась в максимуме полосы поглощения изучаемого соединения).

#### Оптимизация синтеза ПАА

**Метод 1.** В круглодонной колбе на 100 мл растворили акриламид (300 мг) в 30 мл апротонного растворителя и добавили инициатор реакции — перекись бензоила. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течении двух часов. Полученный полимер осаждали ацетоном и сушили на воздухе.

**Метод 2.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (5 г) в 50 мл воды и добавляли  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (50 мг). Реакционную смесь нагревали и кипятили с обратным холодильником в течении 2 час. 30 мин. Полученный полимер охлаждали и осаждали ацетоном. Оставляли сушить на воздухе 5-7 дней. Выход = 4 г.

**Метод 3.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (3 г) в 30 мл воды, реакционную смесь прогревали и кипятили с обратным холодильником в течении 30 мин. После добавили раствор  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (200 мг) и продолжали прогрев в течении 20 мин. Полученный полимер охлаждали и осаждали ацетоном. Оставляли сушить на воздухе 5-7 дней. Выход = 2,9 г.

**Метод 4.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (1,5 г) в 25 мл воды, реакционную смесь прогревали и кипятили с обратным холодильником в течении 20 мин. Затем добавили раствор  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (200 мг) и 5 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нагрев прекращали при просветлении окраски смеси. Полученный полимер осаждали ацетоном, сушу 5-6 дней. Выход = 1,4 г.

**Метод 5.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (1,5 г) в 25 мл воды, реакционную смесь прогревали и кипятили с обратным холодильником в течении 20 мин. Затем добавили 5 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Полимер не осадился.

**Метод 6.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (3 г) в 30 мл воды и добавили  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (200 мг) в холодный раствор. При постепенном нагреве с обратным холодильником наблюдали образование полимера. Смесь кипятили в течении 30 мин. Полученный полимер охлаждали и осаждали ацетоном. Продукт оставляли сушить на воздухе 5-7 дней. Выход = 3 г.

**Метод 7.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли АА (1 г) в 30 мл воды, реакционную смесь прогревали и кипятили с обратным холодильником в течении 30 мин. После добавили раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (200 мг) и продолжали прогрев в течении 20 мин. Полученный полимер охлаждали и осаждали ацетоном. Оставляли сушить на воздухе 5-7 дней. Выход = 0,75 г.

Сравнение опытов показывает, что лучшими методами являются 3, 4 и 6.

#### Синтез частично окисленного декстрана (модифицированного декстрана)

**Метод 1.** В круглодонной колбе растворяли декстран (1г) и  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (200 мг) в 30 мл воды, добавляли  $\text{HNO}_3$  (1,2 мл). Реакционную смесь нагревали в течении 1 часа, охлаждали, сушили в сушильном шкафу и использовали для дальнейшего исследования.

**Метод 2.** В круглодонной колбе растворяли декстран (0,5 г) и  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (200 мг) в 30 мл воды. Реакционную смесь нагревали в течении 20 мин., добавили 5 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ , продолжали нагрев до перехода окраски в бледно-желтую. Оставляли для получения полимера с АА.

#### Синтез азометина диальдегиддекстрана с 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолином

В круглодонной колбе на 50 мл растворяли декстран (310 мг) и  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (100 мг) в 10 мл воды и добавляли  $\text{HNO}_3$  (1 мл). Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут и добавляли 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолин (50 мг), растворенный при нагревании в

10 мл метанола. Смесь нагревали и кипятили в течении 3 часов. Полученный раствор выпаривали, полученное вещество переосаждали и оставляли для дальнейших исследований.

**Синтез N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида**

В колбе сплавляли 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолин ( 1 г) и малеиновый ангидрид (2 г) на песчаной бане. Полученный сплав растворяли в воде, избыток малеинового ангидрида гидролизровался, нерастворившийся осадок отфильтровали и перекристализовали, для чего осадок растворяли при нагревании в нитрометане, выпавшее вещество фильтровали, сушили. Использовали для получения сополимера с ПАА, декстраном.

**Синтез смеси N-(6-аминоакридинил-3)малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида.**

В колбе сплавляли трипафлавин ( 150 мг) и малеиновый ангидрид (500 мг) на песчаной бане. Полученный сплав растворяли в воде, избыток малеинового ангидрида гидролизровался, нерастворившийся осадок отфильтровали и перекристализовали – осадок растворяли в нитрометане, выпавшее вещество фильтровали, сушили. Использовали для получения сополимера с ПАА, декстраном.

**Синтез 4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты.**

Растворы пирена (500 мг) в 50 мл хлористого метилена ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и малеинового ангидрида в 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  смешивали, при перемешивании порционно добавляли катализатор  $\text{AlCl}_3$  (500 мг). Раствор постепенно изменял окраску в темно-зеленую. Смесь выдерживали при комнатной температуре и 12 часов, добавляли лёд-воду, образовавшиеся две фазы (водную и органическую) разделяли. Полученные растворы выпаривали, продукт экстрагировали хлористым метиленом.

**Методики синтеза сополимера N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида-ПАА**

*Метод 1.* В круглодонной колбе на 100 мл растворяли N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида (500 мг) в диоксане (20 мл) при нагревании, добавляли раствор АА (500 мг) в диоксане и ДАК (50 мг). Реакционную смесь нагревали и кипятили, спустя 20-25 мин. наблюдали образование полимера (белый творожный осадок), продолжали кипение на песчаной бане. Смесь охлаждали, осаждали ацетоном. Выход = 0,450 г.

*Метод 2.* В круглодонной колбе на 100 мл растворяли N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида (500 мг) в 20 мл воды, добавляли раствор АА (500 мг) в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и раствор ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (200 мг). Реакционную смесь кипятили на протяжении 3 часов. Выход = 0, 820г.

*Метод 3.* В круглодонной колбе на 100 мл растворяли 1.8 г акриламида и 0.2 г N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида в 30 мл этилацетата. После полного растворения добавляли 0.05 г динитрила азодиизомаэляной кислоты. Реакционную смесь нагревали в течение часа до интенсивного выпадения осадка. Полученный осадок фильтровали на стеклянном фильтре, промывали этилацетатом, сушили в темном месте. Выход = 1 г.  $M_n = 105000$ .

**Методики синтеза сополимера N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида-ПАА**

*Метод 1.* В круглодонной колбе на 100 мл растворяли смесь N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида (500 мг) в 20 мл воды при нагревании (в холодной воде не растворяется), добавляли раствор АА (500 мг) в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6)$  (50 мг). Реакционную смесь кипятили на протяжении 3 часов. Охлаждали, осаждали. Осадок мало.

*Метод 2.* В круглодонной колбе на 100 мл растворяли смесь N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида (500 мг) в диоксане (20 мл) при нагревании, добавляли раствор АА (500 мг) в диоксане и ДАК (50 мг). Реакционную смесь нагревали и кипятили, спустя 10-15 мин. наблюдали образование полимера, продолжали кипение на песчаной бане. Смесь охлаждали, осаждали ацетоном. Выход = 0,380 г.

**Метод 3.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли смесь N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида (500 мг) в 20 мл воды при нагревании (в холодной воде не растворяется), добавляли раствор АА (500 мг) в 10 мл H<sub>2</sub>O и (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (200 мг). Реакционную смесь кипятили на протяжении 3 часов. Охлаждали, осаждали. Выход = 0,760г.

#### **Синтез сополимера 4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты-ПАА**

В круглодонной колбе на 100 мл растворяли 4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновую кислоту (50 мг) в диоксане (20 мл) при нагревании, добавляли раствор АА (500 мг) в диоксане и ДАК (50 мг). Реакционную смесь нагревали и кипятили, спустя 20-25 мин. наблюдали образование полимера, продолжали кипение на песчаной бане 3 часа. Смесь охлаждали, осаждали ацетоном.

#### **Оптимизация синтеза декстран-ПАА (Dextran-g-ПАА)**

**Метод 1.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (310 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (100 мг) в 10 мл воды и добавляли HNO<sub>3</sub> (1 мл). Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут и, не выключая нагрев, добавляли АА (300 мг), растворенный в 5 мл метилэтилкетоне, и перекись бензоила (50мг). Смесь кипятили в течении 2 часов, охлаждали, сополимер выделяли, сушили.

**Метод 2.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (310 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (100 мг) в 10 мл воды и добавляли HNO<sub>3</sub> (1 мл). Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут, добавляли HCHO (3 мл) и продолжали кипячение. Через 20 минут после добавления формалина, не выключая горелку, добавляли АА (300 мг), растворенный в метилэтилкетоне (10 мл), и инициатор полимеризации ДАК (50 мг). Смесь кипятили в течении 3 часов, охлаждали, образовавшийся сополимер осаждали.

**Метод 3.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (310 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (100 мг) в 10 мл воды и добавляли HNO<sub>3</sub> (1 мл). Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут, смесь нейтрализовали 10% раствором KOH. Для нейтрализации 8 мл раствора KOH, выпал осадок предположительно Ce<sup>3+</sup>, который отфильтровали. Полученный раствор прогревали в течении 40 минут и добавляли АА (300 мг), растворенный в метилэтилкетоне (10 мл), а через 20 мин. - ДАК (50 мг) в 4 мл метилэтилкетоне. Смесь нагревали в течении 2 часов и осаждали изопропанолом труднорастворимый в воде полимер.

**Метод 4.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (310 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (100 мг) в 10 мл воды и добавляли HNO<sub>3</sub> (1 мл). Реакционную смесь прогревали в течении 30 минут, смесь нейтрализовали 10% раствором KOH. Для нейтрализации 8 мл раствора KOH, выпал осадок предположительно Ce<sup>3+</sup>, который отфильтровали. Полученный раствор прогревали в течении 40 минут и добавляли АА (300 мг), растворенный в диоксане (30 мл), а через 20 мин. - ДАК (50 мг) в диоксане (10 мл). Смесь нагревали в течении 2 часов, сополимер выделяли осаждением.

**Метод 5.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (1г) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (200 мг) в 40 мл воды. Реакционную смесь нагревали и кипятили в течении часа, после добавляли АА (5 г) растворенный в 15 мл воды. Продолжали нагрев и кипячение в течении 2 часов. Полученный продукт охлаждали и осаждали ацетоном. Оставляли сушить на воздухе 5-7 дней.

**Метод 6.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (1 г) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (200 мг) в 25 мл воды и добавляли HNO<sub>3</sub> (1,2 мл). Реакционную смесь нагревали и кипятили в течении 40 минут, до прекращения реакции окисления. В горячий раствор добавляли АА (3 г), растворенного в 15 мл воды, и продолжали нагрев в течении 2 часов. Охлаждали и осаждали ацетоном трудно растворимый в воде полимер. Выход = 3,2 г.

**Метод 7.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (500 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (130 мг) в 25 мл воды и добавляли H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 мл) 10%. Раствор стал темно-оранжевого цвета. Реакционную смесь нагревали и кипятили в течении 30 минут, до прекращения реакции окисления. К смеси добавляли АА (1,5 г) в 20 мл H<sub>2</sub>O. Продолжали нагрев в течении 3 часов. Охлаждали, осаждали ацетоном легко растворимый в воде сополимер. Выход = 1,9 г (M<sub>n</sub> = 290000).

**Метод 8.** В круглодонной колбе на 100 мл растворяли декстран (500 мг) и (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) (130 мг) в 25 мл воды и добавляли H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 мл) 10%. Раствор стал темно-оранжевого цвета. Реакционную смесь нагревали и кипятили в течении 30 минут, до прекращения реакции окисле-

ния. К смеси добавляли АА (1,5 г) в 20 мл H<sub>2</sub>O. Раствор кипятили, после перехода окраски, прикапывали H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (в 3-4 приема). Полученную смесь охлаждали, осаждали ацетоном легко растворимый в воде сополимер. Сушили на воздухе. Выход = 1,9 г ( $M_n = 290000$ ).

Лучшие методы получения сополимеров декстран-ПАА (Dextran-g-ПАА) – № 6 – № 8.

### Выводы

Разработаны новые условия получения ПАА и водорастворимых сополимеров АА. Исследованные новые подходы для инициирования реакций полимеризации и прививки (путем использования окислительно-восстановительных систем, в которых окислителем являлся Ce<sup>4+</sup>) позволяют проводить прививку ПАА цепей на полисахариды.

Сополимеры, содержащие привитые цепи ПАА на полисахаридах, а также сополимеры АА и специально функционализированных люминофоров (4-(3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты, N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида, а также смеси N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида), – водорастворимые сополимеры.

Использованный нами подход получения сополимеров – прививка флуоресцирующих веществ на готовые полимерные цепи или сополимеризация специально функционализированных люминофоров с АА, полисахаридами и т.д. представляет практический интерес.

Изучены ИК-спектры, электронные спектры поглощения и флуоресценции исследованных мономеров и сополимеров. Спектральные данные согласуются с предполагаемым строением продуктов. Полученные сополимеры АА и (3-пиренил)-4-оксо-2-бутеновой кислоты, АА и N-[4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)фенил]малеамида, а также АА и смеси N-(6-аминоакридинил-3)-малеамида и N-(6-амино-10-метилакридинил-3)малеамида интенсивно флуоресцируют в области 400-600 нм, что обуславливает возможность их практического использования.

### Литература

1. Шкумат А.П. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими свойствами. VIII. Водорастворимые сополимеры акриламида и N-замещенных амидов малеиновой кислоты //Вісник Харківського національного університету. 2011. № 976. Хімія. Вип. 20(43). – с. 74-83.
2. Шкумат А.П. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими свойствами. IX. Новые водорастворимые сополимеры акриламида //Вісник Харківського національного університету. 2012. № 1026. Хімія. Вип. 21(44). – с. 126-133.
3. Абрамова Л.И. Полиакриламид // Л.И. Абрамова, Э.П. Байбурдов – М.: Химия, 1992. – 192с.
4. Николаев А.Ф. Водорастворимые полимеры // А.Ф. Николаев - : Л.: Химия, 1979. – 144с.
5. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // В.Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. – 1997. - №5, С 48-53.
6. Вирник А.Д. Декстран и его производные // А.Д. Вирник, К.П. Хомяков, И.Ф. Скокова. // Журнал «Успехи химии» вып.7. – 1975, С 1280 – 1301.
7. Graft Polymerization Kinetics of Acrylamide Initiated by Ceric Nitrate – Dextran Redox Systems // R. H. Wallace, D. G. Jonyg. // J. Polimer Sci. – 1966, A—I. Vol. 4 P. 1129 – 1190.
8. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management / R.E. Sojka, D.L. Bjerneberg, J.A. Entry [et al.] // Advances in Agronomy. - 2007. Vol 92, P. 75-162.
9. Light scattering and viscometry study of star – like Dextran – graft – Polyacrylamide // Kutsevol N., Bezuglyi M., Melnyk N. // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol 3, No 4. – P. 263 – 268.
10. Патент 2426545 РФ. Способы получения флуоресцентных производных декстранов. // Шкурупий В.А., Лузгина Н.Г., Троицкий А.В., Гуляева Е.П. // заяв. 2010116514/15, 26.04.2010.
11. Human identification analysis to forensic purposes with two mitochondrial markers in polyacrylamide mini gel / Luciana Caenazzo, Francesca Ceola, Elena Ponzano, Enrico Novelli // Forensic Science International: Genetics Supplement Series. – 2008. Vol. 1, N 1. – P. 266-268.

### References

1. Shkumat A.P. Poisk novykh ljuminoforov s zadannymi fiziko-khimicheskimi svojjstvami. VIII. Vodorastvorimye sopolimery akrilamida i N-zameshennykh amidov maleinovojj kisloty //Vistnik KHarkivs'kogo nacional'nogo universitetu. 2011. № 976. KHimija. Vip. 20(43). - s. 74-83.
2. Shkumat A.P. Poisk novykh ljuminoforov s zadannymi fiziko-khimicheskimi svojjstvami. IKN. Novye vodorastvorimye sopolimery akrilamida //Vistnik KHarkivs'kogo nacional'nogo universitetu. 2012. № 1026. KHimija. Vip. 21(44). - s. 126-133.
3. Abramova L.I. Poliakrilamid // L.I. Abramova, E`P. Bayburdov - M.: Himiya, 1992. - 192s.
4. Nikolaev A.F. Vodorastvorimy'e polimery' // A.F. Nikolaev - : L.: Himiya, 1979. - 144s.
5. Kurenkov V.F. Vodorastvorimy'e polimery' akrilamida // V.F. Kurenkov // Sorosovskiy obrazovatel'ny'y jurnal. - 1997. - №5, S 48-53.
6. Virnik A.D. Dekstran i ego proizvodny'e // A.D. Virnik, K.P. Homyakov, I.F. Skokova. // Jurnal «Uspehi himii» vy'p.7. - 1975, S 1280 - 1301.
7. Graft Polymerization Kinetics of Acrylamide Initiated by Ceric Nitrate – Dextran Redox Systems // R. H. Wallace, D. G. Jonyg. // J. Polimer Sci. – 1966, A—I. Vol. 4 P. 1129 – 1190.
8. Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management / R.E. Sojka, D.L. Bjerneberg, J.A. Entry [et al.] // Advances in Agronomy. - 2007. Vol 92, P. 75-162.
9. Light scattering and viscometry study of star – like Dextran – graft – Polyacrylamide // Kutsevol N., Bezuglyi M., Melnyk N. // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol 3, No 4. – P. 263 – 268.
10. Patent 2426545 RF. Sposoby' polucheniya fluorescentny'h proizvodny'h dekstranov. // SHkurupiy V.A., Luzgina N.G., Troickiy A.V., Gulyaeva E.P. // zayav. 2010116514/15, 26.04.2010
11. Human identification analysis to forensic purposes with two mitochondrial markers in polyacrylamide mini gel / Luciana Caenazzo, Francesca Ceola, Elena Ponzano, Enrico Novelli // Forensic Science International: Genetics Supplement Series. – 2008. Vol. 1, N 1. – P. 266-268.

*Поступила в редакцию 18 августа 2014 г.*

А. П. Шкумат, Ю.Ю. Пустоварова. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. XI. Нові синтези кополімерів на основі поліакриламіді.

Досліджені нові підходи для ініціювання реакції полімеризації акриламіді (AA) – використанням  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ . Синтезовані та дослідженні кополімери декстран-ПАА, декстран-люмінофор, ПАА-люмінофор. Вивчені ІЧ-спектри, спектри люмінесценції і поглинання.

**Ключові слова:** синтез, ПАА, люмінофори, УФ-, ІЧ-спектри, спектри флуоресценції і поглинання.

A. P. Shkumat, Y. Y. Pustovarova. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XI. New syntheses of copolymers on the basis of polyacrylamide.

New approaches for the initiation of polymerization of acrylamide (AA) with the uses of  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$  have been suggested. A number of copolymers, dextran-PAA, dextran-luminophores, PAA-luminophores etc., have been synthesized and examined. IR spectra, spectra of absorption and of luminescence have been registered.

**Key words:** synthesis, PAA, luminophores, UV-, IR- spectrums, spectrums of absorption and fluorescence.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 66.094.3:66.097.8:547(789.11+565.2)+535.378

## АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 4-(3',4'-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)ТИАЗОЛА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

**В.В. Одарюк<sup>1</sup>, Л.В. Каниболоцкая<sup>1</sup>, И.Д. Одарюк<sup>1</sup>, Н.И. Бураков<sup>2</sup>, А.Л. Каниболоцкий<sup>2</sup>,  
А.Н. Шендрик<sup>1</sup>**

Методом хемилюминесценции исследовано влияние 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазолов на инициированное окисление этилбензола молекулярным кислородом. Установлено, что дигидроксифенилтиазолы ингибируют окисление, обрывая цепи окисления по реакции с пероксирадикалами. Антирадикальным центром, обуславливающим ингибирование, является фрагмент пирокатехина. Определены параметры антиоксидантного действия и предложен механизм процесса.

**Ключевые слова:** дигидроксифенилтиазол, этилбензол, антиоксидант, хемилюминесценция, антирадикальная активность.

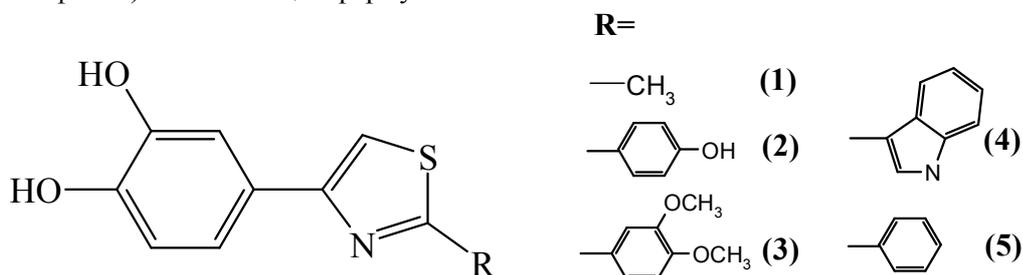
Среди производных тиазола найдены соединения с противовоспалительной, психотропной, антибактериальной, фунгицидной, противовирусной активностями [1]. Аминотиазолы являются перспективными ингибиторами окислительных реакций, сочетающих антиоксидантные свойства с другими видами физиологического воздействия [2,3]. В то же время, об антиоксидантном действии тиазолов, содержащих фрагменты фенолов, имеются лишь некоторые сведения [4,5].

Изученные в данной работе 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазолы (ДФТ) являются гибридными соединениями известного ингибитора радикально-цепных процессов окисления органических веществ – пирокатехина и структурного фрагмента многих биологически активных соединений – тиазола. Ранее было показано, что ДФТ являются эффективными ингибиторами в реакции  $Fe^{2+}$ -индуцированного окисления Твин-80 [6], превосходящими по антиоксидантному действию их структурный аналог – пирокатехин.

Цель данной работы состояла в изучении кинетики и механизма ингибирующего действия производных 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазола в модельной реакции инициированного окисления этилбензола.

### Экспериментальная часть

В работе исследована антиоксидантная активность производных 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазола общей формулы



ДФТ получали по методу Ганча. Подробно метод синтеза и физико-химические характеристики соединений описаны в [7]. Структуры изученных в работе ингибиторов представлены в табл. 1. Все исследованные тиазолы перед проведением кинетических исследований растворяли

<sup>1</sup> Донецкий национальный университет

<sup>2</sup> Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины

в диметилсульфоксиде, который предварительно очищали перегонкой при пониженном давлении ( $t_{кип}=352$  К при 15 мм.рт.ст.).

В качестве стандартного ингибитора радикально-цепных процессов окисления использовали пирокатехин, который очищали сублимацией в вакууме ( $t_{sub}=378$  К).

Этилбензол очищали по стандартной методике [8]. Инициатор азодиизобутиронитрил (АИБН) подвергали многократной перекристаллизации из бензола, этанола и сушили в вакууме при 298 К. Степень чистоты АИБН контролировали методом ВЭЖХ и кинетически по сохранению постоянной скорости окисления при повторной перекристаллизации.

Ингибированное окисление этилбензола исследовали хемилюминесцентным методом [9] при 343 К. Хемилюминесцентное (ХЛ) свечение фиксировали на установке, оснащенной фотоумножителем ФЭУ 38 с электрометрическим усилителем. Цифровая обработка сигнала осуществлялась аналого-цифровым преобразователем L-305 (LCARD, Россия), пакет ПО "Power Graph".

Для количественной характеристики антирадикального действия определяли константу скорости реакции ДФТ с пероксирадикалами ( $k_7$ ).

Для этого использовался S-образный участок ХЛ-кривой, который наблюдается по завершению периода индукции. Согласно [9], максимальный угол наклона ХЛ-кривой и  $k_7$  связаны выражением (1)

$$\left[ \frac{d(I/I_0)}{dt} \right]_{\max} = \frac{(0.22 \pm 0.02) \cdot k_7 \cdot \sqrt{V_i}}{\sqrt{k_6}} \quad (1)$$

где  $k_6$  – константа скорости реакции квадратичного обрыва цепей пероксирадикалами;  $k_7$  – константа скорости реакции отрыва атома водорода пероксирадикалом от молекулы ингибитора;  $I$  и  $I_0$  – возрастающая во времени интенсивность ХЛ на участке выхода реакции из периода индукции и на стационарном участке в отсутствие ингибитора, соответственно, 0.22 – эмпирический коэффициент. Используя известные значения константы  $k_6=1.72 \cdot 10^7$  М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и скорости инициирования  $V_i=4.9 \cdot 10^{-7}$  М·с<sup>-1</sup> [10], рассчитывали значения  $k_7$ .

### Обсуждение результатов

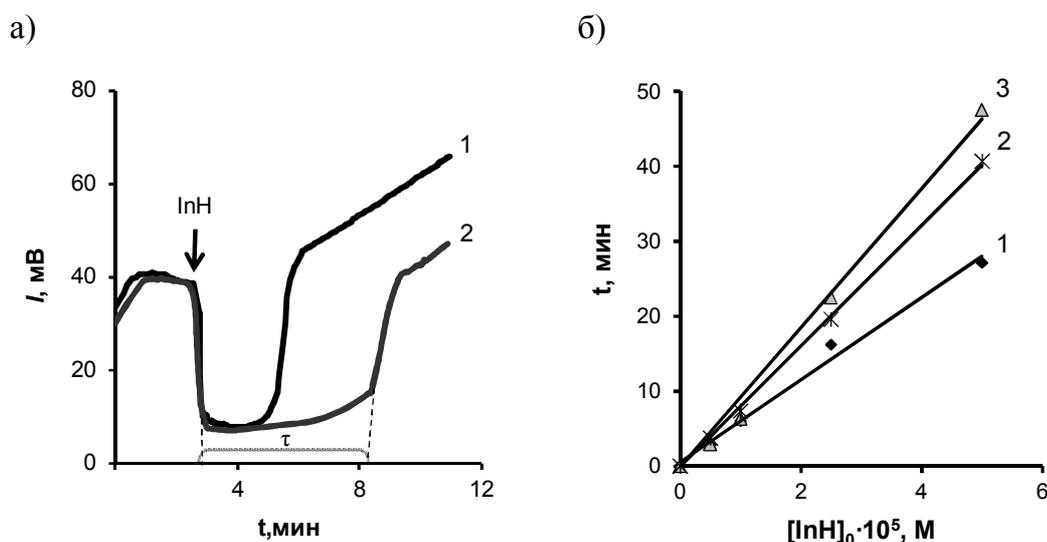
Хемилюминесцентное свечение при иницированном окислении этилбензола возникает вследствие реакции рекомбинации пероксидных радикалов. Введение дигидроксифенилтиазолов приводит к резкому снижению его интенсивности, и появлению на кинетических кривых периодов индукции (рис. 1а). Длительность периода индукции ( $\tau$ ) прямо пропорциональна концентрации введенного ингибитора (рис. 1б) и эти параметры связаны соотношением (2) [9]. После исчерпания ингибитора ХЛ-свечение возобновляется.

$$\tau = \frac{f \cdot [InH]_0}{V_i} \quad (2)$$

Интенсивность ХЛ, возникающей при иницированном окислении этилбензола ( $I_0$ ), пропорциональна  $[RO_2 \cdot]^2$  [9]. При введении в окисляющуюся систему антиоксиданта, обрывающего цепи окисления по реакции с пероксирадикалами, снижается их квазистационарная концентрация за счет протекания новых реакций с участием ингибитора (обозначения констант скоростей элементарных реакций соответствуют общепринятым при описании процессов ингибированного цепного окисления углеводородов):



Способность ДФТ снижать ХЛ-свечение в процессе окисления этилбензола является прямым подтверждением их взаимодействия с пероксирадикалами углеводорода и свидетельствует об антирадикальном механизме действия.



**Рисунок 1.** Ингибированное окисление этилбензола производными 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазола.  $T=343K$ .  $V_i=4.9 \cdot 10^{-7} M \cdot c^{-1}$ .

- а) кинетические кривые хемилюминесценции в присутствии 2-(3',4'-диметоксифенил)-4-(3'',4''-дигидроксифенил)тиазола: 1.– 0.05 мМ; 2.– 0.1 мМ.  
 б) зависимость периода индукции от концентрации ингибитора: 1.– 2-метил-4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазол, 2.– пирокатехин, 3.– 2-(3',4'-диметоксифенил)-4-(3'',4''-дигидроксифенил)тиазол.

Интенсивность ХЛ в периоде индукции в присутствии ДФТ не падает до нуля (рис. 1а), а остается постоянной по достижению некоторой концентрации антиоксиданта. Причиной этого может быть образование нового эмиттера ХЛ за счет реакции пероксирадикалов с фрагментом пирокатехина в исследованных ДФТ. Схожий эффект наблюдали авторы работы [11] в реакции ингибированного гидрохиноном окисления кумола. В нашем случае ответственным за сверхслабое свечение в периоде индукции может быть о-бензохиноновый фрагмент молекулы ДФТ, образующийся в электронно-возбужденном состоянии (см. Схема 1). Так, известно [12], что автоокисление пирокатехина в водно-щелочной среде сопровождается ХЛ, а эмиттером свечения является о-бензохинон.

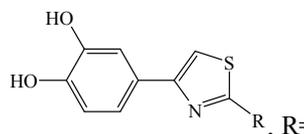
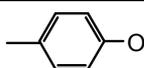
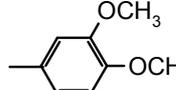
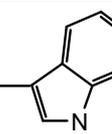
В эксперименте найдено, что величина  $(d(I/I_0)/dt)_{max}$  уменьшается с увеличением начальной концентрации ингибитора. Наиболее выражено это для соединений 1-3. О таких же эффектах упоминается в работах [9,13]. Это не согласуется с классической моделью действия ингибитора, и по-видимому, связано с влиянием продуктов превращения ингибитора на стационарную концентрацию пероксидных радикалов. Влияние продуктов можно исключить, если зависимость  $(d(I/I_0)/dt)_{max}$  от концентрации ингибитора экстраполировать к нулевой концентрации ингибитора  $[InH]_0=0$ . Вычисленные таким образом значения  $k_7$  приведены в таблице 1. Видно, что в реакции ингибированного окисления этилбензола антиоксидантная активность ДФТ находится на уровне их структурного аналога – пирокатехина. Значение  $k_7$  для пирокатехина согласуется с ранее опубликованными в [13,14].

По уравнению (2) были вычислены стехиометрические коэффициенты ингибирования  $f$ . Их значение для большинства ДФТ близки к величине  $f$  для пирокатехина (таблица 1.)

2,4-Дифенилтиазол в концентрации  $5 \cdot 10^{-4} M$ , не вызывает появление на ХЛ-кривых периодов индукции, т.е. не ингибирует окисление. Это указывает на то, что реакционным центром молекулы ДФТ в процессе ингибированного окисления этилбензола является 1,2-дигидроксифенильный фрагмент. 3'-Гидроксильная группа напрямую не участвует в ингибировании окисления, так как ее Н-атом связан внутримолекулярной водородной связью [15], как это видно на схеме 1. Преимущественно реакция пероксидных радикалов с ДФТ протекает по

пути образования соответствующего хинона (II), образующегося из аддукта (I), как это было показано в [16]. Тем не менее, определенный вклад в суммарный процесс вносит второй путь, который приводит к образованию соединения (III). По второму пути образуется новое производное исходного ингибитора, также способное реагировать с пероксирадикалами (схема 1). Наличие этого маршрута реакции объясняет увеличение ожидаемых значений стехиометрического коэффициента  $f > 2$  для некоторых из представленных тиазолов.

Таблица 1. Структуры ДФТ и кинетические параметры их антирадикальной активности

№ п/п		$f$	$k_7 \cdot 10^{-5}, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
1	—CH <sub>3</sub>	1.6±0.3	5.0±1.8
2		2.3±0.3	6.8±2.5
3		2.9±0.3	6.3±2.1
4		2.9±0.3	3.1±0.1
5		2.3±0.1	3.6±0.6
6	Пирокатехин	2.4±0.1	5.9±0.8
7	2,4-дифенилтиазол	Не ингибирует	

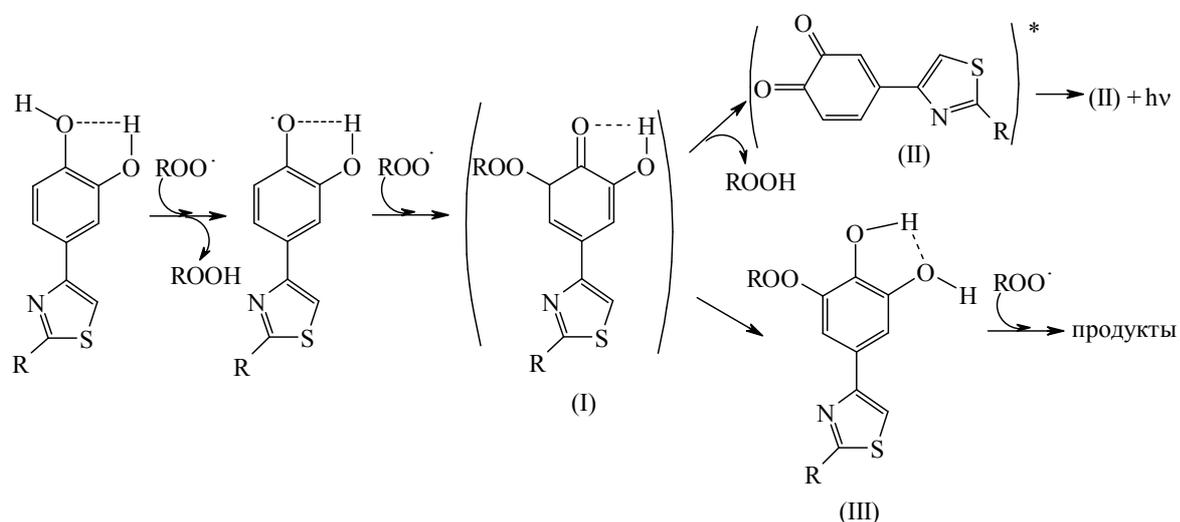


Схема 1. Механизм возникновения ХЛ свечения в реакции ДФТ с пероксирадикалами этилбензола

Как видно из таблицы 1,  $k_7$  мало зависит от природы заместителя во втором положении тиазольного цикла, в отличие от его влияния на антиоксидантные свойства ДФТ в реакции окисления Твин-80 в водной среде [6].

