

ISSN 2220-637X

**Вісник**  
**Харківського**  
**Національного**  
**Університету**

№ 1085  
СЕРІЯ «ХІМІЯ»  
Вип. 22 (45)

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085.  
Chemical series. Issue 22 (45).

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

Харків 2013

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 № 11 від 25 листопада 2013 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., доц., 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. Мchedлов-Петросян	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
А. Ю. Назаренко	PhD, Prof., Buffalo State College, USA
В. Д. Орлов	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
О. В. Преждо	PhD, Prof., University of Rochester, USA
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: 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, 2013

## СОДЕРЖАНИЕ

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- 9 Индуцирование радикалоидных структур экстремальными полями. Применение простых неэмпирических и полуэмпирических моделей. **А. В. Лузанов**
- 18 Энергетический спектр и термодинамика одномерных спиновых моделей ферромагнетиков на основе комплексов переходных металлов. **В. В. Токарев, В. О. Черановский**
- 25 Микроструктура и динамика ионной сольватации однозарядных ионов в пропиленкарбонате. **Т. В. Черножук, О. Н. Калугин, Я. В. Колесник**

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

- 39 Этилирование 6-ацетил-5-метил-7-фенил-4,7 дигидро[1,2,4]триазоло[1,5 а]пиримидина. **М. А. Колосов, О. Г. Кулык, Л. В. Чепелева, В. Д. Орлов**
- 45 Синтез похідних піримідин-2,4,6-триону та 2-тіоксопіримідин-4,6-діону з імідазолідиновим фрагментом. **Н. М. Колос, Д. І. Нікішин, Н. В. Чечіна, Л. Л. Замігайло**
- 53 Антиоксидантная активность пиридилгидразонов ароматических альдегидов. **В. В. Виноградов, А. Н. Николаевский, Е. И. Хижан**
- 60 Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами X. 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропеноны и 1-фенил-3-(R-2-гидроксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолины. **А. П. Шкумат, С. А. Власенко**

### ФИЗИКО-ХИМИЯ ИСТИННЫХ И ОРГАНИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ

- 67 Determination of interfacial electrostatic potentials of surfactant micelles using acid-base indicators: results and limitations. **N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. N. Kamneva, A. Yu. Kharchenko, N. A. Vodolazkaya, V. I. Alekseeva**
- 78 Протолитические равновесия и спектральные характеристики флуоресцеинизотиоцианата в различных жидких средах. **Н. А. Водолазкая**
- 86 Межчастичные взаимодействия в смесях [BmIm][PF<sub>6</sub>] с γ-бутиролактоном. **В. А. Коверга, Б. А. Мареха, О. Н. Калугин, А. Идриси**
- 99 Кислотно-основные равновесия сульфоталеиновых индикаторов в мицеллярных растворах катионного димерного ПАВ. **Е. В. Пушкаревская, С. В. Шеховцов, Н. А. Водолазкая**

- 106 Некоторые подходы к обработке спектрофотометрических данных. Расчет ступенчатых констант ионизации трех- и четырехосновных флуоресцеиновых красителей.  
**Т. А. Чейпеш**
- 113 Влияние кислотности хлоридного расплава на кинетику процесса карбохлорирования.  
**В. Л. Чергинец, В. А. Науменко, Т. В. Пономаренко, Т. П. Реброва**
- 119 Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (1) влияние неионогенных и анионных ПАВ. **Е. В. Рощина, С. В. Ельцов**
- 127 Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (2) влияние катионного и цвтерионного ПАВ. **А. Н. Лагута, С. В. Ельцов**
- 136 Электрическая проводимость и сольватация [BMIM][TfO] в пропиленкарбонате.  
**А. В. Рябчунова, Е. О. Гаврюкова, Е. В. Лукинова, О. Н. Калугин**
- 142 Объемные свойства двухкомпонентной системы N-метилпирролидон–этанол.  
**А. П. Красноперова, Г. Д. Юхно, А. Н. Ляпунов, Е. П. Безуглая**
- 150 Уточнение значений предельных молярных электропроводностей слабых кислот и оснований. **В. В. Стецик**
- 156 Ближняя гидратация ионов в предельно разбавленных водных растворах галогеноводородов: влияние температуры и давления. **В. И. Булавин, И. Н. Вьюнник, А. Е. Сависько**

---

ФИЗИКО–ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

---

- 167 Вплив природи темплату на структурні, морфологічні та сорбційні властивості ормосилів з іммобілізованими аміногрупами. **О. С. Ткаченко, І. В. Христенко, А. А. Міхралієва, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холін**
- 179 Формирование покрытий гидроксипатита на Ti6Al4V субстратах из водных растворов различного ионного состава. **А. А. Яновская, В. Н. Кузнецов, А. С. Станиславов, С. Н. Данильченко, Л. Ф. Суходуб**
- 187 The structure, morphology and electrical properties of Ni<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O films, prepared by sol-gel method. **О. S. Bezkrivnyi, N. V. Babayevskaya, P. V. Mateychenko, O. M. Vovk, Yu. N. Savvin, O. K. Kapustnyk**
- 194 Дослідження структури та кінетики набрякання хітозанових плівок. **Т. В. Солодовнік, Ю. М. Куриленко, О. В. Єгорова**