Таким образом, полученные в работе данные свидетельствуют об антирадикальной активности 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазолов в реакции с пероксирадикалами этилбензола. Ингибирующий эффект обусловлен наличием в молекулах ДФТ пирокатехинового фрагмента. Взаимодействие ДФТ с пероксирадикалами этилбензола вероятно протекает через образование продукта окисления ингибитора – хинона, в электронно-возбужденном состоянии. Полученные

параметры антирадикального действия ДФТ представляют интерес для дизайна новых антиоксидантов.

### Литература

1. Thiazoles: having diverse biological activities / S. J. Kashyap, V. K. Garg, P. K. Sharma et al. // *Med. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 21. – P. 2123–2132.
2. In vivo biological activity of antioxidative aminothiazole derivatives / O. Uchikawa, K. Fukatsu, K. Suno et al. // *Chem.Pharm.Bull.* – 1996. – V. 43. – P. 1497-1504
3. Kalpana K. V. Antioxidant potential of aminothiazole derivative and its protective effect on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced oxidative damage on pBR322DNA and RBC cellular membrane / K. V. Kalpana, M. Srinivasan, V. P. Menon // *Mol. Cell. Biochem.* – 2008. – No 314. – P. 95-103.
4. Phenolic thiazoles as novel orally-active neuroprotective agent / J. J. Harnett, V. Roubert, C. Dolo et al. – *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2004. – Vol. 14. – P. 157-160.
5. Синтез и исследование антиокислительной активности различных производных 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола / И. А. Рзаева, С. Э Садигова, Т. М. Векилова и др. // *Нефтехимия.* – 2005. – Т. 45, № 6. – С. 470-475.
6. Антиоксидантная активность дигидроксибензилтиазолов / В. В. Одарюк, Л. Е. Гринько, Л. В. Каниболоцкая и др. // *Вісник Донецького національного університету, Сер.А: природничі науки.* – 2010. – № 2. – С. 200-204.
7. Синтез и изучение антиоксидантной активности 3,4-дигидроксибензилтиазолов / А. Н. Шендрик, Н. И. Бураков, А. Л. Каниболоцкий и др. // *Ж. орг. фарм. химии.* – 2011. – Т.9, вып.4 (36) – с. 61-64.
8. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Ж. Риддик и др. – М.: ИЛ, 1958. – 385с.
9. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов / В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников и др. – М.: Наука, 1966. – 300 с.
10. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций / Е. Т. Денисов. – М.: «Наука», 1971. – 711с.
11. Шендрик А. Н. Новый эмиттер хемилюминесценции в ингибированной гидрохиноном реакции окисления кумола / А. Н. Шендрик, И. О. Качурин, Й. А. Опейда // *Теорет. эксп. хим.* – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 103-107.
12. Radical Formation During Phenol Oxidation in Aqueous Media / A. N. Shendrik, I. D. Odaryuk, L. V. Kanibolotska et al. // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2012. – V. 44. – P. 414-422.
13. Кучер Р. В. Ингибирующее действие производных диоксибензола в жидкофазном окислении этилбензола / Р. В. Кучер, А. И. Пейчева, А. Н. Николаевский // *Нефтехимия.* – 1972. – Т. 12, № 1. – С. 53-58.
14. Ягунов С. Е.. Алкилпирокатехины: подходы к синтезу и антирадикальные свойства / С. Е. Ягунов, С. В. Хольшин, Н. В. Кандалинцева // *Электронный журнал «Вестник Новосибирского государственного педагогического университета».* – 2013. – Т.5, № 15. – С. 5-12. [<http://vestnik.nspu.ru/article/578>].
15. Barclay L. R. C. Antioxidant activity of Phenols / L. R. C. Barclay, M. R. Vinqvist // *The chemistry of Phenols* / ed. Z. Rappoport. – J. Wiley & sons Ltd, 2003. – P. 839-908.
16. Нассар М. К механизму реакции между арилокси- и пероксирадикалами / М. Нассар, А. Н. Николаевский, А. Н. Шендрик // *Доповіді НАН України.* – 2002. № 5. – С. 166-171.

### References

1. Thiazoles: having diverse biological activities / S. J. Kashyap, V. K. Garg, P. K. Sharma et al. // *Med. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 21. – P. 2123–2132.
2. In vivo biological activity of antioxidative aminothiazole derivatives / O. Uchikawa, K. Fukatsu, K. Suno et al. // *Chem.Pharm.Bull.* – 1996. – V. 43. – P. 1497-1504
3. Kalpana K. V. Antioxidant potential of aminothiazole derivative and its protective effect on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced oxidative damage on pBR322DNA and RBC cellular membrane / K. V. Kalpana, M. Srinivasan, V. P. Menon // *Mol. Cell. Biochem.* – 2008. – No 314. – P. 95-103.
4. Phenolic thiazoles as novel orally-active neuroprotective agent / J. J. Harnett, V. Roubert, C. Dolo et al. – *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2004. – Vol. 14. – P. 157-160.

5. Sintez i issledovanie antiokislitel'noy aktivnosti razlichny'h proizvodny'h 2-amino-4-fenil-1,3-tiazola / I. A. Rzaeva, S. E. Sadigova, T. M. Vekilova i dr. // Neftekhimiya. – 2005. – T. 45, № 6. – S. 470-475. [in Russian].
6. Antioksidantnaya aktivnost' digidroksifeniltiazolov / V. V. Odaryuk, L. E. Grin'ko, L. V. Kanibolockaya i dr. // Vi'snik Donec'kogo Naci'onaln'ogo Uni'versitetu, Ser.A: prirodnic'hi nauki. – 2010. – № 2. – S. 200-204. [in Russian].
7. Sintez i izuchenie antioksidatnoy aktivnosti 3,4-digidroksifeniltiazolov / A. N. Shendrik, N. I. Burakov, A. L. Kanibolockiy i dr. // J. Org. Farm. Himii. – 2011. – T.9, vip.4 (36) – S. 61-64. [in Russian].
8. Organic Solvents / A. Weisberger, E. Proskauer, J. Riddik, E. Toops, – Wiley, 1955.
9. Hemilyuminescentny'e metody' issledovaniya medlenny'h himicheskikh processov / V. Ya. Splyapintoh, O. N. Karpuhin, L. M. Postnikov i dr. – M.: Nauka, 1966. – 300 s. [in Russian].
10. Denisov E. T. Liquid-Phase Reaction Rate Constants / E. T. Denisov. – Springer, 2013 [Softcover reprint of 1st ed. 1974]. – 800 p.
11. Shendrik A. N. A new chemiluminescence emitter in the hydroquinone-inhibited reaction of cumene oxidation by oxygen / A. N. Shendrik, I. O. Kachurin, I. A. Opeida // Theor. Exp. Chemistry. – 1994. – Vol. 30, № 2. – P. 85-89.
12. Radical Formation During Phenol Oxidation in Aqueous Media / A. N. Shendrik, I. D. Odaryuk, L. V. Kanibolotska et al. // Int. J. Chem. Kinet. – 2012. – V. 44. – P. 414-422.
13. Kucher R. V. Inhibiting action of dioxy benzene derivatives in liquid-phase oxidation of ethylbenzene / R. V. Kucher, A. I. Peicheva A. N. Nikolayevskii // Neftekhimiya – 1972. – Vol. 12, No. 1. – P. 53-58. [in Russian].
14. Yagunov S. E. Alkilpirokatehiny': podhody' k sintezu i antiradikal'ny'e svoystva / S. E. Yagunov, S. V. Hol'shin, N. V. Kandalinceva // E'lektronny'y jurnal «Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta». – 2013. – T.5, № 15. – S. 5-12. [<http://vestnik.nspu.ru/article/578>]. [in Russian].
15. Barclay L. R. C. Antioxidant activity of Phenols / L. R. C. Barclay, M. R. Vinqvist // The chemistry of Phenols / ed. Z. Rappoport. – J. Wiley & sons Ltd, 2003. – P. 839-908.
16. Nassar M. K mehanizmu reakcii mejdu ariloksi- i peroksiradikalami / M. Nassar, A. N. Nikolaevskiy, A. N. Shendrik // Dopovi'di' NAN Ukra'i'ni. – 2002. – № 5. – S. 166-171. [in Russian].

*Поступила в редакцию 20 августа 2014 г.*

В.В. Одарюк, Л.В. Каніболоцька, І.Д. Одарюк, Н.І. Бураков, О.Л. Каніболоцький, О.М. Шендрік. Антирадикальна активність похідних 4-(3',4'-дигідроксифеніл)тіазолу в реакції окиснення етилбензолу.

Методом хемілюмінесценції досліджено вплив 4-(3',4'-дигідроксифеніл)тіазолів на процес ініційованого окиснення етилбензолу молекулярним киснем. Встановлено, що дигідроксифенілтіазоли інгібують окиснення, за рахунок обриву ланцюгів в реакції з пероксирадикалами. Антирадикальним центром, що обумовлює інгібування, є фрагмент пірокатехіну. Визначені параметри антиоксидантної дії та запропонований можливий механізм.

**Ключові слова:** дигідроксифенілтіазол, етилбензол, антиоксидант, хемілюмінесценція, антирадикальна активність.

V.V. Odaryuk, L.V. Kanibolotska, I.D. Odaryuk, N.I. Burakov, A.L. Kanibolotsky, A.N. Shendrik. Antiradical activity of 4-(3',4'-dihydroxyphenyl)thiazoles in ethylbenzene oxidation.

Effect of 4-(3',4'-dihydroxyphenyl)thiazoles was studied by chemiluminescence method in initiated oxidation of ethylbenzene. It was shown that dihydroxyphenylthiazoles inhibit oxidation by breaking oxidation chain in the reaction with peroxy radicals. Catechol moiety is the antiradical centre caused the inhibition. The parameters of antioxidant action were found and the possible mechanism was proposed.

**Key words:** dihydroxyphenylthiazole, ethylbenzene, antioxidant, chemiluminescence, antiradical activity.

УДК 544.636/.638

## **ЭЛЕКТРОТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОКСОНИЙ- И НИТРАТ-ИОНОВ НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

**Е.А. Самойлов, В.И. Ларин, С.А. Шаповалов, Ю.Г. Ильин, А.П. Радченкова**

Рассмотрено исследование температурных эффектов на границе электрод — раствор для двух электрохимических систем. Показано, что применение современных конструктивных элементов, в частности измерительных датчиков, открывает новые возможности в определении энергетики и механизмов электрохимических реакций.

**Ключевые слова:** электрохимия, температурные эффекты, электроды.

Проблема создания моделей, адекватно описывающих массообменные и теплообменные процессы является актуальной задачей той части электрохимической науки, которая занимается электродными процессами в растворах. Эта информация необходима не только для научно-исследовательской деятельности, но и при создании электрохимических систем преобразования энергии, создании новых устройств хемотроники. Одним из перспективных методов решения этой проблемы является метод электротермографии.

Этот метод традиционно используется при изучении электродных процессов в Научно-исследовательском институте химии при Харьковском национальном университете имени В.Н. Каразина.[1-3]

Он основан на измерении межфазной температуры электрод-раствор при протекании через границу раздела фаз электрического тока. Метод дает дополнительную информацию о процессах, протекающих при электролизе.

Целью данной работы является изучение стадийности процессов катодного восстановления ионов гидроксония и нитрат-ионов на медном электроде в буферном растворе  $\text{pH}=1,68$  методом электротермографии.

Наш интерес к данным системам обусловлен тем, что выделение водорода в водных растворах является процессом с которым всегда сталкиваются исследователи при проведении электрохимических опытов, а изучение восстановления нитрат иона интересно с позиции поиска эталонных систем для калибровки электротермографической установки "Дельта".

Применение современной элементной базы при изготовлении измерительных датчиков, в совокупности с использованием программно-измерительного комплекса "Дельта", сконструированного и созданного на микропроцессорной базе, в НИИ химии ХНУ им. В.Н. Каразина открывает новые возможности для уточнения механизмов электрохимических (электродных) реакций. Подобный подход позволит более точно определить вклад теплоты Джоуля - Ленца, Пельтье и т.д. в общую энергетику и кинетику сложного электрохимического процесса.

### **Экспериментальная часть**

Электротермографическое исследование проводилось на многоканальном программно-измерительном комплексе "Дельта", который состоит из микропроцессорного интерфейсного устройства, ПЭВМ под управлением системы "Windows 7", потенциостата ПИ50-1 с программатором ПР-8. Измерительный электрод представляет собой тонкий (0,02 мм) медный диск с одной стороны к которому для осуществления температурного контакта термопроводящим клеем приклеивались термочувствительные микросхемы LM20 фирмы Texas Instruments Incorporated. Миниатюрный размер данной микросхемы позволил нам разместить их 5 единиц на поверхности электрода площадью порядка  $1 \text{ см}^2$ . После подпайки электрических проводов к микросхемам, этот торец медного диска изолировался при помощи стеклянной трубки, которую приклеивали эпоксидным клеем к краям диска.

Буферные растворы с рН -1,68 ("оксалатный" буфер) готовились из фиксанала, растворением в дистиллированной воде. Для приготовления нитратсодержащего раствора применяли нитрат натрия квалификации "ХЧ".

Подготовка поверхности электрода состояла в многократной поляризации электрода относительно стандартного насыщенного хлорид-серебряного электрода с достижением потенциала выделения водорода в водном растворе с рН=1,68 до тех пор, пока вольтамперная кривая не избавится от волны восстановления оксида меди с точностью до 10 мкА. Контроль осуществлялся визуально по монитору измерительного комплекса. Затем электрод помещался в исследуемый раствор.

Программа электрохимического исследования состояла в 500 секундной выдержке электрода при потенциале с силой тока равной нулю, для достижения температурного и химического равновесия рабочего электрода с раствором.

Затем производились 2 цикла поляризации электрода от потенциала с нулевым током до потенциала выделения газообразного водорода на медном электроде и обратно, со скоростью развертки потенциала 5мВ/с.

Обработку результатов производили при помощи программы "Microcal Origin v 8.07 SR 1".

Из данных измерений температуры вычитали то ее значение, которое было получено в процессе выдержки электрода в течении 500 секунд, а затем, для каждой термочувствительной микросхемы (в отдельности), полученные значения  $\Delta T$  усреднялись по всем пяти точкам по поверхности электрода.

Программное обеспечение микропроцессора интерфейсного устройства реализовывалось на алгоритмическом языке BASCOM-AVR фирмы MCS Electronics, а для ПЭВМ на Visual Basic V.6 фирмы Microsoft.

### Результаты и обсуждение

Из общих соображений можно разделить причины изменения температуры при прохождении электрического тока через межфазную границу металлический электрод/жидкость на 5 составляющих:

- эффект Пельтье;
- теплота Джоуля - Ленца;
- теплота электрохимических реакций
- возможные последующие химические реакции, вызванные возникновением новых химических веществ при электролизе.
- теплоперенос извне- и вовнутрь, который влияет на точность и достоверность измерения от случая к случаю.

Если оценивать вклад каждой из этих составляющих в общий тепловой процесс, то:

- величина эффекта Пельтье проявляется в повышении или понижении температуры при прохождении электрического тока через границу раздела двух термодинамических фаз с разными значениями диэлектрической проницаемости и прямо пропорциональна силе протекающего тока. Знак этого изменения температуры зависит только от направления движения заряженных частиц через эту границу.

-Эффект Джоуля -Ленца зависит только от проводимости системы и всегда экзотермичен.

Поэтому, изменение температуры системы в ходе электролиза может являться параметром, который однозначно зависит от скорости (электро-)химического процесса, его "экзотермичности" или "эндотермичности", т.е. характеризует, как стадийность процессов, так и их энергетику. Т.о., добавляя к стандартным электрохимическим методам исследования сложного катодного процесса изучение его термографических особенностей, можно уточнять кинетику и механизм.

Как известно [4], одним из методов, который выявляет последовательность электрохимических стадий, составляющих электродный процесс, является вольтамперометрия с циклической разверткой потенциала.

Принято считать, что каждому электродному потенциалу соответствует одна электрохимическая стадия. Поэтому, логично предположить, что каждой такой стадии должен соответствовать свой тепловой эффект.

В этом смысле, изменение температуры электрода при изменении потенциала становится прямым доказательством существования стадии, которая может даже и не отражаться на вольт-амперной кривой.

Как известно из термодинамики, теплота тела связана с изменением температуры и теплоемкостью системы уравнением:  $\delta Q/C = dT$ , где  $Q$  - теплота,  $C$  - теплоемкость,  $T$  - термодинамическая температура.

Соответственно, с точностью до неопределенной константы будет справедливо и следующее уравнение:

$$Q/C = \int dT .$$

Поэтому, численно интегрируя экспериментально полученные значения  $\Delta T$ , мы получим функцию, которая однозначно связана с теплотой системы.

По условиям эксперимента величину теплоемкости можно считать величиной постоянной, т.к. вклад изменения теплоемкости раствора от изменения концентрации электрохимически активных веществ пренебрежимо мал по сравнению с величиной теплоемкости воды, а теплоемкости деталей конструкции рабочего электрода (термочувствительных микросхем и т.д.) постоянны.

Переход от анализа изменения температуры в ходе эксперимента к "тепловым" единицам удобен еще и тем, что теплота входит в качестве полноправного члена в термохимические уравнения, подчиняясь общим стехиометрическим законам химии, отражающих баланс масс и энергии.

Зависимость численного интеграла  $\Delta T$  от времени хорошо описывается полиномом второго порядка  $Q/C = A_0 + B_1 t + B_2 t^2$ .

Значения параметров  $A_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  и коэффициента корреляции  $R$  для тепловых зависимостей процесса электролиза водного раствора буфера с  $pH=1,68$  и 0,2М раствора  $NaNO_3$  в буферном растворе с  $pH=1,68$  представлены в таблице:

Система	$A_0$	$B_1$	$B_2$	R
раствор буфера с $pH=1,68$	0.66	0.0236	$1.89 \cdot 10^{-5}$	0.99
0,2 М раствор $NaNO_3$ в буферном растворе с $pH=1,68$	6.48	-0.0135	$1.199 \cdot 10^{-5}$	0.95

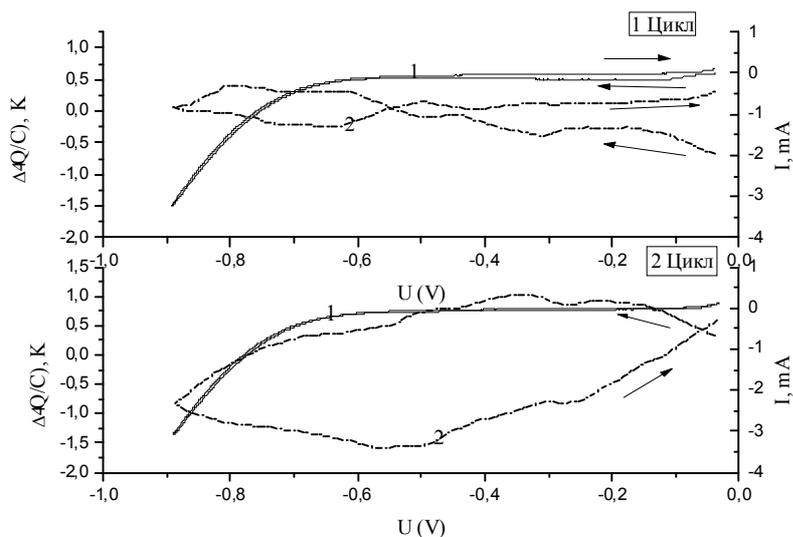
Близость значений параметра  $B_2$  говорит о том, что он больше характеризует процесс восстановления ионов гидроксония, чем  $NO_3^-$ , а параметр при линейном члене полинома  $B_1$  сильнее зависит от тепловыделения в процессе восстановления нитрат-иона, т.к. поменял знак на противоположный. Следует отметить, что данная аппроксимация является эмпирической, не имеющей под собой теоретических оснований, но включает в себя такие не зависящие от электрохимического механизма постоянные тепловые вклады, как теплота Джоуля-Ленца, тепловой обмен системы с окружающей средой и т.д.

Для изучения тепловых вкладов электрохимических стадий мы построили зависимости  $\int dT - A_0 + B_1 t + B_2 t^2 = \Delta(Q/C)$  от потенциала электрода.

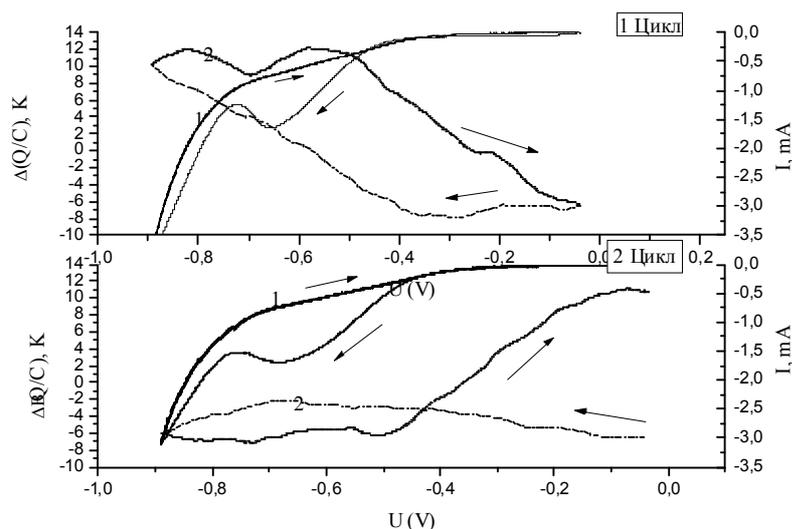
Полученные результаты представлены на рисунках 1 и 2.

Если численно проинтегрировать эти зависимости, то получатся температурные кривые соответствующие экспериментальным, повторяющие все максимумы и минимумы за исключением долговременного температурного тренда.

Обращает на себя внимание существенные отличия в характере тепловыделения в разных циклах. Такие отличия, по нашему мнению, свидетельствуют об изменении свойств поверхности электрода от цикла к циклу. Так, на рисунке 1 на вольт-амперной кривой (1) на первом цикле при потенциале электрода -0,1 В (нас. хлорид-серебряный электрод) наблюдается небольшая волна, соответствующая процессу восстановления оксида меди. Во втором цикле такой волны уже нет и характер тепловыделения резко изменяется.



**Рисунок 1.** Буферный раствор с  $\text{pH}=1,68$ . Зависимости изменения величины тока (1) и величины  $\Delta(Q/C)$  (2) от изменения потенциала в двух циклах развертки потенциала со скоростью 5 мВ/с. Стрелками указаны направления изменения потенциала рабочего электрода  $U$ . Потенциал относительно нас. хлорид-серебряного электрода.



**Рисунок 2.** 0,2М раствор  $\text{NaNO}_3$  в буфере с  $\text{pH}=1,68$ . Зависимости изменения величины тока (1) и величины  $\Delta(Q/C)$  (2) от изменения потенциала в двух циклах развертки потенциала со скоростью 5 мВ/с. Стрелками указаны направления изменения потенциала рабочего электрода  $U$ . Потенциал относительно нас. хлорид-серебряного электрода

На обоих рисунках наблюдаются характерные, повторяющиеся экстремумы при потенциалах, предшествующих выделению водорода, свидетельствующие о присутствии электрохимических стадий, которые не отображаются на вольтамперной кривой. Так же на цикле 2 (рис. 1) и цикле 1 (рис. 2) в области волны восстановления  $\text{H}_3\text{O}^+$  наблюдается выделение теплоты, которое продолжается даже после смены направления развертки поляризации электрода. Данный факт можно объяснить только присутствием медленной химической стадии с большим по величине экзотермическим эффектом, которая протекает не на самой поверхности электрода, а на некотором удалении от него. Возможно, это реакция нейтрализации  $\text{OH}^-$  - который накапливается в прикатодном пространстве в процессе электролиза  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ , как известно, сопровождающаяся большим выделением тепла (57,22 кДж/моль).

Характер тепловыделения в системе, где восстанавливается нитрат-анион отличается от такового где восстанавливается только гидроксоний-катион. Диапазон изменения  $\Delta(Q/C)$  существ-

венно выше, почти на порядок, кривые тепловыделения при развертке потенциала в катодную сторону сильно сглажены, экзотермичны. Такое поведение можно объяснить обратимыми адсорбционными процессами на поверхности электрода, поскольку при смене направления развертки потенциала наблюдается уменьшение тепловыделения. В области восстановления нитрат-аниона, наблюдается минимум, что свидетельствует об эндотермичности этого процесса.

Отличия между циклом 1 и циклом 2 (рис. 2) можно объяснить нарастающей от цикла к циклу пассивацией электрода из-за адсорбции, обусловленной заполнением поверхности электрода адсорбатом, в отличие от процесса активации электрода в "чистом" растворе с  $\text{pH}=1,68$  (рис. 1), где пассивирующая пленка оксида меди растворяется в ходе циклирования.

Полученные данные не позволяют однозначно судить о химической природе этого адсорбата, но можно предположить, что он связан с присутствием нитрат иона, который в кислой среде ( $\text{pH}=1,68$ ) химически взаимодействует с металлической медью с образованием  $\text{NO}$ .

### Литература

1. Грицан Д.Н., Шатровский Г.Л., Фалько И.И. и др. //Докл. АН УССР. 1975. - №2. – С.124-127.
2. Ларин В.И. //Автореферат дисс. дхн, Киев: ИОНХ АН УССР 1992, - 44 с.
3. Ларин В.И., Самойлов С.А., Шаповалов С.А. //Вісник Харківського національного університету. 2010 -№932 –С 101 -111
4. "Analytical Electrochemistry. Second edition" J. Wang, New York: A John Wiley & Sons, inc., Publication., 2000, -p 28

### References

1. Gritsan D.N., Shatrovskiy G.L., Falko I.I. i dr. //Dokl. AN USSR. 1975. - №2. – С.124-127.
2. Larin V.I. //Avtoreferat diss. dhn, Kiev: IONH AN USSR 1992, - 44 s.
3. Larin V.I., Samoylov E.A., Shapovalov S.A. //Visnik Harkivskogo natsionalnogo universitetu. 2010 -№932 –P. 101 -111
4. "Analytical Electrochemistry. Second edition" J. Wang, New York: A John Wiley & Sons, inc., Publication., 2000, -p 28

*Поступила в редакцию 20 августа 2014 г.*

Є.О. Самойлов, В.І. Ларін, С.А. Шаповалов, Ю.Г. Ільїн, Г.П. Радченкова. Електротермографічне дослідження процесів катодного відновлення гідроксоній- і нітрат-іонів на мідному електроді.

Розглянуто дослідження температурних ефектів на межі електрод - розчин для двох електрохімічних систем. Показано, що застосування сучасних конструкційних елементів, зокрема вимірювальних датчиків, відкриває нові можливості у визначенні енергетики та механізмів електрохімічних реакцій.

**Ключові слова:** електрохімія, температурні ефекти, електроди.

E.A. Samoylov, V.I. Larin, S.A. Shapovalov, Y.G. Ilyin, A.P. Radchenkova. Elektrotermografic study of cathodic reduction of hydroxonium- and nitrate ions on the copper electrode.

Temperature effects have been examined on the «electrode-solution» boundary for two electrochemical systems. It is shown that the use of modern construction elements, such as measuring sensors, offers new opportunities in determining the energetic characteristics and the mechanisms of electrochemical reactions.

**Key words:** electrochemistry, temperature effects, electrodes.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 621.794.42:546.56

## ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ СПЛАВА БрБ2

Л.М. Єгорова

Методом дискового електроду, що обертається (ОДЕ) досліджено процес хімічного розчинення берилієвої бронзи у розчинах різного складу. Визначено селективність розчинення компонентів сплаву БрБ2 та модифікацію поверхні сплаву при хімічному травленні в хлоридних розчинах. Досліджені швидкості травлення берилієвої бронзи та підібрано склад розчину високошвидкісного травлення. Показано, що рівномірне та високошвидкісне хімічне розчинення берилієвої бронзи можливе в кислому середовищі у присутності іонів хлору, нітрат-іонів та іонів-окислювача  $Fe^{3+}$ .

**Ключові слова:** берилієва бронза, іонізація, травильний розчин, селективність розчинення.

Швидкий розвиток електротехніки і електроніки вимагає розробки нових матеріалів для контактів переривників і роз'ємів. Практично ідеальними для їх виготовлення стали напівфабрикати з берилієвої бронзи. Мідно-берилієві сплави або берилієва бронза є багатокомпонентними сплавами міді. Особливістю мідно-берилієвих сплавів є великий діапазон зміни фізико-механічних властивостей при термообробці. У загартованому стані ці сплави мають велику густину. Після старіння в'язкість мідно-берилієвих сплавів різко знижується, а міцність і твердість значно зростають. Оптимальні властивості мають сплави, що містять близько 2.0-2.5 % Ве, які широко використовуються після відкриття їх здатності зміцнюватися в результаті термообробки [1-3]. Найбільш вживаними сплавами системи Cu-Ве є сплав БрБ2 (за зарубіжними специфікаціями:  $CuVe_2$ , alloy 25, C 17200), що містить близько 2 % берилію, а також сплави МНБ (мідь-нікель-берилій або по зарубіжних специфікаціях:  $CuNi_2Ve$ , alloy 11, C17510) і МКБ (мідь-кобальт-берилій або за зарубіжними специфікаціями:  $CuCo_2Ve$ , alloy 10, C17500), що містять до 0.8 % Ве. Сплав БрБ2 також називають високолегованою берилієвою бронзою, а сплави МНБ і МКБ – низьколегованою берилієвою бронзою.

Використання берилієвої бронзи високоєфективне в тих випадках, коли потрібні високі електропровідність, теплопровідність, міцні і пружні властивості, висока корозійна стійкість, відсутність у матеріалі здатності до іскроутворення при ударах і ферромагнітних властивостей. Завдяки вище переліченим властивостям, берилієва бронза застосовується для виготовлення пружних елементів відповідального призначення: плоских і витих пружин, пружних елементів у вигляді гофрованих мембран, струмопровідних пружних деталей електроустаткування, пружинячих деталей електронних приладів і пристроїв, а також в оптико-волоконному телекомунікаційному устаткуванні, гніздових роз'ємах для з'єднання інтегральних схем з друкарською платою.

Найцікавіші розробки, де застосовується берилієва бронза:

– Швейцарська компанія LEMO – провідний розробник і виробник високоякісних електричних з'єднувачів для приладових і кабельних ланцюгів. Найуспішнішою розробкою LEMO є спеціальний замок з'єднувача, що сам замикається. Вибір матеріалу корпусу з'єднувача залежить від умов навколишнього середовища, в якому використовуватиметься система з даним з'єднувачем. В більшості випадків корпус виготовляється з латуні, хоча для застосувань, де потрібна хороша еластичність з'єднувача (наприклад, в системах буріння), як матеріал корпусу використовується бронза або мідно-берилієвий сплав [4].

– У сучасних експериментах по фізиці високих енергій часто застосовують трекові детектори перехідного випромінювання (ТДПВ). Вони є набором з тисяч довгих тонких трубок, що одержали назву straw (англ. «соломинка»). Strawтрубки виготовлені з полімерної плівки і наповнені сумішшю інертних газів (аргон, ксенон) з різними молекулярними домішками. На внутрішню поверхню strawтрубки нанесений провідний шар, який служить катодом. На нього подається напруга в декілька кВ. Як анод використовується нитка з вольфраму або берилієвої бронзи діаметром  $\sim 30$  мкм [5].

– Для поєднання рідкокристалічних індикаторів (РКІ) з схемою управління застосовують плоскі гребінчасті гнучкі виводи, що дозволяють розміщувати індикатори під зручним для сприйняття кутом нахилу РКІ. У основу виготовлення гребінчастих виводів покладені технологічні операції фотолітографії, аналогічна операціям при виготовленні вільних металевих масок. Для виробництва використовується металева стрічка завтовшки 0.1-0.2 мм з берилієвої бронзи. Технологічний процес отримання гребінчастих плоских виводів складається з наступних операцій: виготовлення заготовок; їх термічна обробка; підготовка поверхні до нанесення фоторезисту і його нанесення з подальшим експонуванням; прояв зображення; хімічне травлення берилієвої бронзи; видалення фоторезисту; нікелювання або сріблення [6].

Ускладнення комп'ютерної техніки і мобільних пристроїв є головним чинником, ведучим до мініатюризації електронних деталей, для виготовлення яких потрібні дрібні, легкі і надійні з'єднувачі. Це приводить до підвищення попиту на мідно-берилієві сплави. Комуникатори, мобільні телефони, планшети, ноутбуки і інші сучасні мобільні пристрої містять в собі важливі деталі, виготовлені з берилієвої бронзи.

Підприємства радіоелектронної і приладобудівної галузей промисловості, де використовується технологія травлення мідних сплавів, у тому числі і берилієвих бронз скидають в промисловий стік великі об'єми концентрованих технологічних розчинів. Для запобігання негативним наслідкам необхідне створення технологічних схем, які забезпечують утилізацію цінних компонентів і регенерацію відпрацьованих травильних розчинів. У зв'язку з цим дуже важливим є дослідження процесів хімічного розчинення мідних сплавів в розчинах різного складу і підбір оптимального складу травильного розчину, що забезпечує якісне травлення по декількох критеріях.

### Експериментальна частина

Хімічне травлення БрБ2 вивчали за допомогою експериментальних методів дослідження: гравіметричного, електронно-зондового мікроаналізу, атомно-абсорбційної спектроскопії. Визначення швидкості травлення за допомогою гравіметричного методу ґрунтувалося на використанні дискового електроду, що обертається (ОДЕ), виготовленого з бронзи марки БрБ2. Елементний склад сплаву БрБ2 визначений гравіметричним методом за ДОСТ 15027.13-77. Масова частка берилію в сплаві БрБ2 складає 1.78 %.

Морфологічні особливості протравленої поверхні сплаву БрБ2 вивчали методом електронно-зондового мікроаналізу (EPMA) на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV з системою рентгенівського мікроаналізу INCA. Вміст іонів  $Be^{2+}$  та  $Cu^{2+}$  визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії, використовували спектрометр атомно-абсорбційний МГА-915 МД.

Проведено експеримент по розчиненню сплаву БрБ2 в розчинах різного складу при високій швидкості обертань ОДЕ ( $\omega=74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$ ), що дозволяє імітувати гідродинамічні умови струйного травлення та зняти дифузійні обмеження по відведенню продуктів розчинення мідної складової в об'єм розчину. Вибір складу травильних розчинів був обумовлений їх практичним використанням в процесах травлення берилієвої бронзи. Швидкість розчинення бронзи БрБ2 в розчинах різного складу наведено в табл. 1.

### Результати та їх обговорення

Представлені результати показують, що розчинення берилієвої бронзи в розчинах  $FeCl_3$  значно вище, ніж в інших електролітах, що пов'язано з високою окислювальною здатністю іонів  $Fe^{3+}$ . Тому за основний розчин було обрано розчин  $FeCl_3$ . Швидкість травлення тим вище, чим більше концентрація головного компоненту травильного розчину  $FeCl_3$  – іона-окислювача  $Fe^{3+}$ . Високої швидкості розчинення берилієвої бронзи можна досягти не тільки підвищенням концентрації іона-окислювача  $Fe^{3+}$ , а введенням різних добавок, які утворюють стійкі комплекси з компонентами сплаву.

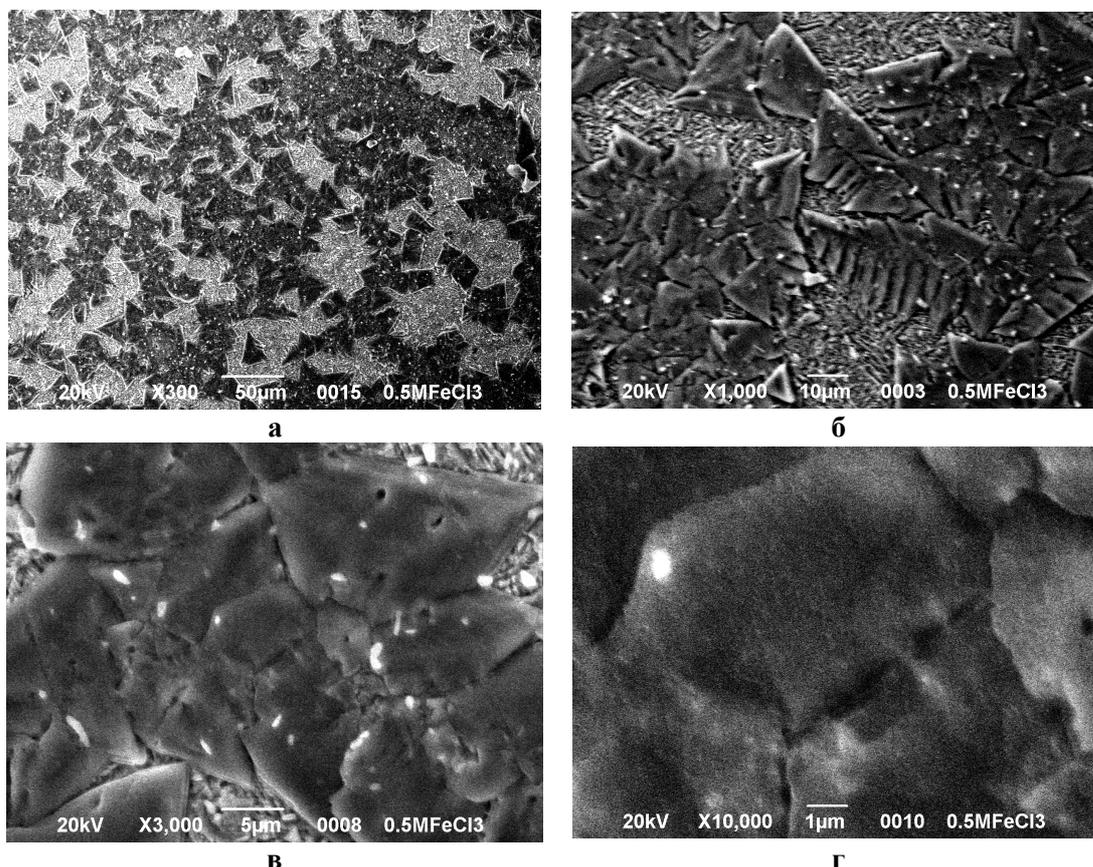
В якості добавок було обрано  $KNO_3$  та хлоридні добавки, що вводили в розчин у виді  $HCl$  і  $NH_4Cl$ . Вибір вище наведених компонентів розчину зумовлено тим, що, як показано авторами роботи [7], іон- $NO_3^-$  утворює стійкі комплекси з іонами  $Be^{2+}$  складу  $[BeNO_3]^+$  та  $[Be(NO_3)_2]^0$ , константа стійкості комплексу  $[Be(NO_3)_2]^0$  дорівнює  $44.6 \pm 5.4$ . Іон хлору, як раніше нами було доведено в роботі [8], входить до складу комплексів  $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$  і  $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$ , які активу-

ють процес розчинення міді. Щодо іонів берилію, то вони не схильні до утворення хлоридних комплексів взагалі [9].

Збільшення швидкості розчинення сплаву БрБ2 із зростанням концентрації  $\text{FeCl}_3$  від 0.1 моль/л до 0.5 моль/л побічно свідчить про практичну відсутність щільних шарів пасивуючих сполук на поверхні сплаву, що можна спостерігати і на мікрофотографіях протравленої поверхні сплаву (рис. 1).

**Таблиця 1.** Залежність швидкості розчинення бронзи БрБ2,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$  від концентрації компонентів розчину

№	Склад розчину, моль/л	$V \cdot 10^{-3}$ , $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$
1	0.1 $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.14 $\text{NH}_4\text{F}$	0.14
2	0.5 $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.14 $\text{NH}_4\text{F}$	0.01
3	0.1 $\text{FeCl}_3$	0.28
4	0.5 $\text{FeCl}_3$	1.61
5	0.5 $\text{FeCl}_3$ + 0.25 $\text{KNO}_3$	1.53
6	0.5 $\text{FeCl}_3$ + 0.75 $\text{KNO}_3$	1.57
7	0.5 $\text{FeCl}_3$ + 1.5 $\text{KNO}_3$	1.67
8	0.5 $\text{FeCl}_3$ + 1.5 $\text{KNO}_3$ + 0.5 $\text{HCl}$	1.97
9	0.5 $\text{FeCl}_3$ + 1.5 $\text{KNO}_3$ + 0.5 $\text{NH}_4\text{Cl}$	1.82



**Рисунок 1.** Мікрофотографії поверхні бронзи БрБ2 після травлення в розчині 0.5 М  $\text{FeCl}_3$  при  $\omega=74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$ . Збільшення: а – 300 разів; б – 1000 разів; в – 3000 разів; г – 10000 разів

Значення швидкостей розчинення берилієвої бронзи БрБ2 одного порядку досягається в розчинах № 4-9 (табл. 1).

Найбільш оптимальним вважають той травильний розчин, якому притаманні декілька характеристик: висока швидкість, рівномірність травлення, висока ємність по компонентам розчину, тощо. Тому розчини, що відрізняються високою швидкістю травлення було досліджено на рів-

номірність розчинення компонентів сплаву, що оцінювали по значенням коефіцієнтів селективності ( $Z$ ) міді та берилію. Наприклад  $Z_{\text{Be}}$  розраховували по формулі:

$$Z_{\text{Be}} = \frac{(\text{Be/Cu})_{\text{розчин}}}{(\text{Be/Cu})_{\text{сплав}}}$$

де  $(\text{Be/Cu})_{\text{розчин}}$  – відношення концентрацій у розчині, що визначалося методом атомно-абсорбційної спектроскопії;  $(\text{Be/Cu})_{\text{сплав}}$  – відношення компонентів у сплаві.

Розрахунок коефіцієнтів селективності компонентів сплаву дозволяє виділити ті розчини, в яких протікає рівномірне або близьке до такого розчинення сплаву БрБ2. Такими розчинами є ті, для котрих найбільш близькі значення  $Z_{\text{Cu}}$  і  $Z_{\text{Be}}$ .

Розраховані значення коефіцієнтів селективності цинку і міді підтверджують, що найбільш близькі значення коефіцієнтів селективності Be та Cu в розчині складу: 0.5 М FeCl<sub>3</sub> (табл. 2).

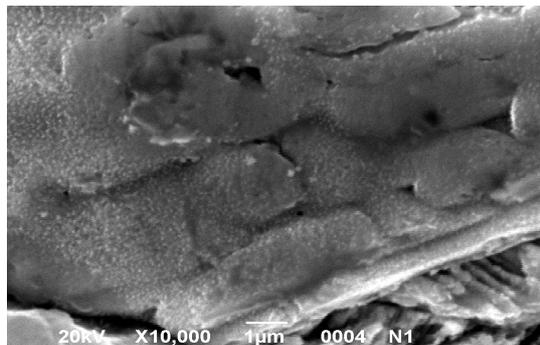
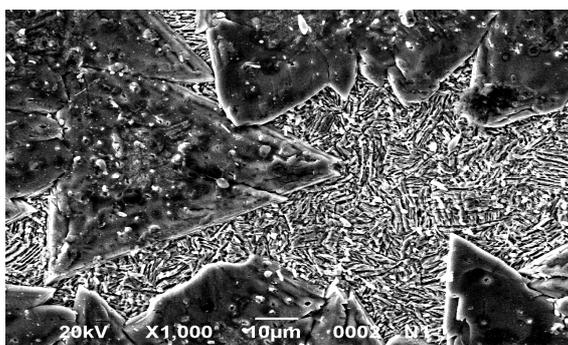
**Таблиця 2.** Результати визначення вмісту іонів міді (II) та берилію в травильних розчинах (час травлення берилієвої бронзи 20 хв.; 25 °С)

Вміст іонів, г/л	Склади розчинів, моль/л		
	0.5 FeCl <sub>3</sub> + 1.5 KNO <sub>3</sub> + 0.5 HCl	0.5 FeCl <sub>3</sub> + 1.5 KNO <sub>3</sub>	0.5 FeCl <sub>3</sub>
Be <sup>2+</sup>	0.041	0.047	0.096
Cu <sup>2+</sup>	3.53	4.7	5.04
коефіцієнти селективності компонентів сплаву			
$Z_{\text{Be}}$	0.6	0.5	0.95
$Z_{\text{Cu}}$	1.7	2.04	1.06

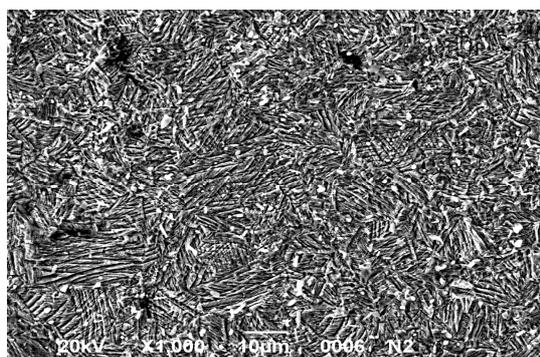
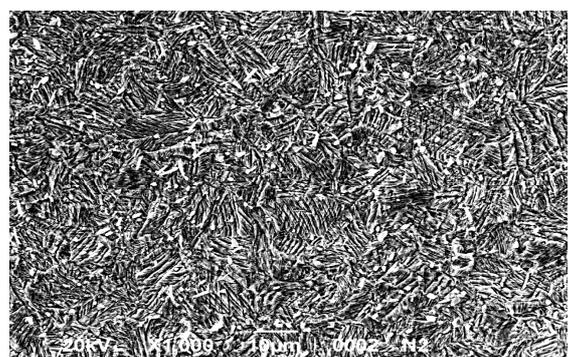
Використовуючи розрахункові дані по  $Z$ , можна зробити висновок, що найбільш рівномірне травлення із високою швидкістю розчинення спостерігається у розчині 0.5 М FeCl<sub>3</sub>. Селективне розчинення мідної компоненти відбувається в розчинах складу:

- 0.5 М FeCl<sub>3</sub> + 1.5 М KNO<sub>3</sub> + 0.5 М HCl;
- 0.5 М FeCl<sub>3</sub> + 1.5 М KNO<sub>3</sub>.

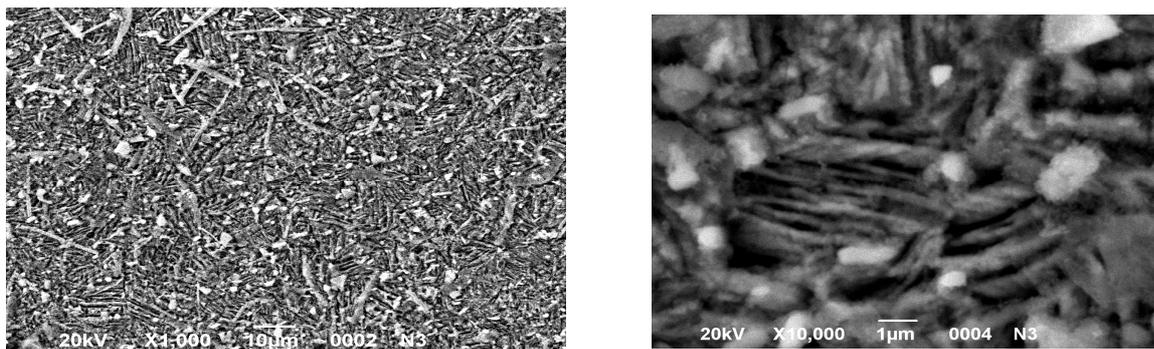
Це підтверджується порівнянням мікрофотографій протравленої поверхні в розчинах вище приведених складів (рис. 2).



a



б



В

**Рисунок 2.** Мікрофотографії поверхні бронзи БрБ2 після травлення при  $\omega=74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$  у розчинах складу, моль/л: а –  $0.5 \text{ FeCl}_3 + 1.5 \text{ KNO}_3$ ; б –  $0.5 \text{ FeCl}_3 + 1.5 \text{ KNO}_3 + 0.5 \text{ HCl}$ ; в –  $0.5 \text{ FeCl}_3 + 1.5 \text{ KNO}_3 + 0.5 \text{ NH}_4\text{Cl}$

Швидкість розчинення БрБ2 у розчині складу  $0.5 \text{ M FeCl}_3 + 1.5 \text{ M KNO}_3 + 0.5 \text{ M HCl}$  дещо вища за швидкість травлення у розчині  $0.5 \text{ M FeCl}_3$ . Це можна пояснити тим, що розчинення мідної компоненти забезпечується взаємодією з іонами окислювача  $\text{Fe}^{3+}$  та утворенням хлоридних комплексів  $\text{Cu(I)}$ , але по мірі відпрацювання травильного розчину їх концентрація зменшується і розчинення буде уповільнюватися [8]. Отже, хлоридна добавка необхідна для підтримання розчинення мідної компоненти, в якості якої було застосовано  $\text{HCl}$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Вища швидкість травлення БрБ2 у розчині з хлоридною кислотою. Можна припустити, що для берилію основним чинником розчинення є кислотність розчинів, яку підтримує саме добавка  $\text{HCl}$ .

Не спостерігається утворення щільних пасивуючих плівок на поверхні протравлених бронзових електродів в усіх досліджених травильних розчинах, що можна бачити на мікрофотографіях поверхні з БрБ2 (рис. 2 а-в).

На всіх зразках електродів зі сплаву БрБ2 після травлення помітні білі мілкі кристали. Можна передбачити сольову та оксидну природу цих кристалів. Це підтверджено результатами електронно-зондового мікроаналізу, оскільки фокусування електронного пучка на кристали показало наявність хлоридів.

### Висновки

В роботі досліджено процес хімічного розчинення сплаву БрБ2, в результаті чого обрано склад розчинів для високошвидкісного травлення берилієвої бронзи БрБ2 –  $0.5 \text{ M FeCl}_3 + 1.5 \text{ M KNO}_3 + 0.5 \text{ M HCl}$  і рівномірного травлення –  $0.5 \text{ M FeCl}_3$ . Отримані результати мають велике значення в практичному використанні, оскільки дозволяють підібрати склад травильного розчину, що забезпечує травлення сплаву із заданими характеристиками та поповнюють базу наукових даних про травлення мідних сплавів.

### Література

1. Осинцев О.Е. Медь и медные сплавы Отечественные и зарубежные марки.: Справочник / О.Е. Осинцев., В.Н. Федоров – М: Машиностроение, 2004. – 336 с.
2. Пастухова Ж.П. Пружинные сплавы меди / Ж.П. Пастухова, А.Г. Рахштад – М: Metallurgia, 1979. – 336 с.
3. Смирязин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы / А.П. Смирязин, Н.А. Смирязина, А.В. Белова – М.: Metallurgia, 1974. – 488 с.
4. Шевелёв И. Элементная база электроники / И. Шевелёв // Электроника: Наука, Технология, Бизнес – 2006. – № 4. – С. 38-43.
5. Симаков А. Высоковольтный предохранитель для трекового детектора переходного излучения / А.Симаков // Электроника: Наука, Технология, Бизнес – 2006. – № 8. – С. 102-105.
6. Готра З. Ю., Смеркло Я. М. Получение зазора между электродами ЖКИ устройства / З.Ю. Готра, Я.М. Смеркло // Обмен опытом в радиопромышленности – 1976. – № 2. – С. 43-44.
7. Федоренко А.М. Применение метода относительной растворимости для описания процессов комплексообразования в гетерогенных системах / А.М. Федоренко, А.В. Сугак, А.А. Федоренко, В.М. Повстяной // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». – 2012. – Т. 25(64) – № 2. – С. 274-278.

8. Химическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и оптимизация технологических процессов травления металлов: монография / [Э. Б. Хоботова, Ларин В. И., Егорова Л. М. и др.]. – Х.: ХНАДУ, 2008. – 223 с.
9. Теоретичні основи хімії рідкісних і розсіяних елементів: підручник / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, В.В. Штефан, М.М. Волобуєв; за ред. М.Д. Сахненка. – Харків: НТУ «ХП», 2011. – 424 с.

### References

1. Osintsev O.E. Med i mednyie splavyi Otechestvennyie i zarubezhnyie marki.: Spravochnik / O.E. Osintsev., V.N. Fedorov – M: Mashinostroenie, 2004. – 336 p.
2. Pastuhova Zh.P. Pruzhinnyie splavyi medi / Zh.P. Pastuhova, A.G. Rabshtad – M: Metallurgiya, 1979. – 336 p.
3. Smiryagin A.P. Promyshlennyye tsvetnyie metallyi i splavyi / A.P. Smiryagin, N.A. Smiryagina, A.V. Belova – M.: Metallurgiya, 1974. – 488 p.
4. Shevelyov I. Elementnaya baza elektroniki / I. Shevelev // Elektronika: Nauka, Tehnologiya, Biznes. – 2006. – № 4. – P. 38-43.
5. Simakov A. Vyisokovoltnyyi predohranitel dlya trekovogo detektora perehodnogo izlucheniya / A.Simakov // Elektronika: Nauka, Tehnologiya, Biznes. – 2006. – № 8. – P. 102-105.
6. Gotra Z. Yu. Poluchenie zazora mezhdru elektrodami ZhKI ustroystva / Z.Yu. Gotra, Ya.M. Smerkalo // Obmen opytom v radiopromyshlennosti. – 1976. – № 2. – P. 43-44.
7. Fedorenko A.M. Primenenie metoda otnositelnoy rastvorimosti dlya opisaniya protsessov kompleksobrazovaniya v geterogennyih sistemah / [A.M. Fedorenko, A.V. Sugak, A.A. Fedorenko ta In.] // Uchenyie zapiski Tavricheskogo natsionalnogo universiteta im. V.I. Vernadskogo Seriya «Biologiya, himiya». – 2012. – T. 25(64) – № 2. – P. 274-278.
8. Himicheskoe rastvorenie medi i ee splavov v rastvorah razlichnogo sostava i optimizatsiya tehnologicheskikh protsessov travleniya metallov: monografiya / [E. B. Hobotova, Larin V. I., Egorova L. M. i dr.]. – H.: HNADU, 2008. – 223 p.
9. Teoretichni osnovi himiyi ridkisnih i rozsiyanih elementiv: pidruchnik / [M.D. Sahnenko, M.V. Ved, V.V. Shtefan, M.M. Volobuev]; za red. M.D. Sahnenka. – Harkiv: NTU «HPI», 2011. – 424 p.

*Поступила в редакцию 25 августа 2014 г.*

Л. М. Егорова. Оптимизация процесса химического травления сплава БрБ2.

Методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) исследован процесс химического растворения бериллиевой бронзы в растворах различного состава. Определены селективность растворения компонентов сплава БрБ2 и модификация поверхности сплава при химическом травлении в хлоридных растворах. Исследованы скорости травления бериллиевой бронзы и подобран состав раствора высокоскоростного травления. Показана возможность равномерного и высокоскоростного химического растворения бериллиевой бронзы в кислой среде в присутствии ионов хлора, нитрат-ионов и ионов-окислителя  $Fe^{3+}$ .

**Ключевые слова:** бериллиевая бронза, ионизация, травильный раствор, селективность растворения.

L. Egorova. The optimization of process of Cu98Be alloy chemical etching.

By means of rotating disk electrode (RDE) method beryllium bronze chemical solubilizing in solutions of various compositions has been researched. The dissolution selectivity of Cu98Be bronze components and alloy surface modification during chemical etching in chloride solutions were determined. The beryllium bronze etching rates have been analyzed and beryllium bronze high-rate etching solution compositions have been proportioned. The possibility of uniform and high rate chemical dissolution of beryllium bronze in acid medium with presence of chlorine ions, nitrate ions and ox-ions  $Fe^{3+}$  was shown.

**Key words:** beryllium bronze; ionization; etching solution; dissolution selectivity.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 547.426

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИОПРОТЕКТОРНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА - ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ – ОТОГРЕВЕ

А.Т. Ходько

Визуальным наблюдением, органолептически при помощи индентора, методом микроскопии процесса отогрева системы вода – диметилсульфоксид в концентрации 1,3,10 об.% в сопоставлении с бидистиллированной водой в тех же условиях показано, что во всех случаях при однократном охлаждении ( $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) образуется аморфная гелеобразная система – высококонцентрированная эмульсия. При хранении при  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  в 10 % – ном замороженном растворе ДМСО на изотоническом (0,15 М) растворе NaCl обнаружено увеличение твердости системы, что наиболее вероятно вызывается кристаллизацией.

**Ключевые слова:** криопротекторы, фазовые превращения (переходы), гелеобразование, кристаллизация, стеклование, дисперсные системы.

Биотехнологии играют все большую роль в производственной деятельности человека, и технологии криоконсервирования интенсивно развиваются в настоящее время. Их уникальность состоит в использовании явления обратимой остановки жизни и возможности создания на этой основе запасов биологического материала с практически не ограниченным сроком хранения.

подавляющее большинство технологических процессов криоконсервирования сегодня осуществляются с применением химических веществ различной природы, присутствие которых в криобиологической системе оказывает защитное действие на биологические объекты, и получивших обобщенное название – криопротекторы.

Первым таким известным веществом стал в результате работы К.Полджа 1948 г. глицерин [1].

После открытия в 1959 г. Д.Лавлоком и Д.Бишопом криопротекторных свойств диметилсульфоксида (ДМСО,  $\text{Me}_2\text{SO}$ ) система вода – ДМСО постепенно стала основой для наиболее часто применяемых на практике криозащитных сред [2].

Несмотря на широкое распространение технологий криоконсервирования биообъектов, природа фазовых превращений в криозащитных системах при охлаждении – отогреве является предметом дискуссий. Наиболее распространены представления о вымораживании воды вследствие процесса кристаллизации и концентрировании остаточной части раствора до эвтектической концентрации, т.е. так называемая теория эвтектической кристаллизации [3,4]. На основе данных, полученных методом дифференциальной сканирующей тензодилатометрии, А.И.Осецким выдвинута гипотеза кластерной кристаллизации [5].

Однако известно, что при отсутствии в системе твердых фаз могут происходить процессы жидкостного фазового разделения, т.е. фазовые переходы типа жидкость – жидкость (ФПТЖ-Ж) [6 т. 2, стр.61]. В литературе описаны такие явления при изменении параметров состояния (температура, концентрация) в системах вода – фенол, вода – анилин, вода – триэтиламин, вода – никотин и др. [7]. R. Bohon и W. Conway в 1972 г. [8] высказали предположение о возможности образования в водных растворах глицерина при замораживании двух аморфных фаз, а в [9] B.Wowk указывает на возможность фазового разделения по спиновальному механизму в растворах криопротекторов, но одновременно говорит о том, что такие явления обычно не рассматриваются. В [10] показано, что в водно – глицериновых растворах при охлаждении – отогреве реализуются ФПТЖ-Ж. Г.П.Вишневская и соавторы, параллельно с изучением процесса гидратации иона  $\text{Gd}^{3+}$ , показали методом электронного парамагнитного резонанса, что 15 %-ный водный раствор глицерина при охлаждении путем прямого погружения его в жидкий азот стеклется по всему объему, а при медленном (6-8 часов) — кристаллизуется. Эти данные авторы считают полезными также и для области криобиологии [11]. D. Rasmussen и A. MacKenzie в 1968 г. опубликовали фазовую диаграмму системы вода – ДМСО и показали, что при охлаждении система распадается на аморфную и кристаллическую составляющую [12]. Данная диаграмма была построена методом дифференциального термического анализа (ДТА).

Диаграммы фазовых равновесий обычно строятся методами физико-химического анализа. (Термическим анализом в различных модификациях, оптическим по точкам помутнения (метод В.Ф.Алексеева), по появлению оптической анизотропии и др.). Все эти методы являются косвенными и непосредственного ответа на вопрос о природе образующихся фаз не дают. Требуется оценить достоинства и недостатки применявшихся методик и выбрать такую, что позволит достоверно судить о фазовом состоянии частей системы, образуемых в результате фазового перехода [13].

Цель данной работы – установить природу фазовых превращений в системе вода – диметилсульфоксид концентрацией 1,3,10 об. % и системы вода – диметилсульфоксид – NaCl при охлаждении – отогреве.

В криобиологических системах объемная концентрация ДМСО обычно не превышает 10 об. %.

### Методика

Объектом исследования были приготовленные объемным методом растворы ДМСО (“Макрохим” классификации ЧДА) на бидистиллированной воде концентрацией 1, 3, 10 % и 10 %-ный раствор ДМСО на изотоническом 0,15М (0.9 %) водном растворе NaCl (производства “Лубныфарм”), непосредственно перед проведением исследования (*ex tempore*).

Исследуемый раствор в объеме 5 мл разливался в пенициллиновые флаконы и помещался в морозильную камеру при температуре  $-12^{\circ}\text{C}$ . Замороженная система исследовалась визуально на текстуру, цвет, текучесть. Оценку консистенции замороженных образцов проводили при помощи деревянного игольчатого индентора.

Микроскопические исследования процесса отогрева замороженного раствора проводили в капле объемом 25 мкл, наносимой на поверхность чашки Петри, которая при свободном растекании по поверхности стекла имела диаметр 9 – 11 мм, что существенно превышает поле зрения микроскопа при выбранном увеличении. Каждый концентрационный образец охлаждался при помощи жидкого азота один раз, число повторов для каждого образца было не менее трех.

Микроскопическое исследование процесса отогрева 10 %-го раствора ДМСО на изотоническом растворе NaCl дополнительно проводили в пакетах из полиимидно - фторопластовой пленки ПМФ-351 ТУ-6-9-226-89 сквозь прозрачную стенку не нарушая герметичности [10]. Толщина слоя жидкости в пакете составляла 7–9 мм. Охлаждение проводилось погружением в жидкий азот, отогрев на предметном столике микроскопа при комнатной температуре.

Микроскопию в проходящем свете проводили на микроскопе PZO Warszawa (Польша) результаты фиксировали в видео режиме цифровой микроскопической камерой “LEVENHUK C 130” (Китай). Во всех случаях увеличение составляло  $\times 80$  [14]. В качестве контрольного объекта была выбрана бидистиллированная вода.

### Результаты и обсуждение

**Макроскопические исследования.** При замораживании во флаконе в морозильной камере при  $-12^{\circ}\text{C}$  образцов бидистиллированной воды наблюдалось образование твердого полупрозрачного продукта белого цвета – водного льда. При отогреве данная система образовывала жидкий прозрачный продукт, визуально однородный по всему объему.

В этих же условиях 10 %-ный раствор ДМСО на изотоническом растворе NaCl образовывал непрозрачный, не текучий продукт серовато – белого цвета с выраженной структурированностью дендритного типа.

Деревянный игольчатый индентор легко проникает сквозь продукт до дна флакона, что указывает на его пластичную консистенцию. Продукт легко деформируется, размазывается по стенкам флакона, оставшийся после изъятия индентора кратер не залечивался при  $-12^{\circ}\text{C}$  за двухсуточный срок наблюдений. При полном отогреве образовывался прозрачный жидкий двухслойный продукт. Граница раздела фаз проходила примерно на  $\frac{3}{4}$  общей высоты столба жидкости. При комнатной температуре двухслойность визуально наблюдалась в течение 4-5 часов.

Замороженный до  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  продукт охлаждался путем прямого погружения до температуры жидкого азота, переходил при этом в твердое (оценивалось индентором) агрегатное состояние. При отогреве образца до  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  пластическое состояние системы возобновлялось.

Водные растворы ДМСО концентрацией 1 %, 3 %, 10 % также образовывали гелеобразное тело при замораживании при  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  и двухслойную жидкую систему при отогреве. Дальнейшего исследования временной и термической эволюции этих систем не проводили, т.к. они не применяются в реальных технологиях криоконсервирования.

Полученные данные о поведении системы вода – ДМСО и вода – ДМСО – NaCl в исследованных условиях позволяют рассматривать ее при температуре  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  как гелеподобную. Отсутствие процесса залечивания деформаций (тиксотропии), позволяет предположить, что изучаемая система в этих условиях представляет собой характерную для процессов фазового распада высококонцентрированную эмульсию – гель, которую называют также псевдогель [15, 16]. Отрицательные значения энтальпии и энтропии смешения в системе вода – ДМСО [17] указывают на способность этой системы к жидкостному расслаиванию при понижении температуры за счет энергетически выгодной в этих условиях фазовой сегрегации компонентов раствора, которая получила название - ликвация [18]. При более глубоком и относительно быстром охлаждении (1-2 град. в мин.) такие системы непрерывно увеличивают вязкость, и в конечном счете образуют твердое аморфное тело – двухфазное стекло.

После многократных 3–5 циклов замораживания – оттаивания и хранения при  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течении нескольких суток системы вода – ДМСО – NaCl в двух образцах из трех произошло отвержение изучаемой системы, усилился ее блеск в отраженном свете, при вдавливании в нее индентора издавался характерный хруст. Достичь индентором дна флакона в этом случае не удавалось.

В случае отогрева затвердевшей системы при комнатной температуре до жидкого состояния, последующем перемешивании и повторном замораживании при  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  вновь получался твердый продукт. Если же систему оставляли на 10 – 12 часов при комнатной температуре, то при последующем охлаждении до  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  она снова приобретала пластичную консистенцию.