---

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

---

- 201 Кинетика и механизм катодного осаждения меди из нитратных электролитов.  
**А. А. Правда, Т. С. Лукашук, В. И. Ларин, А. П. Радченкова**

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

- 210 Раздельное сорбционно-спектрокопическое определение Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) в их смеси с использованием реагентной индикаторной бумаги. ***Е. А. Решетняк, В. Н. Шевченко, И. О. Пастушкина, П. М. Загrevский, Я. А. Бондаренко, И. В. Власова, В. М. Островская***
- 220 Сонолюминесцентная спектроскопия в автоматизированной системе эффективной и безопасной работы вакуум-выпарных аппаратов. ***О. И. Юрченко, Л. В. Бакланова, А. Н. Бакланов, М. А. Добриян***
- 225 Ультразвук в отриманні фторованої кухонної солі. ***О. І. Юрченко, Л. В. Бакланова, О. М. Бакланов, М. О. Добріян***
- 231 Исследование качества фармацевтических препаратов с использованием потенциометрического титратора. ***О. И. Юрченко, М. А. Хасанова, М. А. Добриян, Т. В. Черножук***

## CONTENTS

---

### THEORETICAL CHEMISTRY

---

- 9 Inducing radicaloid structures by extremal fields. Using simple nonempirical and semiempirical approaches. **A. V. Luzanov**
- 18 The energy spectrum and thermodynamics of one dimensional spin models for ferrimagnets on the base of transition metal complexes. **V. V. Tokarev, V. O. Cheranovskii**
- 25 Microstructure and dynamics of single charged ions in propylene carbonate. **T. V. Chernozhuk, O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik**
- 

### ORGANIC CHEMISTRY AND SPECTROSCOPY

---

- 39 Ethylation of 5-acetyl-5-methyl-7-phenyl-4,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine. **M. A. Kolosov, O. G. Kulyk, L. V. Chepeleva, V. D. Orlov**
- 45 Synthesis of pyrimidine-2,4,6-trion and 2-thioxo-pyrimidin-4,6-dione with imidazolidine fragment. **N. N. Kolos, D. I. Nikishin, N. V. Chechina, L. L. Zamigaylo**
- 53 Nikolaevskiy. **Y. O. Posokhov**
- 60 The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. X. 1-(R-2-hydroxyphenyl)-3-(4-dimethylaminophenyl)-propenones and 1-phenyl-3-(R-2-hydroxyphenyl)-5-(4-dimethylaminophenyl)-2-pyrozolines. **A. P. Shkumat, S. A. Vlasenko**
- 

### PHYSICAL CHEMISTRY OF TRUE AND ORGANIZED SOLUTIONS

---

- 67 Determination of interfacial electrostatic potentials of surfactant micelles using acid-base indicators: results and limitations. **N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. N. Kamneva, A. Yu. Kharchenko, N. A. Vodolazkaya, V. I. Alekseeva**
- 78 Protolytic equilibria and spectral characteristics of fluorescein isothiocyanate in different liquid media. **N. A. Vodolazkaya**
- 86 Interparticle interactions in mixtures of [BmIm][PF<sub>6</sub>] with  $\gamma$ -butyrolactone. **V. A. Koverga, B. A. Marekha, O. N. Kalugin, A. Idrissi**
- 99 Acid-base equilibria of sulfonephthalein indicators in micellar solutions of cationic dimeric surfactant. **E. V. Pushkarevskaya, S. V. Shekhovtsov, N. A. Vodolazkaya**
- 106 Some approaches to spectrophotometric data processing. Calculation of ionization constants of tribasic and tetrabasic fluorescein dyes. **T. A. Cheipesh**
- 113 Effect of chloride melt acidity on kinetics of the carbochlorination process. **V. L. Cherginets, V. A. Naumenko, T. V. Ponomarenko, T. P. Rebrova**

- 119 Micellar effects in the kinetics of reaction between phenolphthalein and hydroxide ion. (1) The effect of nonionic and anionic surfactants. **K. V. Roshchina, S. V. Eltsov**
- 127 Micellar effects in the kinetics of reaction between phenolphthalein and hydroxide ion. (2) The effect of cationic and zwitterionic surfactants. **A. N. Laguta, S. V. Eltsov**
- 136 Electrical conductance and solvation of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethane sulfonate in propylene carbonate. **A. V. Riabchunova, Ie. O. Gavriukova, O. V. Lukinova, O. N. Kalugin**
- 142 The volume properties of the two-component system n-methylpyrrolidone – ethanol. **A. P. Krasnoporova, G. D. Yukhno, A. N. Lyapunov, E. P. Bezuglaya**
- 150 The refinement of limiting molar conductivities of weak acids and bases. **V. V. Stetsyk**
- 156 Near hydration of ions in infinitely dilute solutions of hydrogen halogens: influence of temperature and pressure. **V. I. Bulavin, I. N. Vyunnik, A. E. Savysko**
- 

#### PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

---

- 167 The influence of surfactant nature on the structural, morphological and sorption properties of ormosils with immobilized aminogroups. **O. S. Tkachenko, I. V. Khristenko, A. A. Mikhralieva, A. V. Panteleimonov, Yu. V. Kholin**
- 179 Hydroxyapatite coatings formation on Ti6Al4V substrates from aqueous solutions with various ionic composition. **A. A. Yanovska, V. N. Kuznetsov, A. S. Stanislavov, S. N. Danilchenko, L. F. Sukhodub**
- 187 The structure, morphology and electrical properties of  $Ni_{1-x}Li_xO$  films, prepared by sol-gel method. **O. S. Bezkrivnyi, N. V. Babayevskaya, P. V. Mateychenko, O. M. Vovk, Yu. N. Savvin, O. K. Kapustnyk**
- 194 Investigation of the structure and kinetics of swelling chitosan films. **T. V. Solodovnik, Y. N. Kurylenko, O. V. Egorova**
- 

#### ELECTROCHEMISTRY

---

- 201 Kinetics and mechanism of cathode copper precipitation from nitrate electrolyte solutions. **A. A. Pravda, T. S. Lukashchuk, V. I. Larin, A. P. Radchenkova**
- 

#### CHEMICAL ANALYSIS

---

- 210 Separate sorption-spectroscopic determination of Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) in their mixture using the reagent indicator paper. **E. A. Reshetnyak, V. M. Shevchenko, I. O. Pastushkina, P. M. Zagrzewski, Ya. A. Bondarenko, I. V. Vlasova, V. M. Ostrovskaya**

- 220 Sonoluminescent spectroscopy in the automated system of efficient and safe work of vacuum-evaporating apparatus. ***O. I. Yurchenko, L. V. Baklanova, O. M. Baklanov, M. O. Dobriyan***
- 225 Ultrasound at producing of fluoridized kitchen salt. ***O. I. Yurchenko, L. V. Baklanova, A. N. Baklanov, M. A. Dobriyan***
- 231 Study of the quality of pharmaceutical products using potentiometric titrator. ***O. I. Yurchenko, M. A. Khasanova, M. A. Dobriyan, T. V. Chernozhuk***

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 519.19

### ИНДУЦИРОВАНИЕ РАДИКАЛОИДНЫХ СТРУКТУР ЭКСТРЕМАЛЬНЫМИ ПОЛЯМИ. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

А. В. Лузанов

Изучено воздействие сильного электростатического поля на электронную структуру малых молекул и больших  $\pi$ -сопряженных систем. Используются модели полного и ограниченного конфигурационного взаимодействия, а также расширенный по спине метод Хартри-Фока. Радикалоидный характер молекул описан с помощью частично-дырочного индекса  $N_{\text{eff}}$  из статьи автора и сотр. [J. Chem. Phys. **124**, 224109 (2006)] в согласии с подходом Хэд-Гордона в Chem. Phys. Lett. **380**, 488 (2003).

Показано, что в полях порядка 0.1 ат. ед. возможно появление бирадикальных структур в таких небольших системах, как BeO и Li<sub>4</sub>. На порядок меньшие напряженности электричостатического поля (0.01 ат. ед.) требуются для индуцирования аналогичных радикалоидных состояний в достаточно больших  $\pi$ -оболочках, например, в гексафенилене. Обсуждаются некоторые спорные моменты принятого подхода, в частности, неучет релаксации молекулярной геометрии в поле.

**Ключевые слова:** нелинейные эффекты поля, полное и ограниченное конфигурационное взаимодействие, расширенный метод Хартри-Фока, индекс электронного распаривания, радикалоидные состояния;  $\pi$ -схема.

#### Введение

Влияние мощных внешних полей на электронную структуру молекул становится одной из ведущих тем в современной теории (см. обзоры [1-3], а также ссылки в [4,5]). В частности, в статье [5] в рамках полуэмпирической  $\pi$ -схемы было изучено воздействие сильного электрического поля на  $\pi$ -электронные системы сопряженных молекул. Было найдено, что для реально достижимых значений статического поля  $\pi$ -оболочки могут приобретать вполне отчетливый бирадикалоидный характер. В соответствующей «бидикальной» области электрического поля дипольная поляризуемость как сильно нелинейная функция напряженности поля также проявляет свой нетривиальный характер с аномальными всплесками и резкими падениями величины поляризуемости. Эти результаты были получены в классическом приближении Паризера-Парра-Попла (ППП) с полным учетом  $\pi$ -электронной корреляции. Для подкрепления основных выводов в статье [5] привлекалась также квази-неэмпирическая  $\pi$ -модель Фаулера [6]. В рамках этого подхода основные выводы, следующие из модели ППП, в целом подтвердились.

Основная цель настоящей работы – выяснить, насколько общим является обнаруженный в [5] эффект полевого индуцирования бирадикалоидных структур и в какой мере эффекты электронного распаривания сохраняются в более строгих моделях теории. В данной статье на неэмпирическом уровне теории изучаются только малые молекулы (в основном двухатомные) в минимальном базисе STO-3G. В такой схеме относительно легко проводится изучение небольших систем с полным включением конфигурационного взаимодействия (FCI). Как будет видно из дальнейшего, максимально полный учет электронной корреляции – важное обстоятельство в описании радикального характера синглетных молекул в сильном электростатическом поле. Слово «простой» в названии статьи отражает уровень сложности вычислений в отношении выбранного базиса, но не в отношении уровня сложности самих электронных моделей. В работе используется, в частности, последовательная квазиодноэлектронная модель Левдина – вариационное приближение спин-поляризационных орбиталей, чаще называемое расширенным методом Хартри-Фока (или EHF в стандартных обозначениях). Это приближение (детально разработано в ряде работ [7-9]) редко привлекается в неэмпирических реализациях из-за отсутствия в методе размерной согласованности. Однако сам подход вполне физичен для задач с квазивырождением, которые как раз и возникают при электронном распаривании в сильном поле.