Такие явления можно объяснить исходя из принципа взаимной независимости фазовых равновесий [13]. При охлаждении бинарного раствора согласно правилу фаз Гиббса возможен как его распад на две аморфные жидкие фазы, так и последующая кристаллизация одной из вновь образовавшихся фаз. В этом случае система будет иметь в равновесии максимально возможное число конденсированных фаз, равное трем. Для реализации обоих видов фазовых превращений необходимо, чтобы в системе появились зародыши критического размера новой фазы. Для появления зародыша аморфной фазы требуется только соответствующая флуктуация по концентрации без вполне определенной трехмерной пространственной организации, необходимой для зародыша кристаллической. В силу этого обстоятельства в системе полимер–растворитель и в ассоциированных жидкостях [19] первым актом фазового превращения будет распад системы на две аморфные фазы и только после этого и не всегда в конечные сроки (длительный индукционный период) кристаллизация одной из новообразованных фаз [13]. Согласно представлениям С.Я.Френкеля, В.А.Каргина, З.Я.Берестневой процесс кристаллизации при образовании новой фазы является вторичным [20].

В случае многократных циклов замораживания – оттаивания и выдержки системы при  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  в электрохолодильнике более благоприятными становятся условия для появления трехмерных зародышей и последующей кристаллизации, что вероятней всего и наблюдается в исследуемой системе.

Жидкую фазу после первого плавления следует рассматривать уже как расплав [21, 6]. Отличие его от раствора состоит в возможном наличии метастабильных зародышей кристаллической фазы, сохраняющихся и после фазового перехода. Это может обусловить кристаллизацию при повторном замораживании, но при длительной выдержке выше температуры плавления зародышевые структуры разрушаются.

Разнообразие фазового поведения систем такого типа является скорее правилом, чем исключением и зависит от того равновесным или нет, является фазовый переход, химического состава, наличия метастабильных фаз [13]. Реальные физико–химические процессы чаще всего протекают вдали от равновесия [22].

ДМСО, судя по поведению его водного раствора в изученных условиях и исходя из дифильного строения его молекулы, следует, вероятно, отнести к классу неионогенных ПАВ с короткой углеводородной цепью. Таким веществам свойственно молекулярно-дисперсное состояние в ненасыщенном растворе и разделение на макрофазы при достижении предела растворимости, вследствие их неспособности к мицеллообразованию [16, 23].

Наличие пластического состояния в замороженной системе вода – ДМСО в изученных условиях указывает на ее жидкостную природу, но явления отвердевания при длительном хранении при  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  свидетельствуют о возможности последующей кристаллизации гелеподобной структуры.

**Микроскопические исследования.** Микроскопическая картина замороженной бидистиллированной воды представлена на рисунке 1. Относительно регулярное расположение воздушных пузырей в прозрачном льду объясняется концентрированием растворенного воздуха перед движущимся фронтом кристаллизации [24].

На рисунке 2 представлен микроскопический фрагмент процесса плавления этой же системы. Упорядоченное расположение воздушных пузырей (стрелка b) вдоль границ кристаллитов (стрелка a) обусловлено электростатическим взаимодействием между газовой и кристаллической фазами. Электрризация происходит вследствие избирательной адсорбции заряженных ионов на ребрах кристаллитов [25]. В данной системе это могут быть преимущественно продукты ионизации угольной кислоты, появляющиеся вследствие растворения  $\text{CO}_2$  из воздуха. В меньшей степени имеются ионы гидроксония и гидроксид — ионы - продукты диссоциации воды и ионы щелочных металлов, которые могут присутствовать из-за процессов выщелачивания стекла. Это явление наглядно иллюстрирует анизотропность т.е. неодинаковость свойств по различным направлениям, характерную для кристаллов.

Картина 1 %-го водного раствора ДМСО представлена на рисунке 3. Система сильно рассеивает свет, что указывает на наличие второй фазы. Степень дисперсности довольно высока и при данном увеличении структура просматривается нечетко. Воздушные пузыри при плавлении в массовом порядке, как в замороженной воде, отсутствуют.

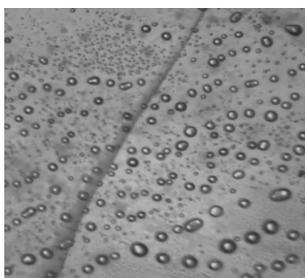


Рис. 1 Замороженная бидистиллированная вода ( $\times 80$ )

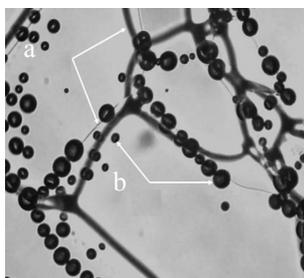


Рис. 2 Плавление водного льда ( $\times 80$ )

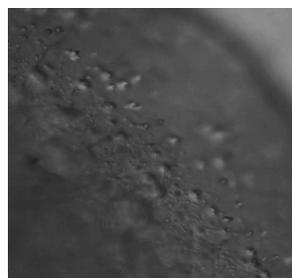


Рис. 3 Замороженный 1% водный раствор ДМСО ( $\times 80$ )

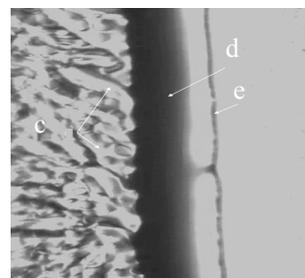


Рис. 4 Замороженный 3% водный раствор ДМСО ( $\times 80$ )

3%-ный замороженный раствор ДМСО на рисунке 4 также не прозрачен, но имеет меньшую степень дисперсности по сравнению с 1%-ным и поэтому здесь более четко видны частицы дисперсной фазы и фазовые границы (стрелка c). В процессе плавления массового появления воздушных пузырей также не наблюдается. Единичные пузыри располагаются по отношению к частицам дисперсной фазы бессистемно, что указывает на то, что их свойства изотропны, т.е. что эти частицы имеют аморфную природу.

Сохранение жидкого фазового состояния при образовании гелеобразных систем объясняет отсутствие столь выраженного выделения газовой фазы как при кристаллизации.

Наличие темной области (стрелка d) находящаяся между краем капли раствора (стрелка e) и частицами дисперсной фазы, возможно объяснить критическим состоянием, когда происходит окончательное смешение сосуществующих фаз и гомогенизация системы.

Такое состояние сопровождается специфическими эффектами, называемых критическими явлениями, самым заметным из которых является критическая опалесценция. Эти явления обусловлены резким возрастанием в окрестности критической точки флуктуаций параметра порядка (в растворах это концентрация) и усилением на поверхности микрокапель флуктуационных

капиллярных волн, вследствие понижения поверхностного натяжения по мере приближения к критической температуре смешения [26]. В этом состоянии индикатриса (диаграмма направленности) светорассеяния резко вытянута в сторону источника света, что приводит к его почти полному отражению. В данном исследовании регистрация этого явления однозначно указывает на природу фазового превращения как ФПТЖ-Ж, поскольку критическое состояние наблюдается только в случае равновесия изотропных фаз и, следовательно, оно не может быть при фазовом переходе типа кристалл – жидкость, где сосуществующие фазы таковыми не являются [27, 28].

10 %-ный водный раствор ДМСО (рисунок 5) в изученных условиях образовывал выраженную дендритную структуру взаимопроникающих сеток, что является характерным признаком спиноподального механизма фазового распада [29, 20]. Визуально заметных различий в структуре при замораживании 10 %-ного раствора ДМСО на 0,9 % - ном водном растворе NaCl по сравнению с водным обнаружено не было. Критической опалесценции при плавлении этих систем не наблюдается, вероятно, из-за малых различий сосуществующих фаз по концентрации, что характерно для систем, образуемых по спиноподальному механизму.

Процесс отогрева 10 %-ного раствора ДМСО на изотоническом растворе NaCl, производился в пластиковом контейнере и наблюдался сквозь прозрачную стенку. Такая модельная система наиболее близка к реальным криобиологическим процессам.

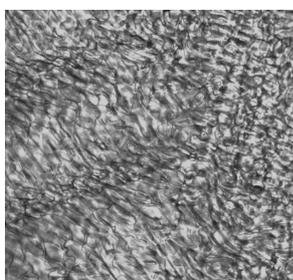


Рис.5 Замороженный 10% водный раствор ДМСО (× 80)

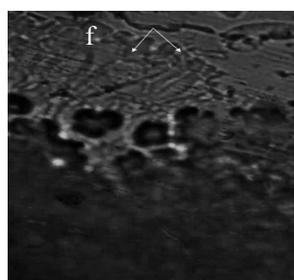


Рис.6 Кадр видеозаписи процесса плавления 10% раствора ДМСО на 0,9% водном растворе NaCl (× 80)

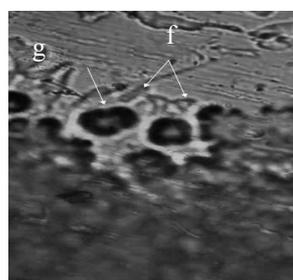


Рис. 7 Кадр видеозаписи процесса плавления этой же системы через 6 с от состояния на рис.6 (× 80)

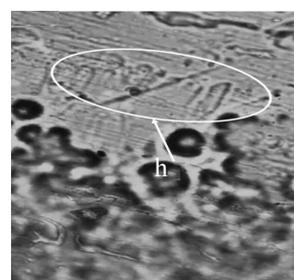


Рис. 8 Кадр видеозаписи процесса плавления этой же системы через 15 с от состояния на рис.7 (× 80)

На рисунке 7 представлен кадр видеозаписи процесса ее отогрева на столике микроскопа. На нем виден процесс уменьшения одной из фаз (стрелка f) в размерах, что ясно видно в сопоставлении с более ранним снимком рис. 6, временной интервал между которыми составлял 6 с.

На рисунке 8 этой же видеозаписи с интервалом в 15 с от состояния изображенного на рисунке 7, наблюдается резкий рост в размерах второй фазы с характерными пальцевидными краями (стрелка h) и исчезновение объекта, помеченного стрелкой g на рисунке 7. При последующем наблюдении эта фаза уменьшается вплоть до полного визуального исчезновения и гомогенизации системы на этом участке за 5 – 6 с.

Наблюдаемое можно объяснить тем, что в системе происходит процесс смешения двух жидкостей, образованных в результате ФПТЖ-Ж. Визуально исчезнувший объект (стрелка g) на рисунке 5 это гелеобразный фрагмент системы, который при нагревании до некоторой температуры становится текучим. Образовавшаяся в результате плавления геля жидкость имеет меньшую плотность, чем продукт смешения и растекается под верхней стенкой контейнера, прижатая к ней архимедовой силой (обратная седиментация) уменьшая толщину фазового слоя и, соответственно, увеличивая его площадь. В микроскопической теории смачивания движение линии смачивания нельзя рассматривать как плавное расширение в пределах всего контура. Более вероятным и энергетически выгодным является флуктуационное образование опережающих менисков в радиальном направлении и последующее тангенциальное течение жидкости под действием возникающего капиллярного давления [30].

Результаты, полученные микроскопией, в особенности наблюдение критической опалесценции, указывающей на наличие ФПТЖ-Ж, находятся в согласии с данными исследования макроскопического препарата, подтверждая жидкостную природу замороженных водных растворов ДМСО.

### Выводы

Результаты проведенных различными методами исследований показывают, что для системы вода – диметилсульфоксид в концентрации 1, 3, 10 об.% и системы вода – диметилсульфоксид – NaCl при однократном охлаждении ( $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в исследованных условиях характерен фазовый переход типа жидкость – жидкость, в результате которого в замороженном состоянии система представляет собой аморфную дисперсную систему – высококонцентрированную эмульсию типа вода в масле, а при температуре жидкого азота двухфазное стекло. В случае хранения в течение нескольких суток при  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  10 % –го раствора диметилсульфоксида на изотоническом (0,15 М) растворе NaCl наблюдался переход системы из пластичного в твердое состояние, что наиболее вероятно можно объяснить процессом кристаллизации, имеющим в исследуемой системе длительный индукционный период.

Применение ДМСО в качестве криопротектора изменяет фазовое состояние среды окружающей клетки в процессе криоконсервирования с кристаллической, в случае охлаждения клеточной суспензии в изотоническом растворе NaCl, на аморфное жидкостное.

### Литература

1. Смит О. Биологическое действие замораживания и переохлаждения. М., Издательство иностранной литературы, 1963. 503с.
2. Life in the frozen state / edited by Barry J. Fuller, Nick Lane, Erica E. Benson. Boca Raton London New York Washington. – 2004. – 663 p.
3. Белоус А.М. Грищенко В.И. Кробиология. – Киев: Наук. Думка, 1994. – 432 с.
4. Гурина Т.М., Высеканцев И.П., Полякова А.П. Влияние скорости охлаждения в области эвтектической температуры водного раствора криопротектора на жизнеспособность клеток *Saccharomyces cerevisiae* и *Escherichia coli* после оттаивания // Пробл. кробиологии и криомедицины. – 2013. – т.23, №1 – С. 15–251.
5. Osetsky A.I. Thermodynamic aspects of cluster crystallization in cryoprotective solutions // Cryoletters. – 2011. –V.32. –No. 3. – P.216–224.
6. Химическая энциклопедия. – М.: Большая российская энциклопедия, 1995.
7. Стромберг А.Г. Семченко Д.П. Физическая химия – М.: Высшая школа, 1973. – 480с.
8. Bohon R. L., Conway W.T. DTA studies on the glycerol – water system // Termochimica Acta, 4 (1972) P. 321.
9. Wowk B. Thermodynamic aspects of vitrification // Cryobiology –2010 – V. 60 – P. 11 – 22.
10. Ходько А.Т. Критические явления, фазовые переходы и физические состояния в водно – глицериновых растворах при охлаждении – отогреве // Вісник Харківського національного університету. 2012. № 1026. Хімія. Вип. 21 (44). С. 177 – 184.
11. Вишневская Г.П., Фролова Е. Н., Гатауллин А.М., Гумеров Ф. М., Фахрудинов А.Р. Структурные изменения и фазовые переходы в водных растворах нитрата гадолиния в процессе их замораживания // Физика твердого тела, 2003, том 45, вып. 7. С. 1263 – 1266.
12. Rasmussen D.H., MacKenzie A.F. Fase diagram for the system water – dimethylsulphoxide // Nature. – 1968. – V. 220. – December 28.
13. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
14. Андреев А.А., Садикова Д.Г., Тихомиров А.М., Фирсова А.В. Термомеханическое растрескивание и формирование микрочастиц льда при охлаждении криозащитных сред до температур жидкого азота // Теоретические и практические аспекты современной кробиологии. Материалы международной заочной научно – практической конференции (24 марта 2014 г. Россия – Украина), - Сыктывкар, 2014. – 412 с.
15. Бабак В.Г. Высококонцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость // Успехи химии 77 (8) 2008 С. 729 – 756.
16. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. – 336 с.
17. Наберухин Ю.И., Рогов В.А. Строение водных растворов неэлектролитов // Успехи химии 40 (3) 1971 С. 369 – 384.

18. Андреев И.С. и др. Явления ликвации в стеклах. – Л.: Наука, 1974. – 220с.
19. Мюллер Р.Л. Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования // Стеклообразное состояние. Труды третьего всесоюзного совещания, 1959.
20. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов: Учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1993. – 312с.
21. Растворы и расплавы полимеров // Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2009, том 51, №1, С. 21 – 36.
22. Кобеко П.П. Аморфные вещества. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1952. – 432с.
23. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.; Поверхностно – активные вещества и полимеры в водных растворах Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528с.
24. Гегузин Я.Е. Пузыри – М.: Наука. Гл. ред. физ. мат. лит., 1985. – 176 с.
25. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах – М.: Издательство “Металлургия”, 1971. – 345с.
26. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света – М.: Наука, 1965. – 512с.
27. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. – М.: Наука, 1976. – 584с.
28. Физическая энциклопедия. Научное издательство. – М.: Большая российская энциклопедия, 1994.
29. Липатов Ю.С., Шилов В.В. Спинодальный распад в полимерных системах // Успехи химии 53 (7) 1984 С. 1197 – 1221.
30. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии – 2000.- Т. 69. – Вып. 11. – С. 995 – 1008.

### References

1. Smit O. Biologicheskoe deystvie zamorajivaniya i pereohlajdeniya. M., Izdatel'stvo inostrannoy literatury', 1963. 503s.
2. Life in the frozen state / edited by Barry J. Fuller, Nick Lane, Erica E. Benson. Boca Raton London New York Washington. - 2004. - 663 p.
3. Belous A.M. Grisch'enko V.I. Kriobiologiya. - Kiev: Nauk. Dumka, 1994. - 432 s.
4. Gurina T.M., Vy'sekancev I.P., Polyakova A.P. Vliyanie skorosti ohlajdeniya v oblasti e`vtekticheskoy temperatury' vodnogo rastvora krioprotektora na jiznesposobnost' kletok Saccharomyces cerevisiae i Escherichia coli posle ottaivaniya // Probl. kriobiologii i kriomeditsiny'. - 2013. - t.23, №1 - S. 15-251.
5. Osetsky A.I. Thermodynamic aspects of cluster crystallization in cryoprotective solutions // Cryoletters. - 2011. -V.32. -No. 3. - P.216-224.
6. Himicheskaya e`nciklopediya. - M.: Bol'shaya rossiyskaya e`nciklopediya, 1995.
7. Stromberg A.G. Semchenko D.P. Fizicheskaya himiya - M.: Vy'sshaya shkola, 1973. - 480s.
8. Bohon R. L.,Conway W.T. DTA studies on the glycerol - water system // Termochimica Acta, 4 (1972) P. 321.
9. Wowk B. Thermodynamic aspects of vitrification // Cryobiology -2010 - V. 60 - P. 11 - 22.
10. Hod'ko A.T. Kriticheskie yavleniya, fazovy'e perehody' i fizicheskie sostoyaniya v vodno - glicerinovy'h rastvorah pri ohlajdenii - otogreve // Vi'snik Harki'vs'kogo naci'onaln'ogo uni'versitetu.2012.№ 1026. Hi'mi'ya. Vip. 21 (44). S. 177 - 184.
11. Vishnevskaya G.P., Frolova E. N., Gataullin A.M., Gumerov F. M., Fahrudinov A.R. Strukturny'e izmeneniya i fazovy'e perehody' v vodny'h rastvorah nitrata gadoliniya v processe ih zamorajivaniya // Fizika tverdogo tela, 2003, tom 45, vy'p. 7. S. 1263 - 1266.
12. Rasmussen D.H., MacKenzie A.F. Fase diagram for the system water - dimethylsulphoxide // Nature. - 1968. - V. 220. - December 28.
13. Papkov S.P. Ravnovesie faz v sisteme polimer-rastvoritel'. - M.: Himiya, 1981. - 272s.
14. Andreev A.A., Sadikova D.G., Tihomirov A.M., Firsova A.V. Termomechanicheskoe rastreskivanie i formirovanie mikrochastic l'da pri ohlajdenii kriozasch'itny'h sred do temperatur jidkogo azota // Teoreticheskie i prakticheskie aspekty' sovremennoy kriobiologii. Materialy' mejdunarodnoy zaochnoy nauchno - prakticheskoy konferencii (24 marta 2014 g. Rossiya - Ukraina), - Sy'kty'vkar, 2014. - 412 s.
15. Babak V.G. Vy'sokokoncentrirovanny'e e`mul'sii. Fiziko-himicheskie principy' polucheniya i ustoychivost' // Uspehi himii 77 (8) 2008 S. 729 - 756.
16. Gelf'man M.I., Kovalevich O.V., YUstratov V.P. Kolloidnaya himiya. - SPb.: Izdatel'stvo “Lan”, 2004. - 336 s.

17. Naberuhin YU.I., Rogov V.A. Stroenie vodny'h rastvorov nee'lektrolitov // Uspehi himii 40 (3) 1971 S. 369 - 384.
18. Andreev I.S. i dr. YAvleniya likvacii v steklah. - L.: Nauka, 1974. - 220s.
19. Myuller R.L. Himicheskie osobennosti polimerny'h stekloobrazuyusch'ih vesch'estv i priroda stekloobrazovaniya // Stekloobraznoe sostoyanie. Trudy' tret'ego vsesoyuznogo sovesch'aniya, 1959.
20. Tager A.A. Osnovy' ucheniya o rastvorah nee'lektrolitov: Ucheb. posobie. - Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta, 1993. - 312s.
21. Rastvory' i rasplavy' polimerov // Vy'sokomolekulyarny'e soedineniya, Seriya A, 2009, tom 51, №1, S. 21 - 36.
22. Kobeko P.P. Amorfny'e vesch'estva. - M.-L.: Izd-vo AN SSSR, 1952. - 432s.
23. Holmberg K., Ye'nsson B., Kronberg B., Lindman B.; Poverhnostno - aktivny'e vesch'estva i polimery' v vodny'h rastvorah Per. s angl. - M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. - 528s.
24. Geguzin YA.E. Puzy'ri - M.: Nauka. Gl. red. fiz. mat. lit., 1985. - 176 s.
25. Geguzin YA.E., Krivoglaz M.A. Dvijenie makroskopicheskikh vklyucheniy v tverdyy'h telah - M.: Izdatel'stvo "Metallurgiya"., 1971. - 345s.
26. Fabelinskiy I.L. Molekulyarnoe rasseyanie sveta - M.: Nauka, 1965. - 512s.
27. Landau L.D. Lifshic E.M. Statisticheskaya fizika. CHast' 1. - M: Nauka, 1976. - 584s.
28. Fizicheskaya e'nciklopediya. Nauchnoe izdatel'stvo. - M.: Bol'shaya rossiyskaya e'nciklopediya, 1994.
29. Lipatov YU.S., SHilov V.V. Spinodal'ny'y raspad v polimerny'h sistemah // Uspehi himii 53 (7) 1984 S. 1197 - 1221.
30. Summ B.D., Ivanova N.I. Ob'ekty' i metody' kolloidnoy himii v nanohimii // Uspehi himii - 2000.- T. 69. - Vy'p. 11. - S. 995 - 1008.

*Поступила в редакцию 25 августа 2014 г.*

О.Т. Ходько. Фазові перетворення в кріопротекторній системі вода-діметилсульфоксид при охолодженні-відігріві.

Візуальним спостереженням, органолептично за допомогою індентору, методами мікроскопії процесу відігріву системи вода – діметилсульфоксид та у концентрації 1,3,10 об. % порівняно з бідистильованою водою у тих же самих умовах показано, що завжди при одноразовому охолодженні (– 12 °С) створюється аморфна желеподібна система – висококонцентрована емульсія - гель. При багаторазових циклах заморожування – відігріву та зберігання її при – 12°С у 10% розчині ДМСО на ізотонічному розчині NaCl відмічено значне підвищення твердості, що вірогідно обумовлено кристалізацією в системі.

**Ключові слова:** кріопротектори, фазові перетворення (переходи), желеутворення, кристалізація, склування, дисперсні системи.

A.T.Khod'ko. Phase transition in cryoprotective system water-dimethyl sulphoxide during cooling-thawing.

By visual observation, organoleptically with indentor, microscopy of thawing process water – dimethyl sulfoxide system in 1,3,10 % volume concentration in comparison with bidistilled water in the same conditions there has been shown, that in all cases by one-time cooling (– 12 °C) the amorphous jelly-like high concentrated emulsion-gel system occurs. By frequent cycles of cooling-thawing and – 12 °C storing in 10-% Me<sub>2</sub>SO on isotonic solution NaCl there has been noted the hardness that can be explained by one of crystallization phases in the system.

**Key words:** cryoprotectors, phase transitions, gel formation, crystallization, glass transition, dispersed system.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 628.54

## **ДВОХЧАСТОТНИЙ УЛЬТРАЗВУК В ПІДГОТОВЦІ ПРОБ ЖИРІВ ТА ОЛІЙ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУМУ ТА КАДМІЮ**

**О.І. Юрченко, О.С. Каліненко, Л.В. Бакланова, О.М. Бакланов, М.О. Добріян, Т.В. Черножук**

Вивчено використання двохчастотного ультразвуку при підготовці проб жирів та олій для визначення Плюмбуму та Кадмію. Показано, що використання УЗ частотою 20-45 кГц, інтенсивністю 1.0-2.5 Вт/см<sup>2</sup> та УЗ частотою 1.0-2.5 МГц, інтенсивністю 0.50-0.75 Вт/см<sup>2</sup> протягом 2-3 хв. для інтенсифікації кислотної мінералізації дозволяє підвищити ступінь вилучення Плюмбуму та Кадмію, збільшити співвідношення органічної і водної фаз та покращити відтворюваність результатів аналізу у порівнянні з використанням УЗ однієї частоти.

**Ключові слова:** двохчастотний ультразвук, Плюмбум, Кадмій, жири, олія, метрологічні характеристики.

### **Вступ**

Визначення Плюмбуму та Кадмію в жирах та оліях ускладнюється необхідністю проведення мінералізації [1]. Суха мінералізація займає більше 40 год., при цьому можливі втрати елементів, що визначаються [2]. Мокра мінералізація також тривала, займає близько 16 год. [2]. Для прискорення мінералізації використовується дія на систему фізичних полів різної природи. Найбільше розповсюдження отримало мікрохвильове опромінення у закритих системах [3]. Однак, використання автоклавів для розкладання жирів та олій може привести до утворення вибухонебезпечних сполук, зокрема нітрогліцерину [4], тому використання усіх можливостей сучасних мікрохвильових систем, забезпечених автоклавами, проблематичне. Для визначення Плюмбуму та Кадмію у жирах і оліях рекомендовано використовувати кислотну екстракцію нітратною кислотою (1:1) при кип'ятінні протягом 1.5–2.0 год. з наступним атомно-абсорбційним визначенням [5]. Використання мікрохвильового випромінювання дозволяє скоротити час екстракції до однієї год., проте імовірність утворення нітрогліцерину при цьому збільшується [4].

Раніше нами була запропонована методика атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму та Кадмію [6], що включала розчинення наважки у чотирихлористому карбоні та екстракцію Плюмбуму та Кадмію нітратною кислотою (1:2), що містить 0.2 % трилону Б, під дією ультразвуку (УЗ) частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 1.4-1.5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 2-3 хв. При цьому ступінь екстрагування елементів не перевищувала 90 - 92 %, крім того, співвідношення органічної і водної фаз не могло бути більше за 2:1, що не дозволяло визначати Плюмбум та Кадмій з чутливістю, меншою 10 ГДК [6].

Описано [7] використання одночасної дії УЗ високої та низької частот для інтенсифікації концентрування Плюмбуму та Кадмію з розчинів кухонної солі. Встановлено більш високу ефективність двохчастотного УЗ у порівнянні з УЗ однієї частоти.

Метою даної роботи є розробка експресної методики атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму та Кадмію в жирах і оліях з використанням одночасної дії УЗ високої та низької частот.

### **Експериментальна частина**

Застосовували атомно-абсорбційний спектрометр ААС-3 з електротермічним атомізатором ЕА-3 фірми Карл Цейсс Йена (Німеччина). Використовували графітові кювети з піролітичним покриттям, лампи з полим катодом Nurva (Німеччина).

УЗ обробку проводили модернізованим УЗ диспергатором УЗДН-1 з набором магнітострикційних трубчастих випромінювачів, що працюють в діапазоні від 18 до 47 кГц при інтенсивності від 0.5 до 25 Вт/см<sup>2</sup>. Використовували також ультразвуковий генератор типу 24–УЗГИ–К–1.2, до якого підключали магнітострикційні й п'єзоелектричні випромінювачі, що дозволяють ство-

рювати в досліджуваних розчинах ультразвукові коливання частотою 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 440, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 880, 900, 950, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000 кГц. Застосовували стандартні п'єзоелектричні випромінювачі типу ЦТС–19, виготовлені із цирконата титану–плюмбуму та з нанесеним захисним фторопластовим покриттям [7]. Дані п'єзокерамічні випромінювачі були обрані тому, що мають достатню механічну міцність і стабільність випромінювання на високих частотах УЗ ( від 100 кГц до 2.5 МГц) при інтенсивності до 12 Вт/см<sup>2</sup> [8].

Параметри зовнішнього акустичного поля визначали розрахунковим і експериментальним шляхом за методикою [7]. Використовували реактиви кваліфікації не нижче х.ч. Розчини готували на бідистильованій воді.

**Методика експерименту.** Наважку продукту масою в 12.00 г розчиняли в 5 мл чотирохлористого карбону. Розчинення проби в чотирохлористому карбоні при кислотній екстракції сприяє зменшенню утворення емульсій [7]. Приливали 10 мл. нітратної кислоти (1:1), що містить 0.2 % трилону Б згідно з [6]. Далі на систему діяли УЗ частотою 18-46 кГц, інтенсивністю 0.8-2.7 Вт/см<sup>2</sup> та УЗ частотою 0.5-3.0 МГц, інтенсивністю 0.45-0.80 Вт/см<sup>2</sup>. Для прискорення розділення фаз систему центрифугували протягом 4 хв. при 5000 об/хв. Суміш переносили у ділильну лійку. Після розділення фаз водну фазу переносили в порцелянову чашку. Екстракцію повторювали. Об'єднаний екстракт обережно упарювали до сухого залишку на електроплитці, розчиняли в нітратній кислоті (1:1) і доводили нітратною кислотою об'єм розчину до 5 см<sup>3</sup>. В отриманому розчині визначали вміст Плюмбуму та Кадмію електротермічним атомно-абсорбційним методом [6]. Паралельно підготовку тих самих проб проводили згідно з [6], і також визначали вміст Плюмбуму та Кадмію атомно-абсорбційним методом [6]. Крім того в проби, що аналізуються, вводили по 0,10 мг/кг Плюмбуму та Кадмію і проводили аналіз відповідно до за наведеною методикою. Також проводили "холостий" дослід для визначення домішок металів, що визначаються у реагентах, що використовуються, а також дослід у розчинах, насичених СО<sub>2</sub> для створення умов, що дозволяють запобігти можливості протікання звукохімічних реакцій [3, 8].

### Результати та їх обговорення

Зміна частоти низькочастотного УЗ при екстракції Плюмбуму та Кадмію від 20 до 40 кГц на величину їх ступеня екстрагування практично не позначилася (табл.1).

**Таблиця 1.** Вплив частоти низькочастотного ультразвуку на ступінь екстрагування Плюмбуму та Кадмію з жирів і олій

Частота УЗ, кГц	Ступінь екстрагування, %			
	Жир свиний		Олія соняшникова нерафінована	
	Pb	Cd	Pb	Cd
18	16	21	18	22
19	84	85	87	86
20	96	96	97	97
30	97	97	97	97
40	97	97	97	98
40*	91	90	89	90
41	90	92	92	94
41*	84	87	86	83
45	82	84	92	90
46	65	69	71	74

У цій і наступних таблицях наведені середні результати шести дослідів при співвідношенні органічної та водної фаз 2:1. Частота високочастотного УЗ 2.0 МГц, інтенсивність високочастотного УЗ 0.5 Вт/см<sup>2</sup>, інтенсивність низькочастотного УЗ 2.0 Вт/см<sup>2</sup>, час дії УЗ – 2.0 хв.

\*Проведення дослідів в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій – при насиченні проби СО<sub>2</sub> [3].

Порівняння результатів, одержаних з використанням високочастотного УЗ частотою 0.5-3.0 МГц показало, що кращі результати були отримані при використанні УЗ частотою 1.0-2.5 МГц (табл. 2).

**Таблиця 2.** Вплив частоти високочастотного ультразвуку на ступінь екстрагування Плюмбуму та Кадмію з жирів і олій

Частота УЗ, МГц	Ступінь екстрагування, %			
	Жир свиний		Олія соняшникова нерафінована	
	Pb	Cd	Pb	Cd
0.5	78	75	85	84
1.0	97	96	97	96
1.5	97	97	98	98
1.5*	81	82	81	82
2.0	97	97	97	98
2.5	97	97	97	98
3.0	82	84	92	90
Без УЗ**	27	30	31	36
Без УЗ***	87	88	89	90

Частота низькочастотного УЗ - 40 кГц, інтенсивність низькочастотного УЗ 2,0 Вт/см<sup>2</sup>, інтенсивність високочастотного УЗ 0,5 Вт/см<sup>2</sup>, час дії УЗ - 2,0 хв. \*Проведення дослідів в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій – при насиченні проби СО<sub>2</sub> [3]. \*\*Використовували струшування протягом 1 год за допомогою механічного струшувача АВУ- 6с (60 струшувань за хв.).

\*\*\*Використовували кип'ятіння протягом 2 год.

При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1.5-2.5 Вт/см<sup>2</sup> (табл. 3), а високочастотного – 0.50-0.75 Вт/см<sup>2</sup> (табл. 4). Час дії УЗ повинен бути 1 – 3 хв. (табл. 5).

**Таблиця 3.** Вплив інтенсивності низькочастотного ультразвуку на ступінь екстрагування Плюмбуму та Кадмію з жирів і олій

Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь екстрагування, %			
	Жир свиний		Олія соняшникова нерафінована	
	Pb	Cd	Pb	Cd
0.80	16	75	18	32
0.90	84	85	87	85
1.0	96	96	97	97
2.0	97	97	97	98
2.5	97	97	97	98
2.6	93	94	94	95
2.7	91	92	92	93

Частота високочастотного УЗ 2.0 МГц, частота низькочастотного УЗ - 40 кГц, інтенсивність високочастотного УЗ 0.5 Вт/см<sup>2</sup>, час дії УЗ – 2.0 хв.

Використання ультразвуку двох частот для інтенсифікації екстракції обумовлено більш високою ефективністю двохчастотного ультразвуку у порівнянні з ультразвуком однієї частоти. Це пояснюється особливостями для даної системи експериментально визначеними оптимальними умовами утворення і схлопування кавітаційних пухирців при двохчастотній дії ультразвуку, при якій утворюється понад 90 % малих сферичних кавітаційних пухирців, саме при схлопуванні яких і інтенсифікуються дані процеси [8, 9]. Також встановлено, що при підвищенні частоти низькочастотного УЗ понад 45 кГц та високочастотного УЗ понад 2.5 МГц, ступінь вилучення Плюмбуму та Кадмію зменшується і за рахунок утворення стійких емульсій [7, 8]. При дії УЗ менш 1 хв повнота екстракції Плюмбуму та Кадмію не досягається, а дія УЗ більш 3 хв призводить до утворення стійких емульсій і, як результат, до зменшення ступеня екстрагування Плюмбуму та Кадмію.

**Таблиця 4.** Вплив інтенсивності високочастотного ультразвуку на ступінь екстрагування Плюмбуму та Кадмію з жирів і олій

Інтенсивність високочастотного УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь екстрагування, %			
	Жир свиний		Олія соняшникова нерафінована	
	Pb	Cd	Pb	Cd
0.45	16	75	18	32
0.50	97	97	97	98
0.55	97	97	97	97
0.60	97	97	97	98
0.70	97	97	97	98
0.75	97	97	97	98
0.80	90	92	93	94

Частота високочастотного УЗ 2.0 МГц, частота низькочастотного УЗ - 40 кГц, інтенсивність низькочастотного УЗ 2.0 Вт/см<sup>2</sup>, час дії УЗ – 2 хв.

**Таблиця 5.** Вплив часу дії ультразвуку на ступінь екстрагування Плюмбуму та Кадмію з жирів і олій

Час дії УЗ, хв	Ступінь екстрагування, %			
	Жир свиний		Олія соняшникова нерафінована	
	Pb	Cd	Pb	Cd
0.5	88	89	90	92
1.0	96	96	96	96
1.5	96	97	96	97
2.0	97	97	97	98
2.5	97	97	97	98
3.0	92	93	93	94
3.5	90	92	91	90

Частота високочастотного УЗ 2.0 МГц, частота низькочастотного УЗ - 40 кГц, інтенсивність високочастотного УЗ 2.0 Вт/см<sup>2</sup>, інтенсивність низькочастотного УЗ 2.0 Вт/см<sup>2</sup>.

**Таблиця 6.** Вплив співвідношення органічної і водної фаз на ступінь екстрагування Плюмбуму та Кадмію з жирів і олій

Співвідношення органічної і водної фаз	Ступінь екстрагування, %			
	Жир свиний		Олія соняшникова нерафінована	
	Pb	Cd	Pb	Cd
Інтенсифікація двохчастотним УЗ				
1:1	98	99	99	99
2:1	98	98	99	99
3:1	98	98	99	99
4:1	97	98	98	99
5:1	97	97	97	98
6:1	97	97	97	98
7:1	83	83	84	85
Інтенсифікація УЗ низької частоти [6]				
1:1	96	97	97	96
2:1	94	94	94	95
3:1	83	84	85	86
4:1	71	72	74	75

Частота високочастотного УЗ 2.0 МГц, частота низькочастотного УЗ - 40 кГц, інтенсивність високочастотного УЗ 2.0 Вт/см<sup>2</sup>, інтенсивність низькочастотного УЗ 2.0 Вт/см<sup>2</sup>, час дії УЗ – 2.0 хв.

При використанні одночастотного УЗ [6]: частота УЗ 22 кГц, інтенсивність УЗ 2.0 Вт/см<sup>2</sup>, час дії 2 хв.

Інтенсифікуюча дія УЗ імовірно залежить від комбінації дії акустичних течій та кавітаційних ефектів [7, 8]. Так, при проведенні досліджень в умовах непротікання звукохімічних реакцій – при насиченні проби CO<sub>2</sub> [7, 8], ступінь екстрагування Плюмбуму та Кадмію зменшується (табл. 1, 2). При озвучуванні розчинів в умовах насичення проби CO<sub>2</sub> звукохімічні реакції не йдуть, тому що CO<sub>2</sub> проникає в кавітаційну порожнину вже на ранній стадії її розвитку і перешкоджає електричному пробую або ефективно дезактивує збуджені стани [8, 9].

Без дії УЗ кількісне визначення було можливе тільки за умови кип'ятіння протягом 2 год. При цьому ступінь екстрагування Плюмбуму та Кадмію не перевищувала 90 % (табл. 2). Використання механічного струшування, навіть в оптимальних для цієї системи умовах - протягом 1 год., 60 струшувань за хв, не дало можливості проводити кількісне визначення Плюмбуму та Кадмію (табл.2).

Використання двохчастотного УЗ дає можливість використовувати співвідношення органічної і водної фаз 6:1, а одночастотного тільки 2:1, що дозволяє підвищити чутливість визначення Плюмбуму та Кадмію у три рази (табл. 6).

### Висновки

В результаті проведених досліджень нами встановлено, що використання УЗ частотою 20-45 кГц, інтенсивністю 1.0-2.5 Вт/см<sup>2</sup> та УЗ частотою 1.0-2.5 МГц, інтенсивністю 0.50-0.75 Вт/см<sup>2</sup> протягом 2-3 хв. для інтенсифікації кислотної екстракції дозволяє підвищити ступінь екстрагування Плюмбуму та Кадмію, збільшити співвідношення органічної і водної фаз та покращити відтворюваність результатів аналізу у порівнянні з використанням УЗ однієї частоти (табл.7, 8). Розроблено методику експресного визначення Плюмбуму та Кадмію у жирах і оліях. Правильність методики перевіряли методом добавок, а також аналізом одних і тих же проб альтернативною методикою, у якості якої використали методику з використанням УЗ однієї, низької частоти (табл.7).

**Таблиця 7.** Результати визначення Плюмбуму та Кадмію у жирах і оліях

Найменування продукту	Введено Плюмбуму та Кадмію по, мг/кг	Знайдено мікроелементів (мг/кг) / Відносне стандартне відхилення (n = 6) відгук	
		Плюмбум	Кадмій
Методика, що пропонується			
Олія соняшникова нерафінована	0	0.112/0.070	0.030/0.063
	0.100	0.209/0.077	0.101/0.066
Жир свиний	0	0.102/0.076	0.044/0.060
	0.100	0.200/0.077	0.101/0.068
Методика згідно[6]			
Олія соняшникова нерафінована	0	0.105/0.087	0.027/0.075
	0.100	0.203/0.084	0.121/0.074
Жир свиний	0	0.103/0.088	0.044/0.072
	0.100	0.187/0.085	0.137/0.074

**Таблиця 8.** Характеристика способів підготовки проб жирів та олій для визначення Плюмбуму та Кадмію

Найменування показника	Результат показника	
	Методика згідно [6]	Методика, що пропонується
Співвідношення органічної і водної фаз, що забезпечує при екстракції кількісне вилучення Плюмбуму та Кадмію (більш 90%)	2:1	6:1
Ступінь витягу Плюмбуму та Кадмію	94-95%	97-98%
Відносне стандартне відхилення результатів визначення Плюмбуму	0.084-0.088	0.070-0.077
Відносне стандартне відхилення результатів визначення	0.072-0.075	0.060-0.068

Кадмію		
Час, що витрачається на підготовку проб жирів та олій для визначення Плюмбуму та Кадмію	15-20 хв.	15-20 хв.

*Методика визначення Плюмбуму та Кадмію в жирах і оліях.* Наважку жиру або олії масою 12.00 г розчиняють в пробірці в 12 мл. чотирьохлористого карбону. Приливають 5 см<sup>3</sup> нітратної кислоти (1:1), що містить 0.2 % трилону Б. Далі на систему діють УЗ 20-45 кГц, інтенсивністю 1.0-2.5 Вт/см<sup>2</sup> та УЗ частотою 1.0-2.5 МГц, інтенсивністю 0.50-0.75 Вт/см<sup>2</sup> протягом 2-3 хв. Для розділення фаз систему центрифугують протягом 4 хв. при 5000 об/хв. Суміш переносять у ділильну лійку. Після поділу фаз, водну фазу переносять в порцелянову чашку. Екстракцію повторюють. Об'єднаний екстракт обережно упарюють до сухого залишку на електроплитці, розчиняють в нітратній кислоті (1:1) і доводять об'єм розчину до 5 см<sup>3</sup>. В отриманому розчині визначають вміст Плюмбуму та Кадмію електротермічним атомно-абсорбційним методом [6].

Умови визначення Плюмбуму електротермічним атомно-абсорбційним методом: довжина хвилі 283.3 нм, ширина спектральної щілини монохроматора – 0.20 мм, величина струму лампи Narva - 5 mA, об'єм проби - 20 мкл. В якості модифікаторів матриці використовують розчин нітрату паладію (0.1 мкг/мл), рекомендованого при аналізі жирів та олій [10]. Визначення проводяться за програмою: висушування при температурі 100 °С, швидкість підйому температури 10 град/с з витримкою при даній температурі 30 с; температура піролізу - 590 °С, 20 с; температура атомізації – 1300 – 2000 °С, 5с; очистка -2500 °С.

Умови визначення Кадмію електротермічним атомно-абсорбційним методом: довжина хвилі 228.8 нм, ширина спектральної щілини монохроматора – 0.20 мм, величина струму, що подається на лампу Narva - 3 mA, об'єм проби - 20 мкл. В якості модифікаторів матриці використовують розчин нітрату паладію (0.1 мкг/мл), рекомендованого при аналізі жирів та олій [10].

На стадії атомізації використовували режим "газ-стоп". В якості захисного газу - Гелій осч. Вимірювання проводили за однопроменевою схемою з дейтерієвим коректором фону.

Чутливість визначення Плюмбуму – 0.002 мг/ кг, Кадмію – 0.0005 мг/кг.

### Література

1. Химический состав пищевых продуктов: справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот, витаминов, макро- и микроэлементов, органических кислот и углеводов / [Под ред. М.Ф. Негесина и И.М. Скурихина] М.: Пищ. пром-сть, 1979. – 247 с.
2. Скурихин И.М. Методы анализа пищевых продуктов. Проблемы аналитической химии. Т. 8. / И.М. Скурихин. –М.: Наука, 1988. – 132 с.
3. СВЧ–излучение как фактор интенсификации пробоподготовки. Анализ объектов с органической матрицей / И.В. Кубракова, Т.Ф. Кудинова, Е.Б. Ставниченко, Н.М. Кузьмин // Журн. аналит. химии.– 1997.–Т. 52, № 6.–С. 587–593.
4. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.:Химия, 1983. – 144 с.
5. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов (ГОСТ 30178-96) [Принят 1996-10-04]. – М.: 2010. – 11 с. (Межгосударственный стандарт).
6. Чмиленко Ф.А. Атомно–абсорбционное определение токсичных элементов в жирах и маслах / Ф.А. Чмиленко, Л.В. Бакланова // Укр. хим. журн.–1998.–Т. 64, № 2.– С.134–140.
7. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів / [Бакланов О.М., Авдєєнко А.П., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В.] – Краматорськ: вид-во ДДМА, 2011. – 283 с.
8. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция / Маргулис М.А. М.: Химия, 1986. – 288 с.
9. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл.ред. И.П. Голямина – М.: Сов. энцикл., 1979.– 400 с.
10. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно–абсорбционном анализе.– Донецк: Изд–во ДонГУ, 1997. – 297 с.

### References

1. Himicheskiy sostav pisch'evy'h produktov: spravochny'e tablicy' sodержaniya aminokislot, jirny'h kislot, vitaminov, makro- i mikroelementov, organicheskikh kislot i uglevodov / [Pod red. M.F. Netesina i I.M. Skurikhina] M.: Pisch'. prom-st', 1979. – 247 s.
2. Skurykhyn Y.M. Metodi analiza pyshevykh produktov. Problemi analytycheskoi khymyy. T. 8. / Y.M. Skurykhyn. –M.: Nauka, 1988. – 132 s.
3. SVCH-izluchenie kak faktor intensivizatsii probopodgotovki. Analiz ob`ektov s organicheskoy matricyey / I.V. Kubrakova, T.F. Kudinova, E.B. Stavnivenko, N.M. Kuz'min // Journ. analit. himii.- 1997.-T. 52, № 6.-S. 587-593.
4. Havezov I., Calev D. Atomno-absorbtsionny'y analiz. L.:Himiya, 1983. – 144 s.
5. Sy'r'e i produkty' pisch'evy'e. Atomno-absorbtsionny'y metod opredeleniya toksichny'h elementov (GOST 30178-96) [Prinyat 1996-10-04]. - M.: 2010. - 11 s. (Mejgosudarstvenny'y standart)
6. Chmilenko F.A. Atomno-absorbtsionnoe opredelenie toksichny'h elementov v jirah i maslah / F.A. Chmilenko, L.V. Baklanova // Ukr. him. jurn.-1998.-T. 64, № 2.- S.134-140.
7. Anali'tichna hi'mi'ya kuhonnoy` soli' ta rozsoliv` / [Baklanov O.M., Avdeenko A.P., Chmilenko F.O., Baklanova L.V.] - Kramators'k: vid-vo DDMA, 2011. - 283 s.
8. Margulis M.A. Zvukohimicheskie reakcii i sonolyuminiscenciya / Margulis M.A. M.: Himiya, 1986. – 288 s.
9. Ul'trazvuk. Malen'kaya e`nciklopediya / Gl.red. I.P. Golyamina - M.: Sov. e`ncikl., 1979.- 400 s.
10. Alemasova A.S. Vy'sokotemperaturny'e processy' prevrasch'eniya kompleksobrazovatelyey i kompleksov metallov v atomno-absorbtsionnom analize.- Doneck: Izd-vo DonGU, 1997 - 297 s.

*Поступила в редакцию 2 сентября 2014 г.*

О.И. Юрченко, О.С. Калиненко, Л.В. Бакланова, А.М. Бакланов, М.А. Добрян, Т.В. Черножук. Двухчастотный ультразвук в подготовке проб жиров и масел для определения свинца и кадмия.

Изучено использование двухчастотного ультразвука при подготовке проб жиров и масел для определения свинца и кадмия. Показано, что использование УЗ частотой 20-45 кГц, интенсивностью 1.0-2.5 Вт/см<sup>2</sup> и УЗ частотой 1.0-2.5 МГц, интенсивностью 0.50-0.75 Вт/см<sup>2</sup> в течение 2-3 мин для интенсификации кислотной минерализации позволяет повысить степень извлечения свинца и кадмия, увеличить соотношение органической и водной фаз и улучшить воспроизводимость результатов анализа по сравнению с использованием УЗ одной частоты.

**Ключевые слова:** двухчастотный ультразвук, свинец, кадмий, жиры, масла, метрологические характеристики.

O.I. Yurchenko, O.S. Kalinenko, L.V. Baklanova, O.M. Baklanov, M.O. Dobriyan, T.V. Chernozhuk. Double frequency ultrasound at oils and fats sample preparation for detection of lead and cadmium.

Application of double frequency ultrasound at oils and fats sample preparation for detection of lead and cadmium was examined. The irradiation with a combination of 1.0-2.5 W/cm<sup>2</sup> 20-45 kHz and 0.5-0.75 W/cm<sup>2</sup> 1.0-2.5 MHz ultrasound during 2-3 minutes intensifies acid mineralization of samples and allows to enhance the extraction of lead and cadmium, to increase the ratio of organic to water phases and to improve reproducibility of analysis compared to its single-frequency versions.

**Key words:** double frequency ultrasound, lead, cadmium, oil, metrology characteristics.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 543.423.5

## **ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ХРОМУ В ТИПОГРАФСЬКИХ ФАРБАХ ТА ГАЗЕТАХ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКУ**

**О.І. Юрченко, О.М. Бакланов, Л.В. Бакланова, М.О. Добріян, Т.В. Черножук**

Розглянуто використання ультразвуку при визначенні вмісту Хрому у типографських фарбах та газетах. Показано, що в порівнянні зі стандартною новою методикою більш експресна та має кращі метрологічні характеристики.

**Ключові слова:** ультразвук, частота, інтенсивність, час дії, типографські фарби, газети.

### **Вступ**

Хром є одним із токсичних елементів. Згідно СанПін 1838-2006 у поліграфічній продукції вміст загального Хрому не повинен перевищувати 1.2 мг/кг [1]. У друкарській фарбі вміст Хрому може коливатись від 0.09 до 1.52 мг/кг [1].

Більше тридцяти років при виготовленні друкарських фарб не використовуються солі плюмбуму, хрому та інших токсичних елементів у якості основної речовини [2-6]. У той же час, чорна друкарська фарба для газет виготовляється із сажі та друкарської оліфи [2-4]. Причому, сажу отримують спалюванням нафтопродуктів, що містять сполуки плюмбуму, ртуті, миш'яку, хрому та інших токсичних елементів [3-5]. Для отримання друкарської оліфи використовують суміш конопляної та льняної олії, смоляного мила, смоли і терпену, де також присутні сполуки токсичних елементів [6]. Крім того Хром може попадати до поліграфічної продукції внаслідок контакту її з хромованими деталями поліграфічного устаткування [4, 6].

Стандартна процедура для визначення загального Хрому у поліграфічній продукції згідно СанПін 1838-2006 складається з її висушування та подрібнення до пилоподібного стану та подальшої сухої мінералізації протягом 3 -5 год. [1]. З отриманого мінералізату Хром екстрагують розчином дифенілкарбазону у хлороформі і визначають його вміст спектрофотометричним методом. Дана методика відрізняється трудомісткістю, низькою експресністю, процес аналізу триває близько 4.0-5.0 год., з них більше 90 % часу займає суха мінералізація [1]. При цьому відносно стандартне відхилення отриманих результатів аналізу становить  $S_r > 0.12$  [1]. Існуючі методики аналізу типографських фарб та поліграфічної продукції на вміст токсичних елементів не відповідають сучасним вимогам безпеки контролю якості продукції масового вживання за показниками експресності та достовірності [7].

Для прискорення сухої мінералізації відомо [8] використання неповної сухої мінералізації (карбонізації) з наступним введенням суспензії карбонізату до електротермічного атомізатору. Так, при визначенні токсичних елементів у харчових продуктах з використанням неповної сухої мінералізації – карбонізації та прямого введення водної суспензії карбонізату до електротермічного атомізатору атомно-абсорбційного спектрометра, час аналізу скорочується у 5 разів. Однак, при цьому, внаслідок нестабільності суспензії відносно стандартне відхилення отриманих результатів аналізу складало  $S_r > 0.12$ , що недостатньо для аналізу харчових продуктів. [8]. Для забезпечення стабільності суспензії використовували ультразвук (УЗ), при цьому  $S_r < 0.10$  [8]. Використання карбонізації з ультразвуковою стабілізацією її суспензії для визначення вмісту токсичних елементів у типографських фарбах та газетах невідомо, в усякому разі нами в літературі не знайдено.

Мета даної роботи – дослідження використання УЗ для отримання суспензії карбонізату типографських фарб та газет і електротермічного атомно-абсорбційного визначення в отриманому карбонізаті Хрому.

### Експериментальна частина

Ультразвукову обробку розчинів здійснювали за допомогою модернізованого УЗ диспергатора УЗДН-1М, що дозволяє змінювати частоти УЗ від 18 до 47 кГц із регулюванням інтенсивності від 0.05 до 25 Вт/см<sup>2</sup> [9, 10].

При проведенні роботи використовували трубчасті магнітострикційні випромінювачі, в які встановлювали пробірку з досліджуванним розчином, атомно-абсорбційний спектрометр ААС-3 з електротермічним атомізатором ЕА-3 (Німеччина), графітові кювети з піролітичним покриттям, лампи з порожнистим катодом типу “Мигва” і мікропіпетки виробництва Німеччини.

В якості захисного газу використовували Гелій о.с.ч. або Аргон о.с.ч. Розмір часток суспензії визначали за допомогою скануючого мікроскопа СМ-12, що дозволяло вимірювати розмір часток суспензії величиною від 10 до 250 мкм з похибкою 40 від. %.

*Приготування водної суспензії карбонітату газет та типографських фарб з використанням ультразвуку.* Наважку зразків (1.00-5.00 г) поміщали в тиглі кварцові місткістю 10 см<sup>3</sup>. Зразки обережно обуглювали на електроплитці, при цьому до проби попередньо додавали 0.5 см<sup>3</sup> розчину нітрату магнію або амонію (10 г/см<sup>3</sup>) [11]. Проби поміщали в муфельну піч, попередньо нагріту до 200 °С, і поступово підвищували температуру до 300 °С [12]. Час знаходження в печі – 5 хв для проб газет і 20 хв для проб типографських фарб [12]. Отриманий після карбонізації твердий залишок зважували й розтирали в агатовій ступці до тонкодисперсного стану. Наважку порошку 0.030–0.050 г поміщали в мірну пробірку місткістю 5 см<sup>3</sup> і доливали 1-2 см<sup>3</sup> бідистильованої води або 1-2 см<sup>3</sup> розчинів хімічних модифікаторів (ХМ) (0.01 г/дм<sup>3</sup> розчин NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, або їх сумішей). Вибір модифікаторів матриці здійснювали згідно з рекомендаціями роботи [12]. Пробірку закривали кришкою із просіченим мікроотвором. На систему впливали УЗ частотою від 18 до 47 кГц, інтенсивністю від 0.05 до 10.00 Вт/см<sup>2</sup>. 20 мкл отриманої суспензії вводили в електротермічний атомізатор і визначали вміст Хрому за температурно-часовою програмою (табл. 1).

**Таблиця 1.** Температурно-часовий режим роботи електротермічного атомізатору ЕА-3 атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3

Стадія аналізу	T, °С	Витримка при даній температурі, с	Швидкість підйому температури, °С/с	Витрата Гелію см <sup>3</sup> /хв
Карбонітат газет				
Висушування	100	25	10	150
Піроліз	950; 1200**	40	100	150
Атомізація*	2400	4	2500	0
Очищення	2700	3	1000	280
Карбонітат типографських фарб				
Висушування	105	25	10	150
Піроліз	900; 1100**	40	70	150
Атомізація*	2400	4	2500	0
Очищення	2700	3	1000	280

\*Режим “газ-стоп”. \*\* При використанні модифікатора матриці – нітрату паладію.

Ті самі проби паралельно аналізували за стандартними методиками з використанням сухої мінералізації [11, 12].

При вивченні впливу модифікатора матриці на величину аналітичного сигналу користувалися величиною  $\Delta A = (A_o A_{хол}) / A_o$ , де  $A_o$  – величина аналітичного сигналу Хрому у воді;  $\Delta A$  – збільшення аналітичного сигналу елемента в даному об'єкті в порівнянні з водним розчином [11, 12].

### Результати та їх обговорення

При випаровуванні металів з карбонізованого матеріалу в графітову піч надходить разом з елементом, що визначається, і велика кількість органічних речовин та СО і СО<sub>2</sub>, що утворюються при деструкції, [12-14], які можуть викликати неселективне поглинання. Оцінка рівня неселективного поглинання за методикою, розробленою авторами роботи [12] (просвічування карбонізованого матеріалу дейтерієвою лампою) – показала, що величина неселективного поглинання залежить від температури піролізу, при цьому основна частина продуктів деструкції карбонізованого матеріалу всіх вивчених матеріалів практично повністю видаляється при температурі 1000-1200 °С. Отже, підвищення температури піролізу до максимально припустимого рівня (при якому не спостерігається втрат Хрому) буде сприяти зменшенню величини неселективного поглинання й поліпшенню метрологічних характеристик результатів аналізу. Низький рівень неселективного поглинання (в інтервалі поглинання при довжинах хвиль 200-350 нм не перевищував 0.1 одиниці оптичної щільності) дозволяє виділити аналітичний сигнал з використанням дейтерієвого коректора фону.

Розмір часток суспензії і її концентрація впливали на величину відносного стандартного відхилення визначення Хрому (Sr). Мінімальна величина Sr спостерігалася при зменшенні розміру часток суспензії ≤10 мкм (табл.2), при цьому найкращі результати були отримані при використанні для стабілізації суспензії й зменшення розміру її часток внаслідок впливу УЗ (табл.2). При цьому найкращі результати були отримані пр. використанні УЗ частотою 18-40 кГц, інтенсивністю 3–5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 1 хв. Саме такі параметри впливу УЗ забезпечували одержання стійкої дрібнодисперсної суспензії з розміром часток близько 10 мкм. При цьому основна маса часток суспензії (більш 80 %) мала розміри часток від 10 до 12 мкм. Слід зазначити, що збільшення частоти УЗ більш 40 кГц призводило до злипання часток і погіршення метрологічних характеристик результатів аналізу. До аналогічних результатів призводило і зменшення інтенсивності УЗ менш ніж 3 Вт/см<sup>2</sup>. Поліпшення метрологічних характеристик результатів аналізу при зменшенні розміру часток, імовірно, обумовлене більшою повнотою й кращими умовами випаровування дрібнодисперсних часток суспензії. Вплив розміру часток суспензії на метрологічні характеристики результатів аналізу наведено у табл. 2.

**Таблиця 2.** Вплив розміру частинок суспензії карбонізованого зразка на величину відносного стандартного відхилення при визначенні Хрому у типографських фарбах та газетах

Розмір* часток суспензії, мкм	Відносне стандартне відхилення, Sr (n=6), P=0,95			
	Хром (Фарба - виробництва України)		Хром (Фарба- виробництва Франції)	
	газета	фарба	газета	фарба
200	0.29	0.32	0.27	0.28
150	0.24	0.25	0.23	0.24
50	0.21	0.23	0.19	0.22
20	0.14	0.15	0.13	0.14
≤10**	0.08	0.10	0.08	0.09

\*Представлені розміри близько 90 % часток суспензії з похибкою визначення близько 40 відсотних %. Вміст Хрому у вихідних пробах: газет – 0.32 мг/кг (використовувалася фарба „Лотус”(Франція) і 0.90 (використовувалася фарба „НТ”(Україна). Вміст Хрому у вихідних типографських фарбах – 0.43 мг/кг (фарба „Лотус”(Франція) і 1.12 мг/кг (фарба „НТ”(Україна) \*\* Отримано з використанням ультразвуку. Концентрація суспензії – 2.5 мг/мл

При збільшенні концентрації суспензії понад 3.0 мг/мл метрологічні характеристики результатів аналізу погіршувалися (табл. 3), це можна пояснити збільшенням величини неселективного поглинання в результаті збільшення кількості органічної матриці.

Слід зазначити значний вплив органічної складової матриці карбонізованого зразка на атомізацію Хрому. На поверхні печі в результаті деструкції карбонізованого зразка утворюється активний Карбон, який може служити платформою й перешкоджати дифузії елементів в середину печі, а також брати участь у процесах відновлення елементів, перешкоджаючи їх втратам на ранніх стадіях нагрівання внаслідок летючості деяких молекулярних сполук [13].

**Таблиця 3.** Вплив концентрації суспензії на величину відносного стандартного відхилення

Концентрація суспензії, мг/мл	Відносне стандартне відхилення, Sr (n=6, p=0.95)			
	Хром (Фарба - виробництва України)		Хром (Фарба- виробницт- ва Франції)	
	газета	фарба	газета	фарба
5.0	0.18	0.19	0.19	0.20
4.0	0.14	0.15	0.14	0.15
3.0	0.11	0.12	0.10	0.12
2.5	0.08	0.10	0.08	0.09
2.0	0.08	0.10	0.08	0.09
1.5	0.08	0.09	0.09	0.09
1.0	0.08	0.10	0.09	0.09

Суспензії готували впливом УЗ частотою 22 кГц, інтенсивністю 1 Вт/см<sup>2</sup> протягом 1 хв. У кожний зразок суспензії вводили по 0.10 мкг/см<sup>3</sup> Хрому. Розмір часток суспензії ≤10 мкм.

При визначенні Хрому у вигляді суспензії карбонізованого зразка, можливе підвищення температури піролізу з 900 до 1200 °С у порівнянні з визначенням його у вигляді нітратних розчинів (матриця – 0.10 М розчин HNO<sub>3</sub>) (табл.4). Аналітичні сигнали хрому в присутності карбонізованої матриці були більші й зрушені в область високих температур, у порівнянні з визначенням їх в нітратних розчинах (табл. 4). До аналогічного ефекту приводили введення до водної матриці таких же кількостей сажистого Карбону.

Основними факторами, що визначають ефективність використання хімічних модифікаторів матриці (ХМ), є термічна стабілізація аналіту на стадії піролізу й переведення різноманітних форм аналіту в сполуки одного типу [13]. Як видно із результатів дослідів, представлених у табл. 4, найбільш ефективним з однокомпонентних ХМ є нітрат паладію. Причому останній забезпечує підвищення температури піролізу при визначенні Хрому до 1200 °С. Застосування змішаних модифікаторів матриці значної переваги не дає, що пояснюється присутністю в пробі органічних речовин, при деструкції яких утворюється значна кількість Гідрогену й сажистого Карбону, що сприяють відновленню сполук хрому до металу, внаслідок чого утворюють тверді розчини з металевим Паладієм [13, 14]. Як впливає з табл. 4, при введенні великих кількостей нітратної кислоти (до 2 моль/л), величина максимально припустимих температур піролізу й збільшення аналітичного сигналу були такими ж, як і для ХМ нітратної кислоти (табл. 4). Останнє пояснюється тим, що в присутності великих кількостей кислот-окиснювачів (більше 2 М) утруднюється перехід Паладію в металевий стан [13].

**Таблиця 4.** Вплив різних модифікаторів матриці на величину максимально припустимої температури озолення й збільшення величини аналітичного сигналу при визначенні Хрому у карбонізатах газет та поліграфічної фарби

Модифікатор матриці	T <sub>пірол.</sub> , °С		ΔA**	
	Фарба	Газета	Фарба	Газета
*	900	950	1.00	1.00
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	950	460	1.26	1.25
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	950	420	1.25	1.27
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1000	370	1.12	1.11
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1100	1200	1.74	1.77
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1100	1200	1.75	1.75
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	980	1000	1.75	1.76
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1100	1200	1.75	1.77

\* Без модифікатора матриці. \*\*Збільшення аналітичного сигналу (ΔA) в порівнянні з визначенням в 0.1 М розчині нітратної кислоти.

Таким чином, у результаті проведених досліджень встановлена можливість застосування техніки карбонізації й уведення проб у вигляді суспензії в електротермічний атомізатор атомно-абсорбційного спектрометра для визначення Хрому в типографських фарбах та газетах. При

цьому час аналізу газет і типографських фарб, у порівнянні з використанням сухої мінералізації скоротився в 4-10 разів. Показано, що використання ультразвуку для стабілізації суспензії сприяє поліпшенню метрологічних характеристик результатів аналізу.

### Висновки

Таким чином, в результаті виконання даної роботи показана можливість застосування техніки карбонізації і ультразвуку при визначенні загального Хрому у типографських фарбах та газетах. Розроблено методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Хрому у типографських фарбах та газетах. Правильність методики перевірена методом добавок, а також аналізом тих самих проб стандартним спектрофотометричним методом після сухої мінералізації (табл. 5) [11, 12].

**Таблиця 5.** Результати визначення Хрому в типографських фарбах та газетах з використанням карботермії

Проба	Введено, мг/кг	Запропонована методика		Стандартна методика [11]	
		X, мг/кг	S <sub>r</sub>	X, мг/кг	S <sub>r</sub>
Газета «Вперед», м. Артемівськ Донецької обл.	-	1.12	0.087	1.10	0.121
	2.0	3.17	0.082	2.87	0.122
Газета «События», м. Артемівськ, Донецької обл.	-	0.74	0.087	0.70	0.121
	0.20	0.90	0.083	0.85	0.122
Типографська фарба серії «НТ» виробництва Україна	-	1.63	0.080	1.54	0.119
	1.0	2.65	0.081	2.31	0.119
Типографська фарба «Лотос» виробництва Франція	-	0.84	0.085	0.80	0.120
	0.20	1.02	0.081	0.91	0.122

Кількість дослідів n=6

**Методика визначення Хрому в газетах та типографських фарбах.** Три наважки типографської фарби 1.00 г або газети (попередньо висушеної до постійної маси при температурі 100 °С і подрібненої до пилоподібного стану) поміщали в кварцові тиглі місткістю 10 см<sup>3</sup>. Проби обережно обуглювали на електроплитці, при цьому до проби попередньо додавали 0.5 см<sup>3</sup> розчину нітрату магнію (10 г/см<sup>3</sup>). Проби поміщали в муфельну піч, попередньо прогріту до 200 °С, і поступово підвищували температуру до 300 °С. Час знаходження в печі – 5 хв для проб газет і 20 хв для проб типографських фарб. Твердий залишок, отриманий після карбонізації, зважували й розтирали в агатовій ступці до тонкодисперсного стану. Наважку порошку 0.050 г поміщали в мірну пробірку місткістю 5 см<sup>3</sup> і доливали 1-2 см<sup>3</sup> бідистильованої води та 1-2 см<sup>3</sup> розчину ХМ (0.01 г/дм<sup>3</sup> розчин Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Пробірку закривали кришкою із просіченим мікроотвором. На систему впливали УЗ частотою від 18 до 40 кГц, інтенсивністю від 3-5 Вт/см<sup>2</sup> і діяли 1 хв. 20 мкл отриманої суспензії вводили в електротермічний атомізатор і визначали вміст Хрому за температурно-часовою програмою (табл. 1)

### Література

1. Методичні вказівки до токсикологічної оцінки друкарських СанПін 1838-2006 / Під ред. Петренко В.А.- К.: вид-во Медліт, 2006. – 34 с.
2. Коломнин П.Н. Краткие сведения по типографскому делу / Коломнин П.Н. - Издательство: Студия Артемия Лебедева, 2008. – 712с.
3. Елдред Н.Р.Типографские краски / Елдред Н.Р. – Издательство: ПРИНТ-МЕДИА центр . – 2009. – 432 с.