Метод ЕНФ достаточно эффективен и для  $\pi$ -систем среднего размера, которые мы также будем изучать.

### Количественные меры бирадикалоидности

Для количественного описания бирадикалоидности в квантовой химии предложено множество схем (современная литература дана, например, в [4,5]). Здесь мы кратко рассмотрим один подход, наиболее приспособленный для наших целей. Он был предложен сравнительно недавно Хед-Гордоном в [10], и его связь с альтернативными схемами будет обсуждена ниже. Судя по конкретным численным результатам, индекс Хед-Гордона (обозначим его через  $N_{\text{eff}}^{\text{H-G}}$ ), ближе всего отвечает количественной мере радикальности (см. примеры в [10]). Например, для типично бирадикальных синглетных состояний индекс  $N_{\text{eff}}^{\text{H-G}}$  мало отклоняется от значения 2. В общем случае  $N_{\text{eff}}^{\text{H-G}}$  дает некое эффективное число распаренных электронов в молекуле.

Формальное определение для  $N_{\text{eff}}^{\text{H-G}}$  таково. Пусть  $\{\lambda_k\}$  - упорядоченный (по убыванию) набор натуральных чисел заполнения, отождествляемых с собственными числами бесспиновой (зарядовой) одноэлектронной матрицы плотности  $D_1$ . Тогда вычисляем вспомогательный набор чисел

$$\lambda_k^{\text{H-G}} = \{\min[\lambda_k, 2 - \lambda_k]\}. \quad (1)$$

Их сумма и дает значение индекса  $N_{\text{eff}}^{\text{H-G}}$  для  $N$ -электронного состояния с ненулевым в общем случае спином:

$$N_{\text{eff}}^{\text{H-G}} = \sum_k \lambda_k^{\text{H-G}}. \quad (2)$$

В дальнейшем была рассмотрена родственная задача [11] о многоконфигурационном характере состояния в терминах чисел коллективности, введенных в [12]. Было также замечено, что сама проблематика тесно перекликается с проблемой меры открытости электронной оболочки. Впервые ее поставили Кутзелнигг и Смит в [13]. С другой стороны возможна альтернативная схема [14], апеллирующая к стандартному частично-дырочному формализму. В нем число эффективно распаренных электронов  $N_{\text{eff}}$  отождествляется со средним числом дырок,  $N^h$ , и (виртуальных) частиц  $N^p$ . В силу симметрии  $N^h = N^p$ , так что  $N_{\text{eff}} = 2N^p$ . Для синглетных состояний рабочая формула для  $N_{\text{eff}}$  следует из [14], уравнения (6.6) и (3.12):  $N_{\text{eff}} = 2 \text{Tr} (I - \rho_0) D_1$ , где  $D_1$  определено выше, а  $\rho_0$  - проектор на натуральные орбитали, отвечающие первым  $n = N/2$  наибольшим собственным числам в наборе  $\{\lambda_k\}$ . Это значит, что в частично-дырочном подходе

$$N_{\text{eff}} = 2 \sum_{k>n} \lambda_k. \quad (3)$$

Как видно, суммарная заселенность «вакантных» натуральных орбиталей и есть оценка числа распаренных электронных пар. Стоит отметить, что неким отдаленным предшественником индекса (3) является введенная Коутецким [15] качественная мера бирадикальности, оцениваемая по близости натуральных чисел заполнения к 1.

Эти соображения нетрудно продемонстрировать простым наглядным примером двухэлектронной задачи. Для определенности рассматриваем молекулу водорода в минимальном базисе двух ортогонализированных АО  $\{\chi_1, \chi_2\}$ . Для удобства пользуемся представлением бесспинового волнового оператора [16, 11]. В нем рассматриваемое синглетное состояние описывается

двухрядной симметричной матрицей  $\hat{X}$ , скажем, вида

$$\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} x & y \\ y & x \end{vmatrix}, \quad (4)$$

где  $x$  и  $y$  - вариационные параметры, причем  $y = \sqrt{1-x^2}$  в силу нормировки  $\text{Tr } \hat{X}^2 = 1$ , а  $x$  принимается положительным. При этом  $x$  имеет смысл амплитуды вероятности конфигурации ионного типа  $|\chi_1 \chi_1\rangle$ , а  $y$  - конфигурации ковалентного типа  $|\chi_1 \chi_2\rangle$ . В терминах волнового оператора зарядовая матрица плотности имеет вид

$$D_1 = 2 \hat{X}^2 = \begin{vmatrix} 1 & 2xy \\ 2xy & 1 \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Собственные числа этой матрицы вычисляются элементарно:

$$\lambda_{1,2} = 1 \pm 2x\sqrt{1-x^2}. \quad (6)$$

Отсюда следует

$$N_{\text{eff}} = N_{\text{eff}}^{\text{H-G}} = 2\lambda_2 = 2(1 - 2x\sqrt{1-x^2}). \quad (7)$$

При диссоциации молекулы ионный вклад исчезает, так что  $x \rightarrow 0$ , а следовательно,

$$N_{\text{eff}} \rightarrow 2 \quad (8)$$

в согласии с тем, что в диссоциативном состоянии имеется два распаренных электрона (гомополярная синглетная пара).

Во многих случаях допустимо выделять в молекуле несколько квазиавтономных электронных подсистем, в том числе и двухэлектронных, относящихся к отдельным локализованным электронным парам. Тогда для каждой из них применимы формулы (6), (7) со своими эффективными параметрами  $x$ . В частности, при диссоциации кратной связи получаем полный индекс распаривания  $N_{\text{eff}} \rightarrow 2\nu$ , где  $\nu$  - кратность локализованной связи. В более сложных случаях наблюдаются нетривиальные асимптотические значения индекса  $N_{\text{eff}}$  как результат эффекта квантового запутывания («quantum entanglement») на внутримолекулярном уровне [17].

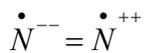
### Малые молекулы

Сначала проанализируем результаты вычислений  $N_{\text{eff}}$  для ряда простых молекул, помещенных в интенсивное электрическое поле. Обычно поле наиболее эффективно действует вдоль длинной оси молекулы, и именно это направление выбрано для всех приводимых здесь расчетов в схеме FCI/STO-3G. В расчетах, выполненных в технике [16], принималась фиксированная геометрия молекулы в поле с экспериментальными длинами связи, взятыми из [18]. Только для кластера  $\text{Li}_4$  использовалась расчетная геометрическая структура, полученная по методу V3LYP/6-311G(d). Большинство вычислений FCI, CISD и EHF проводились на основе специализированной программы, написанной для среды пакета МАТЕМАТИКА 5.2 [19]. Для FCI использовалось приближение замороженного остова, порождаемого внутренними (остовными)  $1s$  орбиталями тяжелых атомов. Во всех случаях однородное электрическое поле было направлено вдоль главной оси симметрии молекулы.

Полученные данные представлены в табл. 1. В ней кроме индекса распаривания  $N_{\text{eff}}$  даны полевые зависимости для компоненты электронного дипольного момента ( $d_{\text{el}}$ ) вдоль выбранной оси (совпадает с направлением поля) и соответствующей диагональной компоненты тензора дипольной поляризуемости ( $\alpha$ ). Всюду используется атомная система единиц. На графиках абсцисса задает величину напряженности статического поля, а ордината – электронное свойство ( $d_{\text{el}}$ ,  $\alpha$  и  $N_{\text{eff}}$ ). Числа на ординате указывают на минимальное и максимальное значение соответствующего свойства.

Из таблицы видно, что в гомоатомной молекуле  $\text{Li}_2$  поле незначительно повышает распаривание (максимум  $N_{\text{eff}}=0.61$  достигается при значении поля 0.032). В молекуле  $\text{C}_2$  при относительно небольших величинах поля распаривание даже уменьшается. В случае молекулы  $\text{N}_2$  при значении поля  $\approx 0.8$  происходит смещение неподеленной пары и разрыв одной валентной

электронной пары. Анализ матрицы плотности для системы  $N_2$  в этой точке показывает, что молекулу  $N_2$  в очень сильном поле можно описать аномальной ионной валентной схемой



. Другой интересный случай представляет гетероатомная молекула  $BeO$ . Для нее локально, в области поля 0.19, наблюдается полное распаривание  $\pi$ -связывающей электронной пары. При этом в зависимости дипольного момента от поля наблюдается сильный изгиб, и соответственно, поляризуемость в той же точке демонстрирует резкий всплеск. Подобные локальные (по значению поля) бирадикалоидные структуры были также зафиксированы в наших  $\pi$ -расчетах [5] сопряженных систем (например, для молекулы нафталина).

**Таблица 1.** Поведение двухатомных молекул в сильном электростатическом поле в схеме FCI/STO-3G.

Свойство	$Li_2$	$BeO$	$C_2$	$N_2$
$d_{el}$				
$\alpha$				
$N_{eff}$				

Кластер  $Li_4$  ромбической структуры дает еще один полезный пример индуцированной бирадикалоидной структуры (табл. 2). В таблице вместе с результатами FCI приводятся данные, полученные в рамках расширенного метода Хартри-Фока EHF. Обратимся сначала к данным FCI. Максимум  $N_{eff}$  приходится на напряженность поля 0.127. Для этой точки  $N_{eff}^{max} = 2.04$ . Ей отвечает следующая качественная картина атомного распределения  $\{D_{\mu}^{eff}\}$  эффективно распаренных электронов:

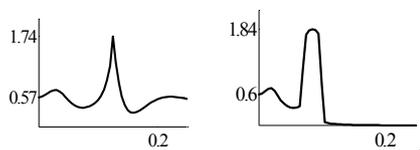


**Таблица 2.** Ромбический кластер  $Li_4$  в сильном электростатическом поле (вдоль длинной диагонали ромба) в методах FCI и EHF.