4. Наумов В. А. Начала полиграфического материаловедения / Наумов В.А. – М.: Печатник, 2002. – 121 с.
5. Наумов В. А. Полиграфическое материаловедение/ Наумов В.А. – М.: Печатник, 2011. – 320 с.
6. Березин Б.И. Материаловедение полиграфического производства /Березин Б.И. – -М.: изд-во «Книга», 2009. – 259 с.
7. Санитарно-гигиенические правила и нормы СанПин 41-123-4240-86. – М.: изд-во стандартов, 1986. – 75 с.
8. Бакланов А.Н. Анализ пищевых продуктов с применением техники карбонизации и ультразвука / А.Н. Бакланов, Ю.В. Бохан, Ф.А.Чмиленко // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 5. – С. 489-493.
9. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів: монографія / О.М. Бакланов, А.П. Авдєєнко, Ф.О. Чмиленко, Л.В. Бакланова. – Краматорськ: ДДМА, 2011. – 284 с.
10. Dragan Milenkovic Analysis of Regression Models of Maximal Absorption on High-Porosity Absorbents without Ultrasound Application / Dragan Milenkovic, Predrag Dasic, Valentin Nedeff, Emilian Mosnegutu // Revista de chimie (Bucuresti). – 2009. – Vol.60, №7. – P. 706-710.
11. Чмиленко Ф.А. Атомно-абсорбционное определение гострируемых примесей металлов в винах с использованием ультразвука / Ф.А.Чмиленко, Л.В. Бакланова // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52. № 11. – С. 1206-1212.
12. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. / А.С. Алемасова - Донецк: Изд-во ДонГУ. – 1997. – 297 с.
13. Применение модификаторов матрицы в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / Н.Ф. Бейзель, Ф.И. Дааман, Г.Р. Фукс-Поль, И.Г. Юделевич // Журн. аналит. химии. – 1993. –Т.48, № 8. – С. 1254–1279.
14. Бакланов А.Н. Электротермическое атомно-абсорбционное определение хрома (III и VI) в поваренной соли, хлориде натрия и рассолах / А.Н.Бакланов, Ф.А.Чмиленко // Вопросы химии и химтехнологии. – 2001. – № 1. – С. 26-33.

### References

1. Metodichni vkazivky do toksykologichnoi otsinky drukarskykh SanPin 1838-2006 / Pid. red. Petrenko V.A.- K.: vyd-vo Medlit, 2006.– 34 s.
2. Kolomnyn P.N. Kratkye svedeniya po typografskomu delu / Kolomnyn P.N. - Yzdatelstvo: Studyia Artemyia Lebedeva, 2008.– 712s.
3. Eldred N.R. Typografskye krasky / Eldred N.R. - Yzdatelstvo: PRYNT-MEDYA tsentr .- 2009.-432 s.
4. Naumov V. A. Nachala polyhrafycheskoho materyalovedeniya / Naumov V.A. - M.: Pechatnyk, 2002. – 121 s.
5. Naumov V. A. Polyhrafycheskoe materyalovedenye/ Naumov V.A.- M.: Pechatnyk, 2011. — 320 s.
6. Berezyn B.Y. Materyalovedenye polyhrafycheskoho proyzvodstva /Berezyn B.Y. -M.: yzd-vo «Knyha», 2009.– 259 s.
7. Sanytarno-hyhyenycheskye pravyla y normy SanPyn 41-123-4240-86.- M.: yzd-vo standartov, 1986. – 75 s.
8. Baklanov A.N. Analyz pyshchevykh produktov s prymenenyem tekhnyny karbonyzatsyy y ultrazvuka / A.N. Baklanov, Iu.V. Bokhan, F.A.Chmylenko // Zhurn. analyt. khymyy.– 2003.– Т. 58, № 5. – S. 489-493.
9. Kramatorsk: DDMA, 2011. – 284 s.
10. Dragan Milenkovic Analysis of Regression Models of Maximal Absorption on High-Porosity Absorbents without Ultrasound Application / Dragan Milenkovic, Predrag Dasic, Valentin Nedeff, Emilian Mosnegutu // Revista de chimie (Bucuresti).– 2009.– V.60, №7. P. 706-710.
11. Chmylenko F.A. Atomno-absorbtsyonnoe opredelenye hostyruemykh prymesei metallov v vynakh s yspolzovanyem ultrazvuka / F.A.Chmylenko, L.V. Baklanova // Zhurn. analyt. khymyy. – 1997. – Т. 52. № 11. – S. 1206-1212.

12. Alemasova A.S. Visokotemperaturnie protsessi prevrashcheniya kompleksoobrazovatelei y kompleksov metallov v atomno-absorbtsyonnom analyze. / A.S. Alemasova - Donetsk: Yzdvo DonHU, 1997 – 297 s.
13. Prymenenye modyfykatorov matrytsi v slozhnikh ob'ektakh metodom elektrotermicheskoi atomno-absorbtsyonnoi spektrometry / N.F. Beizel, F.Y. Daaman, H.R. Fuks-Pol, Y.H. Yudelevych // Zhurn. analyt.khymyy. – 1993.–Т.48, № 8.– S.1254–1279.
14. Baklanov A.N. Elektrotermicheskoe atomno-absorbtsyonnoe opredelenye khroma (III y VI) v povarennoi soly, khloryde natryia y rassolakh / A.N.Baklanov, F.A.Chmylenko // Voprosy khymyy y khymtekhnohyy.– 2001.– № 1.– S. 26-33.

*Поступила в редакцию 2 сентября 2014 г.*

О.І. Юрченко, А.Н. Бакланов, Л.В. Бакланова, М.А. Добрян, Т.В. Черножук. Определение содержания хрома в типографских красках и газетах с использованием ультразвука.

Рассмотрено использование ультразвука при определении содержания хрома в типографских красках и газетах. Показано, что по сравнению со стандартной новая методика имеет лучшие метрологические характеристики.

**Ключевые слова:** ультразвук, частота, интенсивность, время действия, типографские краски, газеты.

O.I. Yurchenko, O.M. Baklanov, L.V. Baklanova, M.O. Dobriyan, T.V. Chernozhuk. Detection of chromium in typographical paints and newspapers with application of ultrasound.

Application of ultrasound at quantitative detection of chromium in typographical paints and newspapers was examined. The proposed method is more express and has better metrological characteristics compared to the standard one.

**Key words:** ultrasound, frequency, intensity, typographical paints, newspapers.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 543+615.07

## **ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРЕПАРАТАХ**

**О.И. Юрченко, А.В. Осипов, М.А. Добрян, Т.В. Черножук**

Подобраны оптимальный объём и концентрация хлороводородной кислоты для приготовления раствора никотиновой кислоты. Исследованы основные метрологические характеристики спектрофотометрической методики – линейность, правильность, прецизионность, внутрилабораторная прецизионность, специфичность, а также показано, что данная методика может применяться для количественного определения никотиновой кислоты в инъекционном препарате «Никотиновая кислота – Здоровье» с допуском содержания действующего вещества  $\pm 5\%$ . Методика позволяет надёжно получать воспроизводимые результаты.

**Ключевые слова:** методика, линейность, правильность, прецизионность, внутрилабораторная прецизионность, специфичность.

### **Введение**

Способы фармацевтического анализа нуждаются в систематическом совершенствовании в связи с непрерывным повышением требований к качеству лекарственных средств, причем требования растут как к степени чистоты лекарственных веществ, так и к методам их количественного определения. В настоящее время фармацевтические предприятия Украины стремятся привести существующие производственные процессы в соответствие к международным стандартам надлежащей производственной практики (GMP). Данные стандарты предъявляют высокие требования к обеспечению качества лекарственных средств при их разработке, производстве и контроле.

Инъекционный препарат никотиновой кислоты является известным противопеллагрическим средством, применяющимся для восполнения дефицита никотиновой кислоты в организме.

Для определения содержания никотиновой кислоты существует методика, описанная в Государственной Фармакопее Украины (ГФУ), которая предусматривает титрование никотиновой кислоты раствором NaOH [1]. Методика количественного спектрофотометрического определения содержания никотиновой кислоты в ГФУ и Европейской Фармакопее отсутствует. В соответствии с требованиями GMP относительно валидации аналитических методик, в том случае, если используемые методики контроля качества лекарственных препаратов не включены в Государственную Фармакопею Украины, Европейскую Фармакопею или в другую соответствующую Фармакопею, они должны пройти валидацию [2]. Требования относительно валидации методик и используемого оборудования также предложены в директивах, касающихся надлежащей лабораторной практики, принятых Европейским парламентом в 2004 году [3,4]. Валидацию методик следует проводить с учетом характеристик, приведенных в международных директивах, а также Государственной Фармакопее Украины. Объем аналитической валидации должен зависеть от типа аналитической методики [2].

Валидация аналитических методик - это неотъемлемая часть системы обеспечения качества, которая предусматривает документированное доказательство того, что данная аналитическая методика позволяет постоянно и надёжно получать результат, соответствующий требованиям спецификации. В ходе валидации необходимым является установление всех возможных источников погрешностей [1, 5-8].

Цель данной работы – модернизация и валидация методики спектрофотометрического определения содержания никотиновой кислоты в инъекционных препаратах.

### **Экспериментальная часть**

Раствор стандартного образца никотиновой кислоты готовился следующим образом. Навеску фармакопейного стандартного образца никотиновой кислоты, высушенной при температуре от 100°C до 105°C количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100.0 мл, раство-

ражи в 50 мл 0.1 моль/л раствора хлороводородной кислоты, довели объем раствора 0.1 моль/л раствором хлороводородной кислоты до метки и перемешивали. Затем 1.0 мл полученного раствора количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100.0 мл, довели объем раствора 0.1 моль/л раствором хлороводородной кислоты до метки и перемешивали.

Модельные растворы никотиновой кислоты готовились следующим образом. Готовили исходный модельный раствор: 10.0 мг никотиновой кислоты, высушенной при температуре от 100°C до 105°C до постоянной массы, количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100.0 мл, растворяли в 50 мл 0.1 моль/л раствора хлороводородной кислоты, довели объем раствора 0.1 моль/л раствором хлороводородной кислоты до метки и перемешивали. Далее готовили серию модельных растворов с содержанием никотиновой кислоты от 80 до 120% от номинального. В колбу вместимостью 100 мл помещали соответствующие количества исходного модельного раствора (8.0; 8.5; 9.0; 9.5; 10.0; 10.5; 11.0; 11.5 и 12.0 мл), довели до метки 0.1 моль/л раствором хлороводородной кислоты с последующим перемешиванием.

Для исследования внутрилабораторной прецизионности на следующий день повторили измерение светопоглощения приготовленного модельного раствора со 100% содержанием никотиновой кислоты на другом спектрофотометре, всего было проведено по пять измерений светопоглощения в день в соответствии с рекомендациями [5].

1 мл каждого из полученных растворов переносили в мерную колбу вместимостью 100.0 мл, довели объем раствора 0.1 моль/л раствором хлороводородной кислоты до метки и перемешивали. 10.0 мл полученного раствора количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100.0 мл, довели объем раствора 0.1 моль/л раствором хлороводородной кислоты до метки и перемешивали.

Измерение светопоглощения исследуемого раствора проводили при длине волны 261 нм на спектрометрах Thermo Fisher Scientific Evolution 60 (сертификат поверки №402/4 сроком действия до 01.12.2014), диапазон измеряемых длин волн от 190–1100 нм, длина кюветы 10 мм, и Thermo Scientific Evolution 60S (сертификат поверки №402/5 сроком действия до 01.12.2014), диапазон измеряемых длин волн от 190–1100 нм, длина кюветы 10 мм, используя в качестве раствора сравнения 0.1 моль/л раствор хлороводородной кислоты.

Математическая обработка результатов и расчет валидационных характеристик проводились в соответствии с рекомендациями ГФУ [6] с использованием программы Microsoft Excel.

Расчет полной неопределенности результатов анализа. Полную неопределенность результатов анализа рассчитывали как корень из суммы квадратов неопределенности пробоподготовки и неопределенности конечной аналитической операции. Критерием приемлемости, согласно ГФУ, для методики количественного определения с допуском содержания никотиновой кислоты 5% для полученной неопределенности является:

$$\Delta_{As} \leq \max \Delta_{As} = 0.32 \cdot 5\% = 1.60\%$$

В табл. 1 указаны значения неопределенности для каждого из этапов пробоподготовки и рассчитана общая неопределенность пробоподготовки.

**Таблица 1.** Расчет неопределенности пробоподготовки

Операция пробоподготовки	Значение неопределенности
Приготовление раствора стандартного образца	
1. Взятие навески никотиновой кислоты	0.20 мг/100.0 мг · 100% = 0.20 %
2. Доведение до объема в мерной колбе вместимостью 100 мл	0.12%
3. Взятие аликвоты пипеткой 1 мл	0.60%
4. Доведение до объема в мерной колбе вместимостью 100 мл	0.12%
Приготовление испытуемого раствора	
1. Взятие аликвоты пипеткой 1 мл	0.60%
2. Доведение до объема в мерной колбе вместимостью 100 мл	0.12%
3. Взятие аликвоты пипеткой 10 мл	0.50%
4. Доведение до объема в мерной колбе вместимостью 100 мл	0.12%
$\Delta_{SP} = 1.03\%$	

При прогнозе  $\Delta_{FAO}$  использовали величину  $RSD_A$  с рандомизацией положения кювет, полученную в межлабораторном эксперименте ( $RSD_A = 0.52\%$ ) [9].

$$\Delta_{FAO} = \sqrt{2} \cdot \frac{0.52 \cdot 1.645}{\sqrt{3}} = 0.70\%$$

где:  $\Delta_{FAO}$  – неопределённость конечной аналитической реакции;  $RSD_A$  – относительное стандартное отклонение.

Полная неопределенность исследуемой аналитической методики  $\Delta_{As}$  равна:

$$\Delta_{As} = \sqrt{\Delta_{SP}^2 + \Delta_{FAO}^2} = \sqrt{1.03^2 + 0.70^2} = 1.25\% < 1.60\%$$

где:  $\Delta_{As}$  – погрешность пробоподготовки.

Данная величина  $\Delta_{As}$  удовлетворяет требованиям ГФУ к полной неопределенности результатов анализа.

Проверка правильности методики. Критерием правильности методики является статистическая незначимость величины  $\delta\% = |Z_{cp} - 100|$ :

$$\delta\% \leq \Delta_{Z_{cp}} = \frac{\Delta_{As}}{\sqrt{n}} = \frac{t_{n-1}^{0.95} \cdot s_z}{\sqrt{n}}, \text{ т.е.}$$

$$0.13\% \leq \frac{1.8595 \cdot 0.360}{\sqrt{9}} = 0.22\%$$

Полученный результат показывает, что методика удовлетворяет требованиям, предъявляемым к правильности.

Проверка прецизионности методики. Согласно требованиям ГФУ к прецизионности аналитической методики, односторонний доверительный интервал  $\Delta_Z$  не должен превышать максимально допустимую неопределенность результатов анализа ( $\Delta_{As}$ ):

$$\Delta_Z = s_z (\%) \cdot t_{n-1}^{0.95} \leq \max \Delta_{As}.$$

Для полученных спектрофотометрических данных эти требования выдерживаются:

$$\Delta_Z = 0.67\% \leq 1.60\%$$

**Таблица 2.** Результаты валидационных испытаний

Испытание	Критерий	Результат	Вывод
Контроль полной неопределенности результатов анализа	$\max \Delta_{As} \leq 1.60\%$	$\Delta_{As} = 1.25\%$	соответствует
Контроль линейности методики	$\min r = 0.9981$ $ a  \leq 1.33$ $s_0/b \leq 0.85$	$r = 0.9994$ $ a  = 0.05$ $s_0/b \leq 0.35$	соответствует
Контроль правильности методики	$\delta \leq 0.22\%$	$\delta = 0.13\%$	соответствует
Контроль прецизионности	$\Delta_Z \leq 1.60\%$	$\Delta_Z = 0.67\%$	соответствует
Контроль внутрилабораторной прецизионности методики	$\Delta_{intra} \leq 1.60\%$	$\Delta_{intra} = 0.11\%$	соответствует
Контроль специфичности методики	$\max \delta_{blank} = 0.16\%$	$\delta_{blank} = 0.16\%$	соответствует

Исследование специфичности методики. В ходе исследования специфичности методики определялся вклад вспомогательных веществ, входящих в состав препарата в общее поглощение раствора. Было измерено светопоглощение раствора плацебо  $A_{blank} = 0.001$ , а также светопоглощение раствора с номинальной концентрацией никотиновой кислоты  $A_{st} = 0.435$ . Вклад плацебо в суммарное поглощение составил:

$$\delta_{blank} = \frac{0.001}{0.435} \cdot 100\% = 0.16\%$$

Данный вклад является незначимым, так как он является меньшим, чем

$$\max \delta = 0.32 \cdot 0.32 \cdot \Delta_{As} = 0.10 \cdot 1.60 = 0.16.$$

Данная методика обладает достаточной специфичностью.

Результаты валидационных испытаний. В табл. 2 указаны исследованные валидационные характеристики, критерии и результаты испытаний.

Путем варьирования массы навески пробы от 0.5 до 1.0 г и применения метода стандартных добавок установлено, что полученные результаты не содержат значимых систематических погрешностей.

### Выводы

Подобраны оптимальный объём (50 мл) и концентрация (0.1 моль/л) хлороводородной кислоты при приготовлении раствора. Показано, что данная методика может применяться для количественного определения никотиновой кислоты в инъекционном препарате «Никотиновая кислота-Здоровье» с допуском содержания действующего вещества  $\pm 5\%$ . Методика позволяет надёжно получать воспроизводимые результаты.

### Литература

1. Державна Фармакопея України – 1-е вид. – Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр».– Харків: PIPEГ. 2001. – 556 с.
2. Лікарські засоби. Належна виробнича практика: СТ-Н МОЗУ 42-4.0:2011. – [Чинний від 2011-06-07] – К.: Міністерство охорони здоров'я України, 2011. – 268 с.
3. Directive 2004/9/EC of the European Parliament and of the Council of 11 February 2004 on the inspection and verification of good laboratory practice (GLP) / Official Journal of the European Union. – 2004. – Vol. 50. – P. 28-43.
4. Directive 2004/10/EC of the European Parliament and of the Council of 11 February 2004 on the inspection and verification of good laboratory practice (GLP) / Official Journal of the European Union. – 2004. – Vol. 50. – P. 44-59
5. Стандартизована процедура валидації методик кількісного аналізу лікарських засобів методом стандарту / А.І. Гризодуб, Д.А. Леонт'єв, Н.В. Денисенко, Ю.В. Подпружников // Фармаком. – 2004. – №3. – С. 3-16.
6. Державна Фармакопея України – 1-е вид. Доповнення 2.– Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр».– Харків: PIPEГ.– 2008. – 620 с.
7. Brown R. Analytical Procedures and Method Validation: Highlights of the FDA's Draft Guidance / R. Brown, M. Caphart, P. Faustino et al. // LCGC. – 2001. – Vol. 19, № 1.– P. 74-79.
8. Hiremath B., Mruthyunjayaswamy B.H.M. Development and validation of spectrophotometric methods for determination of ceftazidime in pharmaceutical dosage forms / B. Hiremath, B.H.M. Mruthyunjayaswamy // Acta Pharm.– 2008. – № 58. – P. 275-285.
9. Гризодуб А.І. Воспроизводимость фармакопейных спектрофотометрических методик количественного определения лекарственных средств в разных лабораториях / А.І. Гризодуб, Н. Н. Зволинская, Д.А. Леонт'єв и др // Фармаком. – 2004. – №2. – С. 1-16.

### References

1. Derjavna Farmakopeya Ukraїni - 1-e vid. - Derjavne pi'dprie'mstvo «Naukovo-ekspertnij farmakopeynij centr».- Harki'v: RI'REG. 2001. - 556 s.
2. Li'kars'ki' zasobi. Nalejna virobniča praktika: ST-N MOZU 42-4.0:2011. - [CHinniy vi'd 2011-06-07] - K.: Mi'ni'sterstvo ohoroni zdorov'ya Ukraїni, 2011. - 268 s.
3. Directive 2004/9/ES of the European Parliament and of the Council of 11 February 2004 on the inspection and verification of good laboratory practice (GLP) / Official Journal of the European Union. - 2004. - Vol. 50. - P. 28-43.
4. Directive 2004/10/EC of the European Parliament and of the Council of 11 February 2004 on the inspection and verification of good laboratory practice (GLP) / Official Journal of the European Union. - 2004. - Vol. 50. - P. 44-59
5. Standartizovannaya procedura validacii metodik kolichestvennogo analiza lekarstvenny'h sredstv metodom standarta / A.I. Grizodub, D.A. Leont'ev, N.V. Denisenko, YU.V. Podprujnikov // Farmakom. - 2004. - №3. - S. 3-16.
6. Derjavna Farmakopeya Ukraїni - 1-e vid. Dopovnennya 2.- Derjavne pi'dprie'mstvo «Naukovo-ekspertnij farmakopeynij centr».- Harki'v: RI'REG.- 2008. - 620 s.

7. Brown R., Analytical Procedures and Method Validation: Highlights of the FDA's Draft Guidance / R. Brown, M. Caphart, P. Faustino et al. // LCGC. - 2001. - Vol. 19, №. 1.- P. 74-79.
8. Hiremath B. Development and validation of spectrophotometric methods for determination of ceftazidime in pharmaceutical dosage forms / B. Hiremath, B.H.M. Mruthyunjayaswamy // Acta Pharm.– 2008. – № 58. – P. 275-285
9. Hryzodub A.Y. Vosproyzyvodymost' farmakopeynykh spektrofotometrycheskykh metodyk kolychestvennoho opredelenyya lekarstvennykh sredstv v raznykh laboratoryyakh / A.Y. Hryzodub, N. N. Zvolynskaya, D.A. Leont'ev y dr. // Farmakom. – 2004. – #2. – С. 1-16.

*Поступила в редакцию 4 сентября 2014 г.*

О.І. Юрченко, А.В. Осипов, М.О. Добрян, Т.В. Черножук. Валідація методики спектрофотометричного визначення нікотинної кислоти в препаратах.

Підібрані оптимальний об'єм та концентрація хлороводневої кислоти для приготування розчину нікотинної кислоти. Досліджено основні метрологічні характеристики спектрофотометричної методики – лінійність, правильність, прецизійність, внутрішньолaboratorна прецизійність, специфічність, а також показано, що дана методика може використовуватись для кількісного визначення нікотинної кислоти в ін'єкційному препараті «Нікотинна кислота – Здоров'я» з допуском вмісту діючої речовини  $\pm 5\%$ . Методика дозволяє надійно отримувати відтворювані результати.

**Ключові слова:** методика, лінійність, прецизійність, внутрішньолaboratorна прецизійність, специфічність.

O.I. Yurchenko, A.V. Osipov, M.O. Dobriyan, T.V. Chernozhuk. Validation of the method of spectrophotometric determination of nicotinic acid in preparations.

The optimum volume and concentration of hydrochloric acid is determined to prepare the solution of nicotinic acid. The main metrological characteristics of the spectrophotometric method are studied, namely, linearity, accuracy, precision, internal laboratory precision, specificity, and it is shown that this method can be used for the quantitative determination of nicotinic acid in Injectables "Nicotinic acid - Health" with  $\pm 5\%$  tolerance of active ingredient content. The method ensures reproducible results.

**Key words:** method, linearity, precision, internal laboratory precision, specificity.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 543.544.5.068.7

## **ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ И СУБМИЦЕЛЛЯРНОЙ ТСХ**

**А.Ю. Ренкевич<sup>1</sup>, А.Ю. Куликов<sup>2</sup>, С.А. Баштинский<sup>1</sup>, О.С. Чернышёва<sup>1</sup>**

В работе определены поверхностное натяжение и вязкость мицеллярных подвижных фаз на основе неионогенного поверхностно-активного вещества Tween 80 с добавками изопропанола или пропионовой кислоты с концентрациями, охватывающими домицеллярную, мицеллярную и субмицеллярную область. В рамках исследований применимости модели Гиддинга для мицеллярной ТСХ исследовано влияние свойств подвижной фазы на скорость элюирования в восходящем режиме тонкослойной хроматографии. Показано, что вязкость мицеллярных подвижных фаз возрастает с ростом объемной доли органического модификатора, а поверхностное натяжение, соответственно, падает. Небольшие добавки пропионовой кислоты умеренно влияют на хроматографическое поведение, селективность разделения и форму пятен кумарина и его гидроксид- и метоксипроизводных по сравнению с аналогичными добавками изопропанола.

**Ключевые слова:** мицеллярная тонкослойная хроматография, вязкость, поверхностное натяжение, модель Гиддинга.

### **Введение**

Развитие химического анализа тесно связано с пониманием его физико-химических основ. Это позволяет как правильно подбирать оптимальные условия эксперимента, так и заранее судить о применимости того или иного метода анализа для решения поставленных задач [1,2].

Известно, что растворы поверхностно-активных веществ значительно влияют на поверхностное натяжение, и потому поверхностное натяжение в случае мицеллярной тонкослойной хроматографии должно оказывать значительный эффект на скорость движения подвижной фазы по сравнению с классической нормально-фазовой ТСХ. В тонкослойной хроматографии движение фронта жидкости определяется квадратичной зависимостью пройденного фронтом растворителя расстояния от времени [2-4]. В нашей предыдущей работе [5] были представлены данные о влиянии нормальных спиртов от этанола до пентанола как на физико-химические характеристики мицеллярных подвижных фаз на основе цетилпиридиния хлорида (ЦПХ), так и на хроматографическое поведение азорубина и бриллиантового голубого. Было отмечено, что поверхностное натяжение при введении в мицеллярный раствор спиртов уменьшается, а вязкость, соответственно, увеличивается. Это приводит к увеличению времени хроматографирования, но значительно не влияет на хроматографическое поведение изучаемых веществ.

В работах [6,7] авторами было предложено использовать алифатические карбоновые кислоты как модификаторы мицеллярных подвижных фаз в мицеллярной жидкостной хроматографии. Можно предположить, что карбоновые кислоты также могут быть использованы как модификаторы мицеллярных подвижных фаз и в тонкослойной хроматографии.

Целью данной работы было исследование зависимости поверхностного натяжения и вязкости мицеллярных подвижных фаз на основе неионогенного поверхностно-активного вещества Tween 80 от объемной доли органических модификаторов мицеллярных подвижных фаз, а также сравнение влияния спирта и карбоновой кислоты с аналогичным числом атомов углерода на хроматографическое поведение веществ в мицеллярной ТСХ.

В качестве органических модификаторов были выбраны изопропиловый спирт и пропионовая кислота.

<sup>1</sup> Кафедра химической метрологии, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61022, Украина

<sup>2</sup> ГП «Научно-экспертный фармакопейный центр», ул. Астрономическая, 33, г. Харьков 61085, Украина

### Экспериментальная часть

Для приготовления исследуемых растворов Tween 80 (Merck, ККМ=  $1.2 \cdot 10^{-5}$  М [8]), модифицированных изопропиловым спиртом, использовали мерную колбу объемом 100 мл, куда вносили 5; 10; 20; 30; 40 мл изопропилового спирта (хч) и соответствующий объем исходного раствора Tween 80 с концентрацией 0.01М, приготовленного гравиметрически, доводя общий объем колбы до метки бидистиллированной водой.

Для приготовления исследуемых растворов Tween 80, модифицированного пропионовой кислотой, использовали мерную колбу объемом 100 мл, куда вносили 2; 4; 6; 8 мл пропионовой кислоты (хч) и соответствующий объем исходного раствора Tween 80 с концентрацией 0.01 М, приготовленного гравиметрически, доводя общий объем колбы до метки бидистиллированной водой.

Растворы тестовых веществ кумарина и его производных готовили, растворяя 100 мг каждого кумарина в 10 мл метанола.

Хроматографирование проводили в ненасыщенных *N*-камерах на пластинках Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ 10 см×10 см (Россия) для исследования разделения кумаринов, и разрезанных на полосы размером 2,5 см x 10 см для определения влияния ПАВ и органического модификатора на скорость движения элюента. Объем наносимой пробы раствора кумаринов составлял 1 мкл.

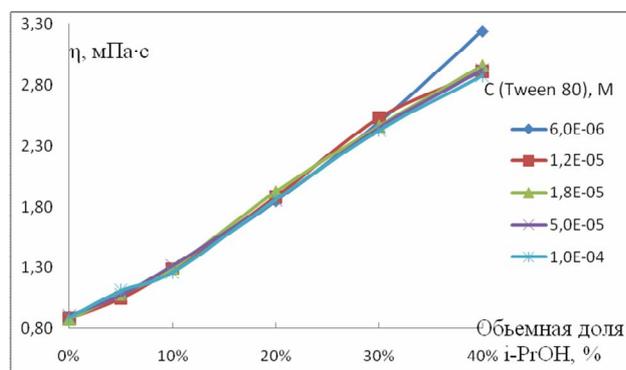
Значения кинематической вязкости определяли в соответствии с ГОСТ 10028-81 с использованием стеклянного вискозиметра ВПЖ-1 при температуре  $25.0 \pm 0.1$  °С. Динамическую вязкость рассчитывали как произведение кинематической вязкости подвижной фазы на ее плотность.

Значения абсолютной плотности подвижных фаз определяли методом гравиметрии с использованием пикнометра объемом 10 мл, калиброванного по воде, при температуре 25 °С. Определение проводилось для трех параллельных измерений, в расчетах использовалось среднее значение.

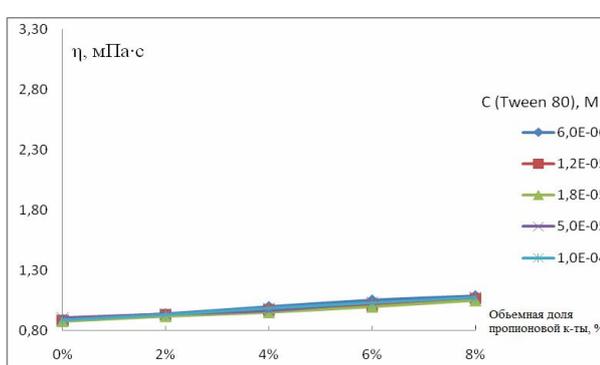
Поверхностное натяжение подвижных фаз измерялось по методу отрыва капли [9].

### Результаты и обсуждение

*Влияние количества модификатора на вязкость подвижной фазы.* На рисунках 1-4 приведены зависимости вязкости подвижных фаз, содержащих Tween 80 с концентрациями  $6 \cdot 10^{-6}$ ,  $1.2 \cdot 10^{-5}$ ,  $1.8 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  М, от объемной доли изопропилового спирта (5–40 об.%) и пропионовой кислоты (2–8 об.%). Пропионовую кислоту с объемной долей более 10% нецелесообразно использовать, так как такие мицеллярные подвижные фазы обладают большой элюирующей силой и при их использовании не следует ожидать приемлемого хроматографического разделения веществ.



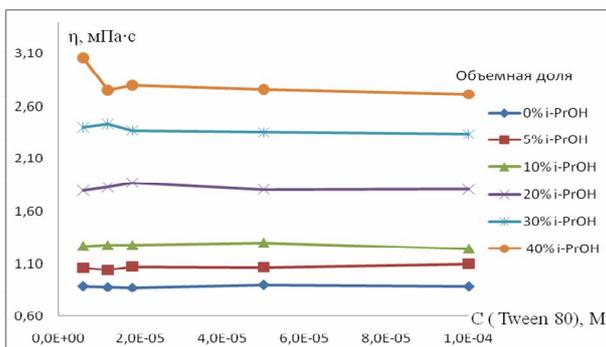
**Рисунок 1.** Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) подвижных фаз на основе Tween 80 от объемной доли изопропилового спирта.



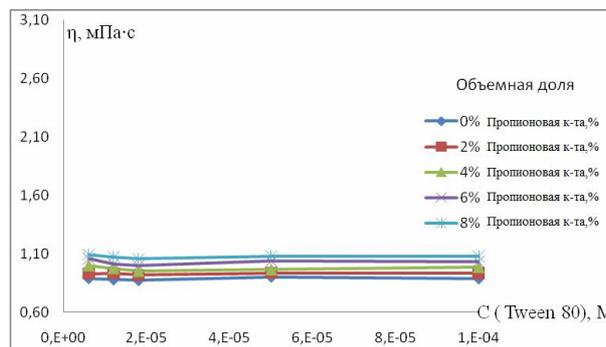
**Рисунок 2.** Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) подвижных фаз на основе Tween 80 от объемной доли пропионовой кислоты.

При использовании как изопропанола, так и пропионовой кислоты, наблюдается увеличение вязкости мицеллярных подвижных фаз при увеличении объемной доли вводимого растворите-

ля. Добавки малых количеств (до 10%) органических модификаторов с равным числом атомов углерода оказывают близкое влияние на значения динамической вязкости элюента.



**Рисунок 3.** Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) подвижных фаз, содержащих изопропанол, от концентрации Tween 80.

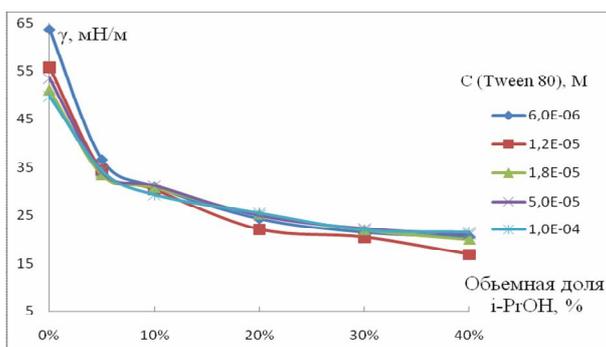


**Рисунок 4.** Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) подвижных фаз, содержащих пропионовую кислоту, от концентрации Tween 80.

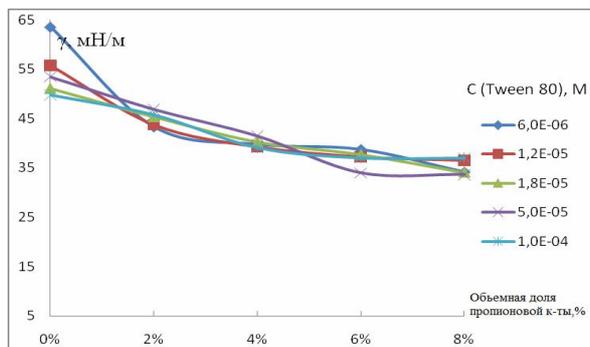
При использовании спирта в качестве модификатора при переходе от домицеллярной в мицеллярную (субмицеллярную) область наблюдается резкое изменение вязкости элюентов при большом содержании изопропилового спирта в качестве модификатора (40%). При небольших добавках как спирта, так и кислоты (до 10%) резкого изменения динамической вязкости не наблюдается.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что влияние добавок органического модификатора на вязкость элюента более сильное по сравнению с влиянием, которое оказывают добавки ПАВ. Однако, добавки небольших количеств (до 10%) модификатора с равным числом атомов углерода дают приблизительно одинаковый вклад в значения динамической вязкости.

*Влияние объемной доли модификатора на поверхностное натяжение подвижной фазы на основе Tween 80.* На рисунках 5-8 приведены зависимости поверхностного натяжения подвижных фаз на основе Tween 80 от объёмной доли изопропилового спирта, пропионовой кислоты и концентрации Tween 80.



**Рисунок 5.** Зависимость поверхностного натяжения ( $\gamma$ ) подвижных фаз на основе Tween 80 от объемной доли изопропилового спирта.

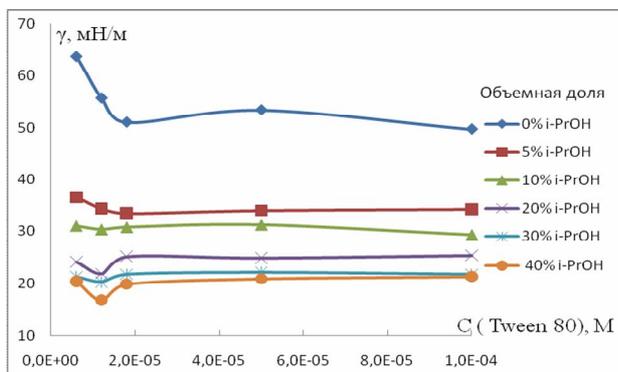


**Рисунок 6.** Зависимость поверхностного натяжения ( $\gamma$ ) подвижных фаз на основе Tween 80 от объемной доли пропионовой кислоты.

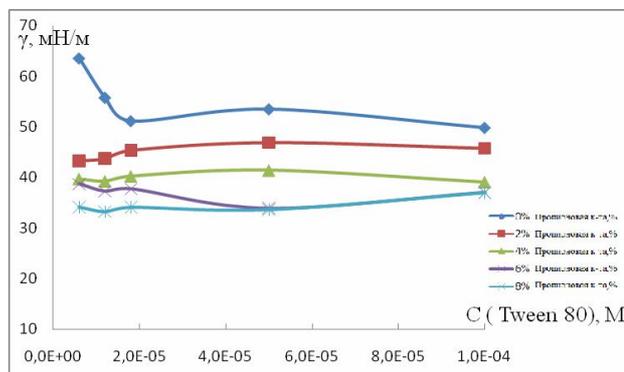
При использовании как спирта, так и кислоты в качестве органического модификатора мицеллярных подвижных фаз наблюдается плавное уменьшение поверхностного натяжения при увеличении объемной доли органического модификатора.

Зависимости поверхностного натяжения гибридных мицеллярных фаз от объемной доли органического модификатора также имеют примерно одинаковый вид, как при использовании спирта, так и при использовании кислоты с эквивалентным числом атомов углерода. Однако, следует отметить резкое изменение поверхностного натяжения при переходе системы из домицеллярной области в мицеллярную.

Исходя из проведенных исследований, можно сделать вывод, что влияние добавок ПАВ на поверхностное натяжение элюента менее сильное по сравнению с влиянием, которое оказывают добавки органического модификатора.



**Рисунок 7.** Зависимость поверхностного натяжения ( $\gamma$ ) подвижных фаз, содержащих изопропанол, от концентрации Tween 80.



**Рисунок 8.** Зависимость поверхностного натяжения ( $\gamma$ ) подвижных фаз, содержащих пропионовую кислоту, от концентрации Tween 80.

*Модель Гиддинга для описания движения подвижной фазы в нормально-фазовой мицеллярной тонкослойной хроматографии.* Согласно модели Гиддинга [3,4], в восходящей тонкослойной хроматографии время хроматографирования связано с расстоянием от линии погружения до линии финиша ( $z_f$ ) следующим уравнением:

$$z_f = \sqrt{\chi t} \quad (1)$$

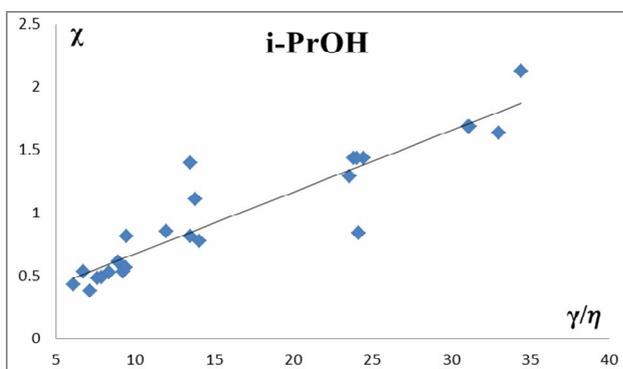
где  $\chi$  – постоянная потока или «коэффициент скорости»,  $m^2/c$ ;  $t$  – время хроматографирования,  $c$ .

Постоянная потока характеризует скорость движения фронта растворителя для конкретного сочетания подвижной и стационарной фазы и зависит от параметра проницаемости ( $k_0$ ,  $m \cdot c^{-1}$ ), на который влияет структура пор сорбента, диаметр частиц сорбента ( $d$ ,  $мкм$ ), поверхностное натяжение ( $\gamma$ ,  $мН \cdot м^{-1}$ ) и динамическая вязкость подвижной фазы ( $\eta$ ,  $мПа \cdot с$ ):

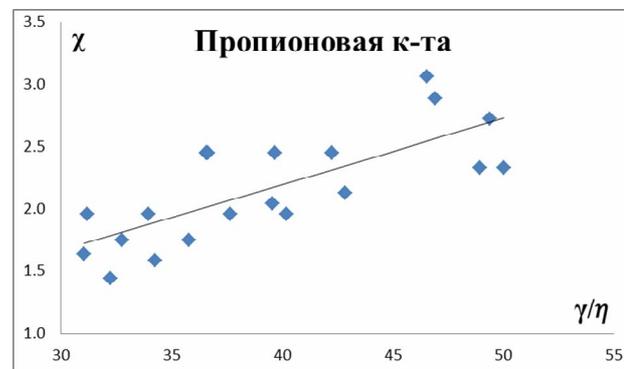
$$\chi = 2k_0 d \frac{\gamma}{\eta} \quad (2)$$

Преобразуя формулы (1) и (2) можно получить выражение, связывающее постоянную потока ( $\chi$ ) с «коэффициентом проницаемости» ( $\gamma/\eta$ ):

$$\chi = \frac{z_f^2}{t} = \frac{2k_0 d \gamma}{\eta} \cong const \frac{\gamma}{\eta} \quad (3)$$



**Рисунок 9.** Зависимость постоянной потока от «коэффициента проницаемости» для подвижных фаз содержащих Tween 80, модифицированный изопропиловым спиртом (0–40 об%).  
 $\chi = (0.049 \pm 0.004) \cdot \gamma/\eta + (0.19 \pm 0.08)$ ;  $r = 0.92$



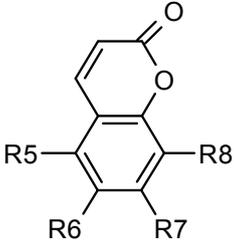
**Рисунок 10.** Зависимость постоянной потока от «коэффициента проницаемости» для подвижных фаз содержащих Tween 80 модифицированный пропионовой кислотой (0–8 об%).  
 $\chi = (0.05 \pm 0.01) \cdot \gamma/\eta + (0.079 \pm 0.04)$ ;  $r = 0.75$

Исходя из модели Гиддингса, которая описывает скорость движения элюента в нормально-фазовом варианте ТСХ, и исходя из уравнения 4 была построена зависимость постоянной потока от коэффициента проницаемости для мицеллярных и субмицеллярных подвижных фаз, содержащих  $6 \cdot 10^{-6}$ ,  $1.2 \cdot 10^{-5}$ ,  $1.8 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  М Tween 80 с различными добавками модификаторов. Выбранные концентрации ПАВ и добавки модификатора охватывают диапазон мицеллярного и субмицеллярного варианта ТСХ (рис. 9, 10).

Приведенные уравнения линейной зависимости постоянной потока от коэффициента проницаемости имеют вид подобный прямым, полученным для нормально-фазовой ТСХ с использованием подвижных фаз на основе органических растворителей [2,3]. Также они согласуются с ранее полученными нами данными для подвижных фаз на основе катионного ПАВ ЦПХ, модифицированного рядом нормальных спиртов от этанола до пентанола [5]. Исходя из этого можно сделать вывод, что модель Гиддингса удовлетворительно описывает процесс восходящего элюирования в мицеллярной и субмицеллярной тонкослойной хроматографии для подвижных фаз, основанных на водных растворах катионных и неионогенных ПАВ.

*Влияние состава подвижной фазы на удерживание в мицеллярной тонкослойной хроматографии.* Для изучения влияния состава подвижной фазы на удерживание в мицеллярной тонкослойной хроматографии, были исследованы кумарин, его гидроксиды и метоксиды производные (структурные формулы и названия производных кумарина приведены в таблице 1). Для гидроксипроизводных кумарина в таблице 1 приведены их константы диссоциации, которые были рассчитаны по программе ACDLabs 10.0.

**Таблица 1.** Кумарин и его производные.

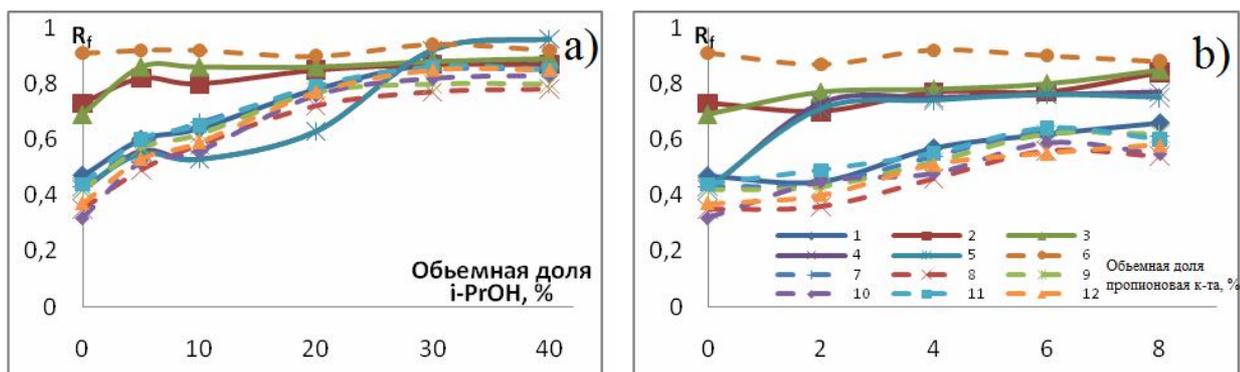
	№	R5	R6	R7	R8	pKa	Название	
	1	H	H	H	H			Кумарин
	2	H	H	H	ОН	9.11		7-гидроксикумарин
	3	H	ОН	H	H	9,22		6-гидроксикумарин
	4	H	H	ОН	ОН	8.04 11.70		7,8-дигидроксикумарин
	5	H	ОН	ОН	H	8.96 11.80		6,7-дигидроксикумарин
	6	ОН	H	ОН	H	8.33 8.34		5,7-дигидроксикумарин
	7	H	H	ОМе	H			7-метоксикумарин
	8	H	H	ОМе	ОМе			7,8-диметоксикумарин
	9	H	ОМе	ОМе	H			6,7-диметоксикумарин
	10	ОМе	H	ОМе	H			5,7-диметоксикумарин
	11	ОМе	H	H	H			5-метоксикумарин
12	H	H	H	ОМе			8-метоксикумарин	

На рисунке 11 приведены зависимости значений величин  $R_f$  кумарина и его производных в зависимости от объёмной доли изопропилового спирта и пропионовой кислоты для субмицеллярной области.

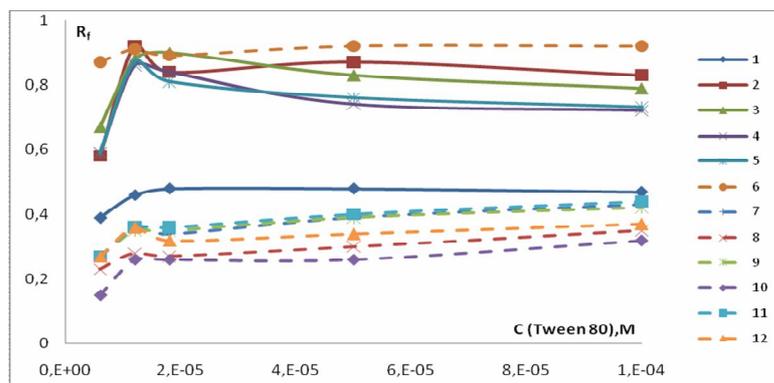
Исходя из полученных зависимостей, можно сделать вывод о том, что небольшие добавки (до 10%) пропионовой кислоты умеренно влияют на величину  $R_f$  исследуемых веществ по сравнению с аналогичными добавками изопропилового спирта, а с дальнейшим увеличением доли органического модификатора (>10%) улучшения селективности разделения исследуемых веществ не наблюдается. Форма хроматографических пятен исследуемых веществ в случае использования пропионовой кислоты была более удобна для цифровой обработки результатов

исследований по сравнению с пятнами, полученными при использовании изопропилового спирта с аналогичной объемной долей.

На рисунке 12 приведена зависимость  $R_f$  кумарина и его производных от концентрации Tween 80 при отсутствии органических модификаторов мицеллярных подвижных фаз. Из приведенных зависимостей видно, что концентрация ПАВ существенно не влияет на значения фактора удерживание исследуемых веществ. Резкое изменение значения фактора удерживания наблюдается только при переходе системы из домицеллярной в мицеллярную область. В принципе, использование чистых мицеллярных элюентов – водных растворов ПАВ – вполне достаточно для получения простого хроматографического разделения, если бы не форма получаемых хроматографических пятен, особенно для гидроксипроизводных кумарина.



**Рисунок 11.** Зависимость  $R_f$  исследуемых кумаринов от объемной доли изопропанола (а) и пропионовой кислоты (б); концентрация Tween 80  $1 \cdot 10^{-4}$  М. Номера веществ соответствуют номерам, приведенным в таблице 1.



**Рисунок 12.** Зависимость  $R_f$  кумарина и его производных от концентрации Tween 80 без добавок органического модификатора. Номера веществ соответствуют номерам, приведенным в таблице 1.

### Выводы

В рамках исследований применимости модели Гиддингса для мицеллярной ТСХ показано, что модель удовлетворительно описывает движение подвижной фазы в варианте ТСХ с применением водных и водно-органических подвижных фаз на основе неионогенного ПАВ Tween 80. Полученные данные хорошо согласуются с нашими предыдущими данными с использованием ЦПХ как мицеллообразующего ПАВ, и, следовательно, модель Гиддингса может быть применена для описания процесса восходящего элюирования в мицеллярной и субмицеллярной ТСХ.

Увеличение доли органического модификатора ведет к плавному снижению поверхностного натяжения при одновременном увеличении вязкости элюентов как при использовании изопропилового спирта, так и для пропионовой кислоты. Показано что влияние добавок органического модификатора на вязкость элюента более сильное по сравнению с влиянием, которое оказывают добавки ПАВ. Добавки небольших количеств (до 10%) модификатора с равным числом атомов углерода дают приблизительно одинаковый вклад в значения динамической вязкости и поверхностного натяжения.

При исследовании хроматографического поведения кумарина и его гидроксиды и метоксиды производных установлено, что небольшие добавки (до 10%) органического модификатора примерно одинаково влияют на селективность разделения, но форма пятен при использовании в качестве модификатора пропионовой кислоты более «идеальна» и предпочтительна для цифровой обработки результатов анализа.

### Литература

1. Braithwaite A. and F.J. Smith. *Chromatographic Methods*. 1999: Kluwer Academic Publishers.
2. Geiss F. *Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography)*. Chromatographic methods. 1987, Heidelberg: Huethig Verlag.
3. Giddings J.C., G.H. Stewart and A.L. Ruoff. Zone migration in paper chromatography. *Journal of Chromatography*. -1960. -Vol.3. -P. 239-251.
4. Ruoff A.L. and J.C. Giddings. Paper geometry and flow velocity in paper chromatography *Journal of Chromatography*. -1960. -Vol.3. -P.438-442.
5. А. Ю. Ренкевич, А. П. Бойченко, Л. П. Логинова, А. Ю. Куликов. Восходящее элюирование в мицеллярной тонкослойной хроматографии на нормально-фазовых сорбентах: скорость движения подвижной фаз. *Вісник ХНУ. Серія Хімія*. -2012. -№ 1026. Вип. 21 (44). -С. 251-257.
6. Бойченко А.П., Куликов А.Ю., Логинова Л.П. Алифатические карбоновые кислоты как новые модификаторы для разделения 2,4-динитрофенольных производных аминокислот методом мицеллярной жидкостной хроматографии. *Вісник ХНУ. Серія Хімія*.- 2006.- №731, Вип. 14(37).-С.101-111.
7. Alexander P. Boichenko, Artem U. Kulikov, Lidia P. Loginova, Anna L. Iwashenko. Aliphatic carboxylic acids as new modifiers for separation of 2,4-dinitrophenyl amino acids by micellar chromatography. *J. Chromatogr. A* – 2007. -Vol. 1157.- P.252-259.
8. Mahmood E., Dhafer A. F. Al-Koofee. Effect of Temperature Changes on Critical Micelle Concentration for Tween Series Surfactant. *Global Journal of Science Frontier Research Chemistry*. -2013. -Vol. 13. –P.15-22.
9. С. И. Крылова, Э. Л. Чистякова, Л. И. Бутина. Методические указания к лабораторной работе. Петрозаводск Издательство ПетрГУ 2005
10. Ruiz-Angel M.J., Carda-Borch S., Garcia-Alvares-Coque M.C. High Submicellar Liquid Chromatography. *Separation and Purification Reviews*. -2014. -Vol.43. -P.124-154.
11. Ruiz-Angel M.J., Torres Lapasio J.R., Garcia –Alvares-Coque M.C. and Carda-Borch S. Submicellar and micellar reversed-phase liquid chromatographic modes applied to the separation of blockers. *J. Chromatogr A*. -2009. -Vol.1216. –P.3199-3209.

### References

1. Braithwaite A. and F.J. Smith. *Chromatographic Methods*. 1999: Kluwer Academic Publishers.
2. Geiss F. *Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography)*. Chromatographic methods. 1987, Heidelberg: Huethig Verlag.
3. Giddings J.C., G.H. Stewart and A.L. Ruoff. Zone migration in paper chromatography. *Journal of Chromatography*. -1960. -Vol.3. -P.239-251.
4. Ruoff A.L. and J.C. Giddings. Paper geometry and flow velocity in paper chromatography *Journal of Chromatography*. -1960. -Vol.3. -P.438-442.
5. А. Ю. Ренкевич, А. П. Бойченко, Л. П. Логинова, А. Ю. Куликов. Voshodyasch'ee e'lyuirovaniye v micellyarnoy tonkosloynoy hromatografii na normal'no-fazovy'h sorbentah: skorost' dvizheniya podvijnoy faz. *Vi'snik HNU. Seriya Hi'miya*. -2012. -№ 1026. Vip. 21 (44). -S. 251-257
6. Boychenko A.P., Kulikov A.YU., Loginova L.P. Alifaticheskie karbonovy'e kisloty' kak novy'e modifikatory' dlya razdeleniya 2,4-dinitrofenol'ny'h proizvodny'h aminokislot metodom micellyarnoy jidkostnoy hromatografii. *Vi'snik HNU. Seriya Hi'miya*.- 2006.-№731, Vip. 14(37).-S.101-111.

- Alexander P. Boichenko, Artem U. Kulikov, Lidia P. Loginova, Anna L. Iwashenko. Aliphatic carboxylic acids as new modifiers for separation of 2,4-dinitrophenyl amino acids by micellar chromatography. *J. Chromatogr. A* – 2007. -Vol. 1157.- P.252-259.
- Mahmood E., Dhafer A. F. Al-Koofee. Effect of Temperature Changes on Critical Micelle Concentration for Tween Series Surfactant. *Global Journal of Science Frontier Research Chemistry*. -2013. -Vol. 13. –P.15-22.
- S. I. Krylova, E. L. Chistyakova, L. I. Butina. Metodicheskie ukazaniya k laboratornoy rabote. Petrozavodsk Izdatel'stvo PetrGU 2005
- Ruiz-Angel M.J., Carda-Borch S., Garcia-Alvares-Coque M.C. High Submicellar Liquid Chromatography. *Separation and Purification Reviews*. -2014. -Vol.43. -P.124-154.
- Ruiz-Angel M.J., Torres Lapasio J.R., Garcia –Alvares-Coque M.C. and Carda-Borch S. Submicellar and micellar reversed-phase liquid chromatographic modes applied to the separation of blockers. *J. Chromatogr A*. -2009. -Vol.1216. –P.3199-3209.

*Поступила в редакцию 8 сентября 2014 г.*

А.Ю. Ренкевич, А.Ю. Куліков, С.А. Баштинський, О.С.Чернишова. Вплив фізико-хімічних параметрів рухливої фази на основі неионогенної ПАВ на хроматографічну поведінку речовин в міцелярній та субміцелярній ТШХ.

В роботі визначені поверхневе натягнення та в'язкість міцелярних рухливих фаз на основі неионогенної поверхнево-активної речовини Tween 80 із добавками ізопропанолу або пропіонової кислоти із концентраціями, що охоплюють доміцелярну, міцелярну і субміцелярну область. В рамках досліджень застосовності моделі Гіддінгса для міцелярної ТШХ досліджено вплив властивостей рухливої фази на швидкість елювання у висхідному режимі тонкошарової хроматографії. Показано, що в'язкість міцелярних рухливих фаз зростає із ростом об'ємної частки органічного модифікатора, а поверхневе натягнення, відповідно, падає. Невеликі добавки пропіонової кислоти помірно впливають на хроматографічну поведінку, селективність розділення і форму плям кумарину та його гідрокси- і метоксипохідних у порівнянні із аналогічними добавками ізопропанолу.

**Ключові слова:** міцелярна тонкошарова хроматографія, в'язкість, поверхневий натяг, модель Гіддінгса.

A.Yu. Renkevich, A.Yu. Kulikov, S.A. Bashtinsky, O.S. Chernyshova. Influence of the physical-chemical parameters of the nonionic surfactant containing eluents on the analite chromatographic behavior in micellar and submicellar TLC.

The surface tension and viscosity of the micellar mobile phases containing nonionic surfactant Tween 80 with isopropanol and propionic acid additions in concentrations that included beforemicellar, micellar and submicellar areas were determined. Within the scope of the Giddings model applying in micellar TLC, the dependence of the mobile phase properties on its elution velocity in ascending TLC mode has been investigated. It was shown, that mobile phase viscosity increase with organic modifier volume fraction increasing, and surface tension decreased respectively. Small amount of propionic acid is moderately influenced on the chromatographic behavior, selectivity and spot form of the coumarin and its hydroxyl and methoxy derivatives as compared with similar additions of isopropanol.

**Key words:** micellar thin layer chromatography, viscosity, surface tension, Giddings model.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

УДК 543.422.3:544.351.3

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ Co (II) И Ni (II) В КОМПЛЕКСАХ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Н.А. Леонова, О.И. Юрченко, А.С. Батрак

Рассчитаны концентрации кобальта (II) и никеля (II) в комплексах с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде, содержащей натрия додецил-бис(оксиэтилен)сульфат с массовой долей  $\omega=2\%$ . Представлено применение расчетных методов, таких как метод стандартных добавок ("H-point standard addition method", HPSAM) и линейный метод наименьших квадратов (ЛМНК) при совместном определении катионов. HPSAM позволяет перевести случайную погрешность, вызванную присутствием мешающего компонента, в разряд систематической, которая может быть оценена и минимизирована.

**Ключевые слова:** Кобальт, Никель, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, водно-мицеллярная среда, метод стандартных добавок, линейный метод наименьших квадратов, спектрофотометрия.

С развитием сфер человеческой деятельности происходит постепенное расширение зон распространения техногенных загрязнителей. К числу последних относят тяжелые металлы. Поэтому необходимы надежные методы их обнаружения и определения. Согласно учебному пособию [1] достоверно признаны токсичными следующие металлы: арсен, кадмий, ртуть, хром, свинец, никель, ванадий. В работах Авцына А.П. [2] описано биологическое действие на организм человека «металлических» токсикантов. Тяжелые металлы, к числу которых относятся кобальт и никель, обладают канцерогенными свойствами и вызывают у людей онкологические заболевания [2]. Среди методов, позволяющих проводить определение концентраций металлов, широко используется спектрофотометрический метод анализа, преимуществом которого является исключение необходимости отделения мешающих компонентов в анализируемой пробе, что упрощает ряд операций перед непосредственным измерением аналитического сигнала.

В работе автора Бахрама М. [3] представлен достаточно простой и селективный спектрофотометрический метод для одновременного определения Co(II) и Ni(II) в комплексах с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) в мицеллярных средах с использованием неионогенного поверхностно-активного вещества Тритон X-100. Для расчетов концентраций катионов применяли метод стандартных добавок (H-point standard addition method, HPSAM), который широко применяется в аналитической практике при совместном определении катионов металлов [3-12].

Такой же подход расчета концентраций использовали и в работе Афкхами А. [4] при одновременном определении Zn(II), Co(II) и Ni(II) с ПАН в мицеллярных средах при сопоставлении метода HPSAM и метода парциальных наименьших квадратов (PLS regression). В данной работе [4] также вводили в систему ПАВ – неионогенный Тритон X-100 – для растворения комплексов Zn(II) - ПАН, Co(II) - ПАН и Ni(II) - ПАН. Применение мицеллярных сред является достаточно эффективным, т.к. появляется возможность перевести в раствор не растворимые в воде комплексы и отойти от вредных сред и органических растворителей, которые являются токсичными, а их применение противоречит принципам «зеленой» химии.

Применение метода HPSAM для определения концентраций при совместном присутствии Co(II) и Fe(III) в мицеллярной среде с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) описано в работе авторов [5]. Для определения Pd(II) и Co(II) в следовых количествах, использовали 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфат динатрия (нитрозо-R-соль) в качестве селективного хромогенного реагента либо 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) – в работах [6,8]. Показаны преимущества метода HPSAM при расчете концентраций компонентов при совместном присутствии.

Цель работы: определение концентраций никеля и кобальта в комплексах с ПАН в водно-мицеллярной среде при совместном присутствии с применением расчетных методов ЛМНК и HPSAM.

### Экспериментальная часть

При выполнении экспериментальной части использовали следующие реактивы: кобальт, марки чда; никель первичный, марки чда; этанол ректифицированный технический; четыреххлористый углерод, чда; натрия гидроксид, чда; натрий тетраборнокислый 10-водный (бура), чда; кислота хлоридная, осч; 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, фирмы Reanal, очищенный перекристаллизацией из этанола; калия бифталат, чда; аскорбиновая кислота мед., чда; натрия хлорид, чда; ПАВ натрия додецил-бис(оксиэтилен)сульфат с массовой долей  $\omega=2\%$ , ч.

Спектры поглощения кобальта и никеля в комплексах с ПАН измеряли на спектрофотометре СФ-46 ЛОМО (Санкт-Петербург, Россия) в односантиметровой кварцевой кювете с шагом в 5 нм при ширине щели 1,5 нм. рН-метр (универсальный ионметр рН-метр 150 МИ, Минск, Беларусь) с комбинированным стеклянным электродом ESKL-08М и датчиком температуры TDL-1000.

Стандартные растворы катионов металлов ( $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) готовили растворением навесок металлов особой чистоты и последующим разбавлением в соответствии со справочником [13]. Рабочий раствор очищенного ПАН готовили растворением необходимой навески (0,1 г) ПАН в 100 мл этилового спирта ( $c = 4,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Фталатный буферный раствор ( $\text{pH} \approx 3,5$ ) готовили смешиванием растворов хлоридной кислоты 0,1 моль/л и 0,2 моль/л гидрофталата калия в соотношении 1:4. Боратный буферный раствор ( $\text{pH} \approx 9,2$ ) готовили растворением  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в воде (19,07 г на 1 л раствора). Использовали 10 % раствор аскорбиновой кислоты. Лаурил-ди-оксиэтилен-сульфат натрия (коммерческий реагент SLES-ME 70, Flexible Solutions) использовался без дополнительной очистки, готовили раствор с массовой долей  $\omega=2\%$  непосредственно в исследуемом растворе.

В результате предварительных исследований, а именно подбор области рН, в котором значение светопоглощения было максимальным, опробованы буферные растворы с разным значением рН (бифталатный буферный раствор, оксалатный, боратный) и выяснили, что максимальному выходу комплекса способствует применение стандартного буферного раствора с  $\text{pH} = 4,01$ . В сильноокислой среде комплексы не достигают своего максимального выхода, т.к. значение светопоглощения уменьшается, в нейтральной среде комплексы коагулируют. Вид индивидуальных комплексов и их смеси представлен на рисунке 1.