метод	$d_{el}$	$\alpha$	$N_{eff}$
FCI			
EHF			

Распределение  $\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$  получается суммированием (для каждого атома  $\mu$ ) с весом  $2\lambda_{\kappa}$  всех левдиновских заселенностей «вакантных» натуральных орбиталей. Это дает набор чисел  $\{0.41, 0., 0.35, 1.24\}$ , согласованный с циклической нумерацией, начинающейся с верхнего атома (по часовой стрелке в цикле). Соответствующие остаточные заряды (по Левдину) равны 0.56, 1, 0.62, -2.18. Таким образом, распаренные электроны находятся на атомах 1, 3 и 4, а атом 2 переходит в состояние практически голого катиона  $\text{Li}^+$ . Практически ту же картину дает ЕНФ. Напомним, что поле действует вдоль длинной оси молекулы.

На примере того же кластера  $\text{Li}_4$  кратко обсудим возможности других относительно простых и реалистичных моделей, а также влияние базиса на описание эффектов электрического поля. Для не очень сложных задач, где предполагается распаривание в сильном поле не более, чем одной электронной пары, можно ожидать достаточно разумных результатов от реалистичных моделей парных корреляций – вариационного метода CISD (учет в схеме CI одно и двукратно возбужденных конфигураций) и его «кумулянтного» аналога CCSD, нелинейным образом включающего высшие конфигурации (теория связанных кластеров). Действительно, для  $\text{Li}_4$  метод CISD в той же области поля дает зависимость, близкую к данным FCI. В принципе характер картины не изменяется, если перейти к лучшему базису 6-31G. В итоге для  $N_{\text{eff}}$  мы получаем две зависимости



Первая из них с максимумом при значении поля 0.13 относится к схеме CISD/STO-3G, а вторая с максимумом при значении поля 0.09 – к схеме CISD/6-31G. Мы видим, что лучший базис заметно смягчает требования к силе внешнего поля, индуцирующего бирадикальную структуру в  $\text{Li}_4$ . Имеются, однако, и численные (а возможно, и принципиальные) трудности для осуществления расчетов по методу CISD в области бирадикальности. В этой области поля частичная диагонализация по Ланцошу (итерация в подпространствах Крылова) сходилась плохо. Дипольный момент вблизи  $N_{\text{eff}}^{\text{max}}$  претерпевал нефизичные изломы, и поляризуемость принимала некорректное отрицательное значение. Проблема требует дальнейшего изучения. К этому добавим, что, обратившись к стандартной программе Gaussian, мы бы столкнулись с аналогичными трудностями проведения расчетов CISD с экстремальными значениями поля. О плохой сходимости вычислительных схем в конечном поле говорится и в техническом описании к программе Gamess. В случае схемы CISD имеется также затруднение, связанное с принципиальной неспособностью этого метода описывать полирадикальные состояния, могущие появляться в сложных многоэлектронных системах. Именно такие состояния возможны для больших сопряженных задач, по крайней мере для  $\pi$ -оболочек, которые рассмотрены ниже.

### $\pi$ -Оболочки сопряженных систем

Из-за недоступности метода FCI для больших сопряженных молекул мы применяем ниже схему ЕНФ в приближении Паризера-Парра-Попла. Всюду использовалась стандартная  $\pi$ -параметризация - ненулевой резонансный интеграл  $\pi$ -связи равен -2.4 эВ, а 2-центровые интегралы кулоновского отталкивания оцениваются по формуле Оно со значением 11.13 эВ для одноцентрового интеграла. Схема была предварительно протестирована на малых сопряженных системах. Сравнение  $\pi$ -результатов ЕНФ с аналогичными данными метода FCI, взятыми из [5], демонстрирует вполне приемлемый уровень описания в методе ЕНФ индекса распаривания  $N_{\text{eff}}$  для  $\pi$ -оболочек в поле (в целях экономии места детали не приводятся). Заметим, что для систем с тройной связью (в нашем случае для тритолана) вторая  $\pi$ -подсистема, составленная из  $2p_y$  АО, может в расчет не включаться, так как на практике она вносит изменения в одноэлектронные свойства менее 1% от величины свойства. Однако мы учитывали эффект укорочения длины тройной связи, принимая для нее значение резонансного интеграла -2.7 эВ.

Цель ниже представленных расчетов выяснить влияние размера  $\pi$ -системы на характер левой зависимости  $N_{\text{eff}}$ . Для малых систем, исследованных в [5], их бирадикалоидный характер проявлялся при слишком высоких значениях поля (больше 0.1 ат. ед.). При выборе  $\pi$ -структур естественно было предположить, что в протяженных системах начальная «бидикалоидность» будет достигаться в существенно более слабых полях. Табл. 3 демонстрирует справедливость этих ожиданий на примере четырех систем – гексафенилена, тетракалицена, тритолана и  $C_{66}H_{26}$ . Трициклический тетракалицен известен уже четверть века [20], а молекула  $C_{66}H_{26}$  относительно недавно синтезирована в группе К. Муллена [21] в контексте задачи построения больших ароматических систем. Такие системы изучаются Мулленом и как графеноподобные молекулы [22], тогда как гексафенилен служит элементарной ячейкой для пористого графена [23].

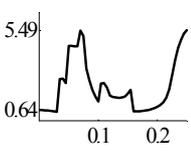
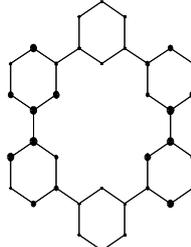
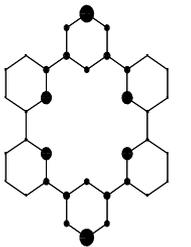
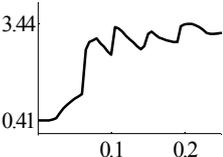
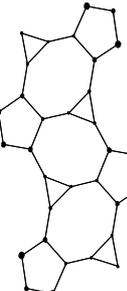
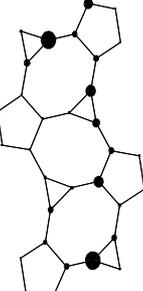
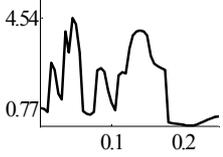
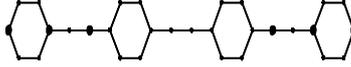
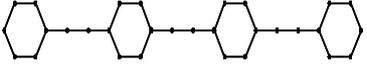
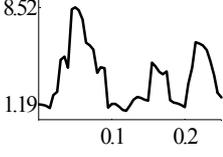
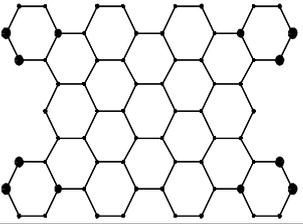
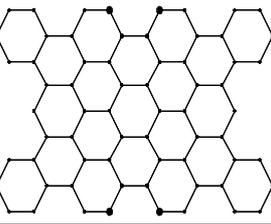
В гексафенилене первому максимуму отвечает  $N_{\text{eff}}^{\text{max}}=2.52$  при значении поля 0.035. Для тритолана как более протяженной системы первый максимум  $N_{\text{eff}}^{\text{max}}=2.67$  наблюдается при поле 0.015. Важно, что значение поля, индуцирующего бидикалоидность, уменьшилось на порядок по сравнению, скажем, с ранее изученным нафталином. В то же время в конденсированной системе б`ольшего размера сильная радикальность начинается несколько позже – при напряженности поля 0.03. В исследуемых точках распределение распаренных электронов (3-й столбец в табл. 3) оказывается достаточно не тривиальным. Даже для максимально большого (в нашем расчете) значения поля 0.25 ат.ед. распределение  $\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$  все еще не отвечает простым асимптотическим правилам, данным в [5]. Например, в гексафенилене неспаренные электроны в пределе должны локализоваться только на атомах проходящих через ось  $u$ . Диаграмма в табл.3 лишь грубо отвечает этой картине. Это означает, что асимптотические правила из [5] работают, но в данном случае сами правила проявляются при реальных значениях поля, существенно больших, чем для малых  $\pi$ -систем.

### Заключительные замечания

Полученные данные позволяют утверждать, что появление бирадикалоидных состояний в очень сильном внешнем поле (атомных масштабов) является не столь уж редким, и, в принципе, как мгновенные состояния подобные бирадикалоидные структуры осуществимы даже для малых молекул. Следует, однако, сделать оговорку в отношении долговременной устойчивости многоэлектронной системы в экстремальном поле. Например, для молекулы водорода, которая заслуживает отдельного изучения, максимальное электрическое поле, не вызывающее диссоциации молекулы, равно по нашим оценкам 0.1 (близкие оценки получены в [23]). Дополнительное изучение (в методе CISD) системы BeO при величине внешнего поля 0.19 (когда в согласии с табл. 1 как раз и появляется бирадикальное состояние) не выявляет устойчивости молекулы в данном поле. Еще менее утешительны, правда, предварительные, результаты неэмпирических расчетов небольших сопряженных систем. Оказывается, наличие атомов водорода существенно изменяет картину – сильное поле активно влияет и на эти атомы, за счет чего существенно увеличивается средняя ионность молекулы, а это препятствует образованию бирадикалоидных структур. По-видимому, выводы, полученные выше в рамках  $\pi$ -теории, скорее всего следует отнести к чисто углеродным системам (углеродным нанотрубкам и графеновым структурам), но и здесь нужны новые исследования. Трудность заключается в том, что учет лишь парных корреляций в методе CISD или в нелинейных его аналогах (CCSD и т.п.) скорее всего не вполне адекватен проблеме изучения полирадикалоидных структур, а реально работающие методы функционала плотности (DFT) вообще находятся за пределами теории высококоррелированных систем. Казалось бы, спин-поляризованные подходы в DFT могли бы спасти положение. Но для них остается существенной проблема спинового проектирования, а подобная техника может быть применена только к соответствующему детерминанту Кона-Шама, что является, конечно, весьма условной процедурой. Если же стать на серьезно аргументированную точку зрения И. Г. Каплана [24], то понятие спина в DFT в принципе не может быть корректно определено. Все это значительно усложняет дальнейший практический поиск индуцированных полем полирадикалоидных структур на неэмпирическом уровне теории.