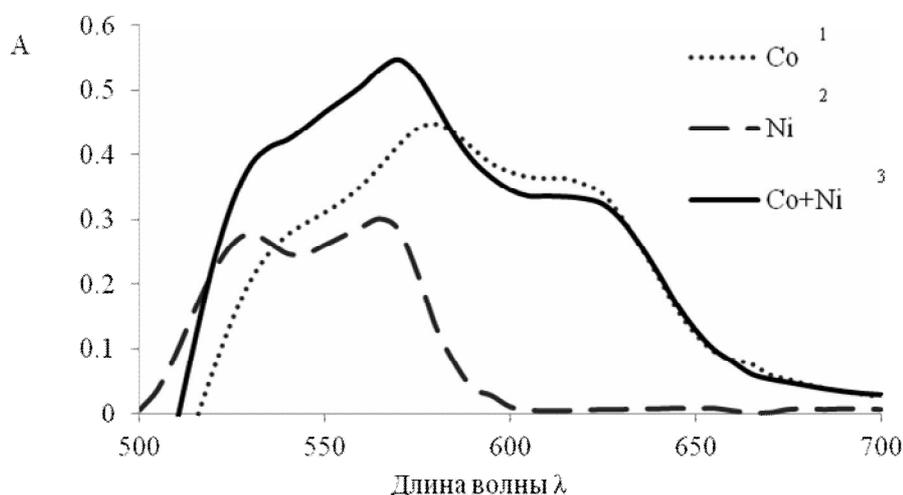
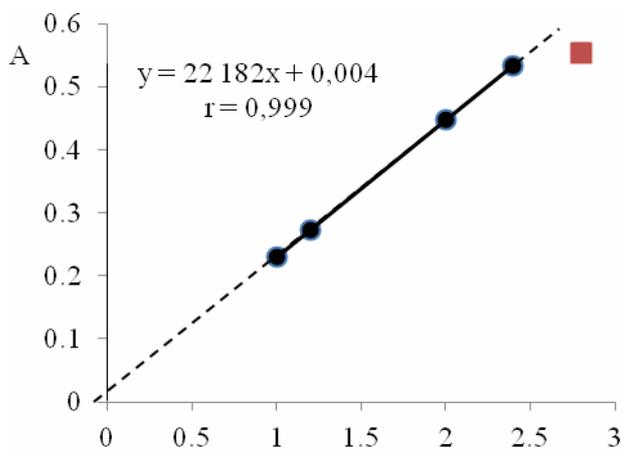


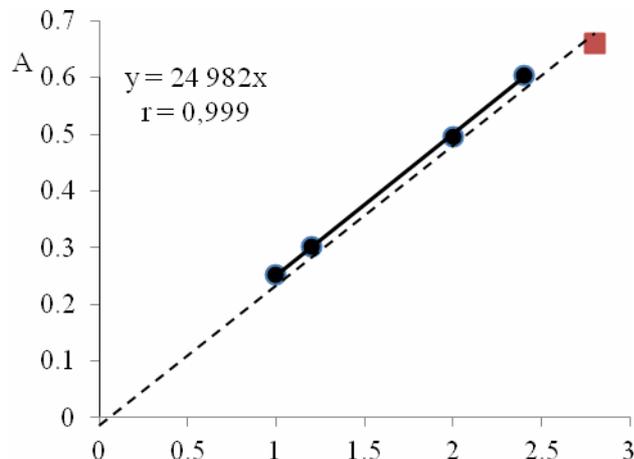
Рис. 1 Спектры комплексов  $\text{Co}(\text{ПАН})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{ПАН})_2$  и  $\text{Co}(\text{ПАН})_2 + \text{Ni}(\text{ПАН})_2$ . 1)  $c(\text{Co})=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 2)  $c(\text{Ni})=1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 3)  $c(\text{Co})=1,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $c(\text{Ni})=1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $\omega(\text{аск.})=0,4\%$ ;  $c(\text{ПАН})=2,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $V(\text{буф. р-р с pH}=4,01)=10,0$  мл;  $\omega(\text{ПАВ})_{\%}=1,4\%$

Для выбора оптимального участка концентраций комплексов построены градуировочные зависимости светопоглощения от концентрации для растворов индивидуальных комплексных соединений. Как видно из рисунков 2, 3 линейный диапазон сохраняется в области concentra-

ций  $(0,5-2,5) \cdot 10^{-5}$  моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации ионов наблюдается отклонение от линейности (квадрат на графике) и результаты расчета концентраций в этой области могут быть искажены.



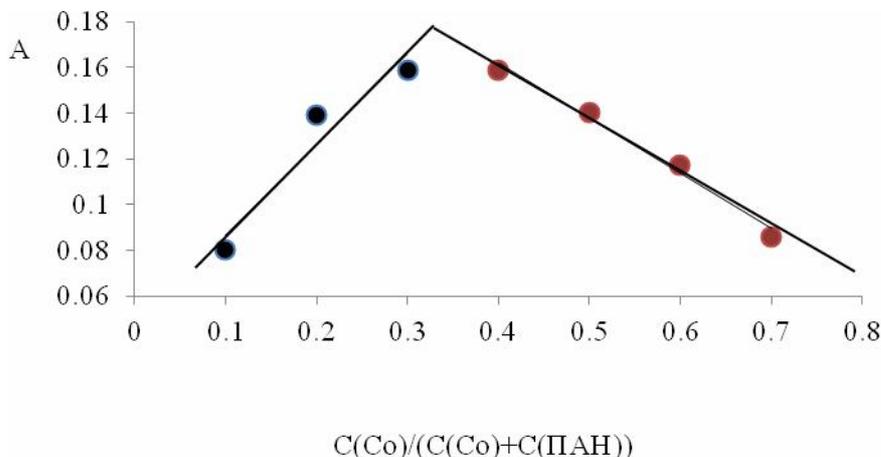
Концентрация  $c(\text{Ni})$ ,  $10^{-5}$ , моль/л  
**Рисунок 2.** Градуировочный график для комплекса  $\text{Ni}(\text{ПАН})_2$



Концентрация  $c(\text{Co})$ ,  $10^{-5}$ , моль/л  
**Рисунок 3.** Градуировочный график для комплекса  $\text{Co}(\text{ПАН})_2$

Одним из способов установления состава комплексных соединений между органическими лигандами и катионами металлов есть метод изомолярных серий [14]. Суть его заключается в нахождении отношения стехиометрических коэффициентов в формуле  $\text{M}_n\text{L}_k$  по данным зависимости, построенной в координатах светопоглощение – отношение концентрации одного из компонентов к сумме концентраций двух компонентов ( $A - c(\text{M}^{z+})/(c(\text{M}^{z+})+c(\text{L}))$  или  $A - c(\text{L})/(c(\text{M}^{z+})+c(\text{L}))$ ). Для этого готовят ряд растворов, в которых концентрации компонентов меняются в антибатных соотношениях, например, 1:9, 2:8, 3:7, ..., 8:2, 9:1, но при этом суммарная концентрация обоих компонентов остается постоянной. Данные о светопоглощении растворов наносят на график в соответствии с соотношением  $c(\text{M}^{z+})/(c(\text{M}^{z+})+c(\text{L}))$ . Через каждую из двух групп полученных точек приближенно можно провести прямые, которые будут пересекаться в некоторой точке. Эта точка и есть соотношение индексов  $n/(n+k)$  или  $k/(n+k)$  в формуле  $\text{M}_n\text{L}_k$ .

Стехиометрия комплексов была установлена с помощью метода изомолярных серий:  $\text{Co}(\text{II}): \text{ПАН} = 1:2$  и  $\text{Ni}(\text{II}): \text{ПАН} = 1:2$ , график которого представлен на рисунке 4.



$C(\text{Co})/(C(\text{Co})+C(\text{ПАН}))$   
**Рисунок 4.** Определение состава комплекса  $\text{Co}(\text{ПАН})_x$ ,  $\text{Ni}(\text{ПАН})_x$

*Расчет концентраций комплексов кобальта и никеля с ПАН методом ЛМНК.* Приготовление растворов проводили следующим образом: в 6 мерных колб вместимостью 25 мл вносили

объемы, соответствующие соотношениям концентраций катионов металлов 6:1, 5:2, 4:3, 3:4, 2:5, 1:6 (таблица 1.), 1 мл раствора аскорбиновой кислоты, 1,5 мл раствора ПАН с концентрацией  $4,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 10,0 мл буферного раствора, 2 мл ПАВ ( $\omega = 12\%$ ).

По полученным значениям светопоглощения индивидуальных комплексов кобальта и никеля с ПАН составлена матрица светопоглощения  $A_{ij}$  и матрица молярных коэффициентов светопоглощения  $\epsilon_{ij}$  растворов комплексов кобальта и никеля. По известным значениям светопоглощения и введенных концентраций можно записать следующее равенство для расчета молярных коэффициентов светопоглощения индивидуальных комплексов:

$$\epsilon_{ij} = A_{ij} / (l \cdot c_i), \quad (1)$$

где  $\epsilon_{ij}$  – молярный коэффициент светопоглощения  $i$ -го компонента при  $j$ -й длине волны,  $A_{ij}$  – светопоглощение  $i$ -го компонента при  $j$ -й длине волны,  $l$  – толщина поглощающего слоя,  $c_i$  – концентрация  $i$ -го компонента.

В соответствии с законом аддитивности, в светопоглощение раствора смеси вносят вклад значения светопоглощения каждого из компонентов смеси, если  $A = \epsilon_i \cdot l \cdot c_i$ , то для двухкомпонентной системы при разных длинах волн справедливо записать следующие выражения:

$$A_{\lambda 1} = l \cdot \epsilon_{1\lambda 1} \cdot c_1 + l \cdot \epsilon_{2\lambda 1} \cdot c_2$$

$$A_{\lambda 2} = l \cdot \epsilon_{1\lambda 2} \cdot c_1 + l \cdot \epsilon_{2\lambda 2} \cdot c_2$$

...

$$A_{\lambda n} = l \cdot \epsilon_{1\lambda n} \cdot c_1 + l \cdot \epsilon_{2\lambda n} \cdot c_2$$

В конечном счете, для расчета концентраций катионов кобальта и никеля использовали следующее выражение (учитывая, что  $l=1$  см):

$$c = (\epsilon' \cdot \epsilon)^{-1} \cdot \epsilon' \cdot A \quad (2)$$

где  $c$  – вектор-столбец искомых концентраций катионов кобальта и никеля  $c = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$ , где  $c_1$  и  $c_2$

– искомые концентрации катионов кобальта и никеля соответственно,  $\epsilon$  – матрица молярных коэффициентов светопоглощения, которая содержит составляющие для обоих компонентов (катионов металлов),  $\epsilon'$  – транспонированная матрица молярных коэффициентов светопоглощения,  $A$  – матрица полученных экспериментальных значений светопоглощения. Значения концентраций компонентов, полученных в результате расчетов, приведены в таблице 1.

**Таблица 1** Результаты расчетов концентраций катионов Co (II) и Ni (II) в комплексах с ПАН, полученных методом ЛМНК ( $P=0,95$ ;  $n=3$ )

c(Co)/ c(Ni) введено	c(Co), $10^{-5}$ , моль/л		c(Ni), $10^{-5}$ , моль/л		$S_{rCo}$ , %	$S_{rNi}$ , %
	введено	найдено	введено	найдено		
6:1	2.40±0.05	2.23±0.04	0.40±0.01	0.18±0.01	7.1	56.0
5:2	2.00±0.04	1.93±0.04	0.80±0.02	0.72±0.01	3.5	10.0
4:3	1.60±0.03	1.47±0.03	1.20±0.03	0.94±0.02	8.1	22.0
3:4	1.20±0.03	1.02±0.02	1.60±0.03	1.63±0.03	15.0	2.0
2:5	0.80±0.02	0.71±0.01	2.00±0.04	1.50±0.03	11.3	25.0
1:6	0.40±0.01	0.44±0.01	2.40±0.05	2.12±0.04	2.8	12.0

*Расчет концентраций комплексов кобальта и никеля с ПАН методом HPSAM.* Приготовление серии модельных смесей, в которых концентрация одного из компонентов X возрастала на определенное значение добавки: (0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6)· $10^{-5}$  моль/л, концентрация другого компонента Y оставалась постоянной – 1-я серия, и наоборот – 2 серия (таблица 2), 1 мл раствора аскорбиновой кислоты, 1,5 мл раствора ПАН с концентрацией  $4,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 10,0 мл буферного раствора, 2 мл ПАВ ( $\omega = 12\%$ ).

Значения светопоглощения растворов измеряли при 585 и 630 нм (в случае, когда концентрация катионов никеля остается постоянной [15]), и при 565 и 580 нм (концентрация катионов кобальта постоянна) раствор с pH = 4,01, 3,0 мл раствора ПАВ ( $\omega=12\%$  по масс.).

Авторы [3] утверждают, что HPSAM дает возможность совместного определения ионов X (рассматриваемый в качестве аналита) и Y (который рассматривается в качестве мешающего

иона) в виде смеси их комплексов даже в том случае, когда их спектры сильно перекрываются и накладываются максимумы поглощения.

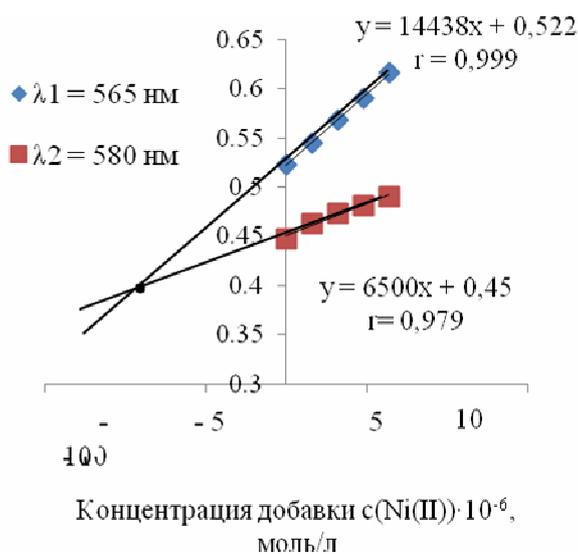
**Таблица 2** Концентрации катионов Co (II) и Ni (II) в комплексах с ПАН, полученных для расчета методом HPSAM\* (P=0,95; n=3)

1-я серия	C <sub>o</sub>	C <sub>o</sub> +C <sub>0,4</sub>	C <sub>o</sub> +C <sub>0,8</sub>	C <sub>o</sub> +C <sub>1,2</sub>	C <sub>o</sub> +C <sub>1,6</sub>
X, 10 <sup>-5</sup>	1.00±0.02	1.16±0.02	1.32±0.03	1.48±0.03	1.64±0.03
Y, 10 <sup>-5</sup>	1.60±0.03				
2-я серия	C <sub>o</sub>	C <sub>o</sub> +C <sub>0,4</sub>	C <sub>o</sub> +C <sub>0,8</sub>	C <sub>o</sub> +C <sub>1,2</sub>	C <sub>o</sub> +C <sub>1,6</sub>
Y, 10 <sup>-5</sup>	1.00±0.02	1.16±0.02	1.32±0.03	1.48±0.03	1.64±0.03
X, 10 <sup>-5</sup>	1.60±0.03				

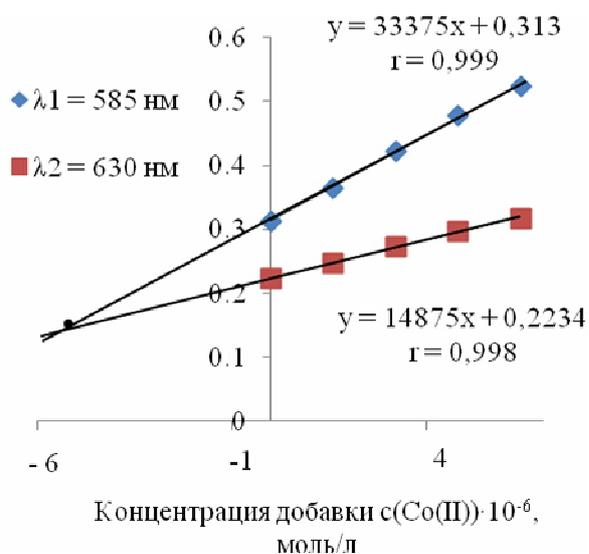
\* 1-я серия: c(Ni(II))=const, Ni(II) – Y  
2-я серия: c(Co(II))=const, Co(II) – Y

В рамках метода HPSAM для определения катионов требуется определить светопоглощение лишь при двух определенных длинах волн. При этих выбранных длинах волн сигнал анализа должен находиться в линейной зависимости от концентрации, тогда как сигналы мешающего компонента должны оставаться постоянными даже в том случае, если концентрация анализа меняется [16]. Обязательным условием является равенство аналитического сигнала смеси комплексов сумме сигналов индивидуальных комплексов каждого из ионов металлов.

По полученным данным светопоглощения в зависимости от соотношения концентраций компонентов из таблицы 2 построили графики, которые представлены на рисунках 5, 6.



**Рисунок 5.** График зависимости аналитического сигнала смеси комплексов от концентрации добавки никеля



**Рисунок 6.** График зависимости аналитического сигнала смеси комплексов от концентрации добавки кобальта

**Таблица 3** Результаты расчета искомых концентраций компонентов в смеси в рамках метода HPSAM (P=0,95; n=3)

	введено	найдено	S <sub>г</sub> , %	введено	найдено	S <sub>г</sub> , %
c(Co), 10 <sup>-5</sup> , моль/л	1.00	1.08	8.0	1.60	–	–
c(Ni), 10 <sup>-5</sup> , моль/л	1.60	–	–	1.00	0.91	9.0

Путем проектирования точки пересечения прямых (H-point) на ось абсцисс получили значение концентрации искомого компонента в смеси. При этом, в соответствии с методом HPSAM, полученное значение концентрации отрицательно, необходимо взять модуль этого числа. Проектированием точки пересечения прямых на ось ординат получают значение светопоглощения, пропорциональное концентрации примеси. При помощи градуировочной зависимости (рисун-

ки 2, 3) можно оценить величину концентрации примеси. Результаты расчетов искомых концентраций компонентов в смеси по методу HPSAM представлены в таблице. 3.

### Выводы

Рассчитаны концентрации кобальта и никеля в комплексах с ПАН в водно-мицеллярной среде при совместном присутствии методом HPSAM, результаты сравнены с методом ЛМНК. Результаты показали, что метод HPSAM дает сравнительно меньшую погрешность, по сравнению с ЛМНК. Существенным преимуществом метода HPSAM является то, что он требует небольшого числа растворов в серии экспериментов и измерений при двух длинах волн (для одного элемента), а не весь спектр.

### Литература

1. Давыдова С.Л. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века: Учеб. пособие / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов – М.: Изд-во РУДН, 2002. – 140 с.: ил.
2. Авцын А.П. Микро-элементозы человека: этиология, классификация, органопатология / А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова / АМН СССР. – М.: Медицина, 1991. – 496с.: ил.
3. Afkhamiand A. H-point standard addition method for simultaneous spectrophotometric determination of Co(II) and Ni(II) by 1-(2-pyridylazo)2-naphthol in micellar media / A. Afkhamiand, M. Bahram // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 60, N 1-2. – P. 181-186.
4. Afkhami A. Comparison of partial least squares regression and H-point standard addition method for simultaneous spectrophotometric determination of zinc, cobalt, nickel by 1-(2-pyridylazo)2-naphthol in micellar media / A. Afkhami, M. Bahram, A. R. Zarei // *Microchimica Acta*. – 2004. – N 148. – P. 317-326.
5. Simultaneous determination of cobalt and iron using first-derivative spectrophotometric and H-point standard addition methods in micellar media / H. R. Pouretedal, P. Sononi, M. H. Keshavarz, A. Semnani // *Chemistry*. – 2009. – Vol. 18, N 3. – P. 22-35.
6. Eskandari H. H-Point Standard Addition Method for Simultaneous Determination of Palladium and Cobalt / H. Eskandari, G. B. Dehaghi // *Microchim. Acta*. – 2004. – Vol. 146. – P. 265–270.
7. Kaur P.P. H-Point Standard Addition Method for Simultaneous Determination of Mn and Zn / P.P. Kaur, U. Gupta // *Microchim. Acta*. – 2009. – Vol. 6, N 1. – P. 106-112.
8. Kaur P.P. Determination of Nickel and Manganese by Kinetic H-Point Standard Addition Method / P. P. Kaur, U. Gupta // *G.U. Journal of Science*. – 2009. – Vol. 22, N 3. – P. 157-167.
9. Eskandari H. H-point standard addition method—First derivative spectrophotometry for simultaneous determination of palladium and cobalt / H. Eskandari // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2006. – Vol. 63, N 2. – P. 391-397.
10. Simultaneous determination of Fe (II) and Fe (III) by kinetic spectrophotometric H-point standard addition method / J. Zolgharnein, H. Abdollahi, D. Jaefarifa, G.H. Azimi // *Talanta*. – 2002. – Vol. 57. – P. 1067–1073.
11. Hasani M. H-point standard addition method for simultaneous determination of Fe(II), Co(II) and Cu(II) in micellar media with simultaneous addition of three analytes / M. Hasani, L. Yaghoubi, H. Abdollahi // *Talanta*. – 2006. – Vol. 68, N 5. – P. 1528-1535.
12. Simultaneous spectrophotometric determination of iron and vanadium by H-point standard addition method and partial least squares regression in micellar medium / H. Abdollahi, J. Zolgharnein, G. H. Azimi, D. Jafarifar // *Talanta*. – 2003. – Vol. 59, N 6. – P. 1141-1151.
13. Анализ металлов: справочник / А. И. Лазарев, И. П. Харламов. – М.: Металлургия, 1987. – 320 с.
14. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – 5-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1971. – 454 с.

16. Al-Sabha T. N. H-point standard addition method (HPSAM) in simultaneous spectrophotometric determination of binary mixtures: an overview / T. N. Al-Sabha, A. A. Bunaciu, H. Y. Aboul-Enein // Applied spectroscopic reviews. – 2011. – N 46. – P. 607-623.

### References

1. Davy'dova S.L. Tyajely'e metally' kak supertoksikanty' XXI veka: Ucheb. posobie / S.L. Davy'dova, V.I. Tagasov - M.: Izd-vo RUDN, 2002. - 140 s.: il.
2. Avcy'n A.P. Mikro-e'lementozy' cheloveka: e'tiologiya, klassifikaciya, organopatologiya /A.P. Avcy'n, A.A. Javoronkov, M.A. Rish, L.S. Strochkova / AMN SSSR. - M.: Medicina, 1991. - 496s.: il.
3. Afkhamiand A. H-point standard addition method for simultaneous spectrophotometric determination of Co(II) and Ni(II) by 1-(2-pyridylazo)2-naphthol in micellar media / A. Afkhamiand, M. Bahram // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2004. - Vol. 60, N 1-2 - P. 181-186.
4. Afkhami A. Comparison of partial least squares regression and H-point standard addition method for simultaneous spectrophotometric determination of zinc, cobalt, nickel by 1-(2-pyridylazo)2-naphthol in micellar media / A. Afkhami, M. Bahram, A. R. Zarei // Microchimica Acta. - 2004. - N 148. - P. 317-326.
5. Simultaneous determination of cobalt and iron using first-derivative spectrophotometric and H-point standard addition methods in micellar media / H. R. Pouretedal, P. Sononi, M. H. Keshavarz, A. Semnani // Chemistry. - 2009. - Vol. 18, N 3. - P. 22-35.
6. Eskandari H. H-Point Standard Addition Method for Simultaneous Determination of Palladium and Cobalt / H. Eskandari, G. B. Dehaghi // Microchim. Acta. - 2004. - Vol. 146. - P. 265-270.
7. Kaur P.P. H-Point Standard Addition Method for Simultaneous Determination of Mn and Zn / P.P. Kaur, U. Gupta // Microchim. Acta. - 2009. - Vol. 6, N 1. - P. 106-112.
8. Kaur P.P. Determination of Nickel and Manganese by Kinetic H-Point Standard Addition Method / P. P. Kaur, U. Gupta // G.U. Journal of Science. - 2009. - Vol. 22, N 3. - P. 157-167.
9. Eskandari H. H-point standard addition method-First derivative spectrophotometry for simultaneous determination of palladium and cobalt / H. Eskandari // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy - 2006. - Vol. 63, N 2 - P. 391-397.
10. Simultaneous determination of Fe (II) and Fe (III) by kinetic spectrophotometric H-point standard addition method / J. Zolgharnein, H. Abdollahi, D. Jaefarifa, G.H. Azimi // Talanta. - 2002. - Vol. 57. - P. 1067-1073.
11. Hasani M. H-point standard addition method for simultaneous determination of Fe(II), Co(II) and Cu(II) in micellar media with simultaneous addition of three analytes / M. Hasani, L. Yaghoubi, H. Abdollahi // Talanta - 2006. - Vol. 68, N 5 - P. 1528-1535.
12. Simultaneous spectrophotometric determination of iron and vanadium by H-point standard addition method and partial least squares regression in micellar medium / H. Abdollahi, J. Zolgharnein, G. H. Azimi, D. Jafarifar // Talanta - 2003. - Vol. 59, N 6 - P. 1141-1151.
13. Analiz metallov: spravochnik / A. I. Lazarev, I. P. Harlamov. - M. : Metallurgiya, 1987. - 320 s.
14. Bulatov M.I., Kalinin I.P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analita. - 5-e uzd., pererab. - L.: Himiya, 1986. - 432 s.
15. Lur'e YU.YU. Spravochnik po analiticheskoy himii. - 4-e izd. pererab. i dop. - M,: Himiya, 1971. - 454 s.
16. Al-Sabha T. N. H-point standard addition method (HPSAM) in simultaneous spectrophotometric determination of binary mixtures: an overview / T. N. Al-Sabha, A. A. Bunaciu, H. Y. Aboul-Enein // Applied spectroscopic reviews. - 2011. - N 46. - P. 607-623.

*Поступила в редакцию 11 сентября 2014 г.*

Н.О.Леонова, О.И. Юрченко, А.С. Батрак. Спектрофотометричне визначення концентрацій Со (II) і Ni (II) в комплексах з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом у водно-міцелярному середовищі.

Розраховані концентрації кобальту (II) і нікелю (II) в комплексах з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом в водно-міцелярному середовищі, що містить натрію додецил-біс(оксіетилен)сульфат з масовою часткою  $\omega=2\%$ . Представлено застосування розрахункових методів, таких як метод стандартних добавок ("H-point standard addition method", HPSAM) і лінійний метод найменших квадратів (ЛМНК) при спільному визначенні катіонів. HPSAM дозволяє перевести випадкову похибку, викликану присутністю заважаючого компонента, в розряд систематичної, яка може бути оцінена і мінімізована.

**Ключові слова:** Кобальт, Нікель, 1-(2-піридилазо)-2-нафтол, водно-міцелярне середовище, метод стандартних добавок, лінійний метод найменших квадратів, спектрофотометрія.

N. A. Leonova, O.I. Yurchenko, A.S. Batrak. Spectrophotometric determination of concentrations of Co (II) and Ni (II) in complex with 1- (2-pyridylazo) -2-naphthol in aqueous micellar medium.

The concentration of cobalt (II) and nickel (II) complexes with a 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in aqueous micellar medium containing sodium dodecyl bis(oxietylene)sulphate with a mass fraction  $\omega = 2\%$ . was calculated. Presented by applying computational methods such as the method of standard additions ("H-point standard addition method", HPSAM) and linear least squares method (LLSM) for simultaneous determination of cations. HPSAM allows to convert random error caused by the presence of interfering components, systematic discharge that can be assessed and was minimized.

**Key words:** cobalt, nickel, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, water-micellar media, standard addition method, linear least squares method, spectrophotometry.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).

## НАУКОВО-ДОСЛІДНОМУ ІНСТИТУТУ ХІМІЇ – 85 РОКІВ

Історія НДІ хімії бере початок з 1929 року, коли внаслідок реформування науково-дослідних кафедр хімічного профілю Харківського інституту народної освіти було прийнято рішення про утворення окремого інституту. З 1933 року НДІ хімії функціонує в складі Харківського університету і є найстарішим з числа його науково-дослідних інститутів.

За час існування Науково-дослідного інституту хімії зроблено чимало, а досягнені успіхи визнані в Україні та за її межами. Зараз інститут складається з 4-х відділів – фізичної хімії та електрохімії розчинів, фізико-органічної хімії, радіохімії та радіоекології, теоретичної хімії. Наукові школи розвиваються, зокрема, в таких напрямках: процеси іонізації та електрокристалізації металів і сплавів у водних і водно-органічних розчинах електролітів; асоціація різних класів барвників у водних та змішаних розчинах, що супроводжуються суттєвою зміною спектрально-люмінесцентних властивостей; молекулярні системи з фотопереносом протона та фотоніка органічних люмінофорів і біологічно орієнтованих сполук; розвиток методу радіоактивних індикаторів для розв'язання задач хімії, радіобіології та радіоекології; прогнозування фізико-хімічних характеристик наноматеріалів типу нанопровідників, наноімпровідників та інших компонентів електронних приладів молекулярних розмірів.

Тільки за останні 5 років видано 9 наукових монографій, 47 навчальних посібників і навчально-методичних праць (12 – з грифом Міністерства освіти і науки України), опубліковано 260 статей в наукових журналах (134 – у міжнародних), 215 тез доповідей (155 міжнародного рівня), одержано 27 патентів на винаходи.

В інституті працює 6 докторів та більше 20 кандидатів наук. У тематиці науково-дослідних робіт поєднуються фундаментальні та прикладні напрямки. НДІ хімії активно діє в галузі науково-технічного співробітництва, в тому числі з міжнародними організаціями. Серед них можна назвати Інститут загальної і неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України (м. Київ), Київський національний університет імені Т.Г. Шевченка, Інститут монокристалів НАН України (м. Харків), наукові центри Польщі, Туреччини, Німеччини, Франції.

Фахівці НДІ хімії здійснюють проведення практичних та лабораторних занять, керівництво курсовими та дипломними роботами, а лабораторії інституту традиційно є базою для професійної підготовки студентів хімічного факультета.

НДІ хімії дбає про майбутнє. В інституті реалізується Програма розвитку НДІ хімії, яка зосереджується на концентрації зусиль у формуванні нових фундаментальних і прикладних досліджень сучасного рівня. При цьому особлива увага приділяється узагальненню найбільш вагомих результатів у вигляді монографій, дисертацій, оглядових статей; розвитку різних форм співробітництва на договірній фінансовій основі; активізації форм винахідницької діяльності; доведенню інноваційних розробок до рівня інвестування.

Основною рисою сьогодення НДІ хімії є раціональне поєднання наукової й навчальної форм діяльності з метою зміцнення освітнього потенціалу Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна і функціонування інституту як провідного наукового центру вузівського профілю.

О милых спутниках, которые наш свет  
Своим сопутствием для нас животворили,  
Не говори с тоской: их нет;  
Но с благодарностью: были.  
В.А. Жуковский

### **ВАСИЛЬ СТЕПАНОВИЧ ЧЕРНИЙ ДО 100-РІЧЧЯ ІЗ ДНЯ НАРОДЖЕННЯ**



Василь Степанович народився 3 листопада 1914 року в с. Одноробівка Золочівського району. Його батько загинув на фронті у 1914 році на початку першої світової війни. У неповні 12 років він залишився круглим сиротою. З 1926 р. Василь проживав у родині дяді, а у 1932 році вступив до навчання в Одноробівський сільськогосподарський технікум.

По закінченні двох курсів технікуму вступив на перший курс хімічного факультету Харківського Державного університету. Щасливі студентські роки, хоча і голодні, але ж молоді, завзяті. У 1939 р. в числі групи випускників був направлений на роботу в м. Єреван в Єреванський комбінат СК «Совпрен» інженером-хіміком.

А вже 23 червня 1941 р. він був призваний до лав Червоної армії і призначений на посаду командира вогневого взводу. Його бойовий шлях можна прослідкувати по нагородах: тяжкі бої в Ставропольському краї, під Таганрогом, Жмеринкою, Станіславом, Ужгородом, в Карпатах, на озері Балатон в Угорщині. Перемогу зустрів Василь Степанович у Будапешті. Він був сміливим воїном, нагороди — ордени Червоної Зірки, Вітчизняної війни, медалі — красномовно підтверджують це. Почав війну молодшим лейтенантом, закінчив — майором, начальником відділу дивізії... Війна, хоча й закінчилася, ще не відпускала його від себе аж до 1947 року. До улюбленої роботи, до університету повернувся через два роки по війні.

Це були роки активного впровадження мирного атому в різні сфери наукової та господарської діяльності. З ініціативи та під керівництвом М. А. Измайлова організував першу в навчальних закладах країни лабораторію ізотопів, в якій проводився практикум з хімії ізотопів, проводилась навчальна і наукова робота з застосуванням ізотопів. З 1951 р. він став викладачем кафедри колоїдної (потім фізичної) хімії. У 1961 році захистив кандидатську дисертацію «Залежність розчинності від фізичних властивостей розчинника. Дослідження розчинності солей в неводних розчинах із застосуванням радіоактивних ізотопів». Він надрукував понад 20 наукових статей у провідних академічних журналах.

У 1966 р. Василь Степанович був обраний деканом хімічного факультету.. Весь свій організаторський талент, який допоміг йому в організації лабораторії ізотопів, він використав і на цьому посту. Студентів факультету він знав кожного по імені, постійно турбувався про них. Інтереси колективу викладачів та співробітників він відстоював на всіх рівнях університетської влади. Його любили і поважали не тільки на факультеті, а і в університеті за його відкритість, витриманість, прямоту, чітку лінію в керівництві факультетом. Він багато зробив для подальшого розвитку факультету.

Василь Степанович був добрим сем'янином, виховав двох синів і одну дочку. Один з його синів, Анатолій Васильович, був понад 10 років заступником декана нашого хімічного факультету

Не стало Василя Степановича 27 вересня 1970 р. За своє коротке життя – 56 років, з яких 30 років були пов'язані з нашим університетом, він успів зробити багато добра і людям, і факультету. Тому пам'ять про нього буде жити ще довгі роки. Його ученики, колеги (на жаль, малочислені) пам'ятають його з пошаною.

А.П. Красноперова  
В.Д. Орлов

### **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>.

Наукове видання

Вісник  
Харківського національного університету  
імені В. Н. Каразіна  
№ 1136  
Серія «Хімія»  
Вип. 24 (47)  
Збірник наукових праць  
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:

А. Б. Захаров

Підписано до друку «28» жовтня 2014. Формат 60x84/8.  
Ум.-друк. арк. 22,7, Обл.-вид. арк. 19,5.  
Тираж 120 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