Существует еще один фундаментальный аспект рассматриваемых задач – действие на молекулу нестационарного поля лазера, позволяющего в пиковом режиме достичь огромных напряженностей поля. Индуцирование бирадикалоидных состояний в нестационарном режиме недавно рассмотрено в нашей работе на примере молекул лития и гидрида лития [25]. Исследование такого рода также стоит распространить на большие сопряженные системы, но здесь по-прежнему важным остается учет всех валентных электронов. Наконец отметим, что имеются новые области применения различных индексов распаривания, представленные в ряде работ, относящихся к большим сопряженным системам (см. [27-30] и ссылки в них).

**Таблица 3.** Свойства  $\pi$ -оболочек гексафенилена (I), тетракалицена (II), тритолана (III) и  $C_{66}H_{26}$  (IV) в электростатическом поле (вдоль оси  $x$ ) в приближении EHF.

	$N_{\text{eff}}$	$\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$ в первом максимуме	$\{D_{\mu}^{\text{eff}}\}$ в последней точке
I			
II			
III			
IV			

### Литература

1. A. D. Bandrauk, *Molecules in Laser Fields* (Marcel Dekker. New York. 1994).
2. P. Schmelcher, W. Schweizer, *Atoms and Molecules in Strong External Fields* (Springer. Berlin. 2002).
3. F. Grossmann, *Theoretical Femtosecond Physics: Atoms and Molecules in Strong Laser Fields* (Springer. Berlin, Heidelberg. 2008).
4. А. В. Лузанов *Журн. структур. химии.* 54, 213 (2013).
5. Лузанов А. В., *Журн. структур. химии.* 54, 799 (2013).
6. P.W. Fowler, E. Stainer, *Chem. Phys. Lett.* 364, 259 (2002).
7. I. Mayer, *Adv. Quant. Chem.* 12, 189 (1980).

8. М. М. Местечкин, Г. Е. Вайман, В. Климо, Й. Тиньо, Расширенный метод Хартри-Фока и его применение к молекулам (Наукова думка. Киев. 1983).
9. А. В. Лузанов, Физ. Молекул. 10, 65 (1981); А. В. Лузанов, В. В. Иванов, Теор. и эксперим. химия. 26, 385 (1990).
10. M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 380, 488 (2003).
11. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, Int. J. Quantum Chem. 104, 167 (2005).
12. А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, С. Мохамад, Теор. и эксперим. химия. 26, 513 (1990).
13. W. Kutzelnigg, V. H. Smith. Int. J. Quantum Chem. 2, 531 (1968).
14. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, J. Chem. Phys. 124, 224109 (2006).
15. D. Döhnert, and J. Koutecký, J. Chem. Phys. 69, 1168 (1978).
16. А. В. Лузанов, Теор. и эксперим. химия. 25, 1 (1989); А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, В. В. Иванов, Журн. структур. химии. 30, № 5, 3 (1989); А. V. Luzanov, A. L. Wulfov, O. V. Krouglov, Chem. Phys. Lett. 197, 614 (1992).
17. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, Mol. Phys. 105, 2879 (2007).
18. K. P. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol IV (Van Nostrand Reinhold. New York. 1979)
19. Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 5.2, Champaign, IL, 2005.
20. T. Sugimoto and Z.-i. Yoshida, Pure & Appl. Chem. 62, 551 (1990).
21. K. Müllen Chem. Rev. 101, 1267 (2001).
22. W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, Chem. Mater. 23, 554 (2011).
23. M. Bieri, M. Treier, J. Cai et al, Chem. Commun. 2009, 6919; M. Hatanaka, Chem. Phys. Lett. 488, 187 (2010).
24. A. Saenz, Phys. Rev. A 66, 063407 (2002).
25. I. G. Kaplan, I. J. Quantum Chem. 107, 2595 (2007); I. G. Kaplan, J. Mol. Struct. 838, 39 (2007).
26. A. V. Luzanov, Int. J. Quantum Chem. (in press, DOI 10.1002/qua.24487).
27. W. Mizukami, Y. Kurashige, T. Yanai, J. Chem. Theor. Comp. 9, 401 (2012).
28. F. Plasser, H. Pašalic, M.H. Gerzabek et al, Angew. Chem. Int. Ed. 52, 2581 (2013).
29. X. Feng, A. V. Luzanov, A. I. Krylov, J. Phys. Chem. Lett. 4, 3845 (2013).
30. А. В. Лузанов, Журн. структур. химии. 55, № 5 (2014).

### References

1. A. D. Bandrauk, Molecules in Laser Fields (Marcel Dekker. New York. 1994).
2. P. Schmelcher, W. Schweizer, Atoms and Molecules in Strong External Fields (Springer. Berlin. 2002).
3. F. Grossmann, Theoretical Femtosecond Physics: Atoms and Molecules in Strong Laser Fields (Springer. Berlin, Heidelberg. 2008).
4. A. V. Luzanov, J. Struct. Chem. 54, 277 (2013).
5. Luzanov A. B., Zh. strukt. khimii. 54, 799 (2013).
6. P.W. Fowler, E. Stainer, Chem. Phys. Lett. 364, 259 (2002).
7. I. Mayer, Adv. Quant. Chem. 12, 189 (1980).
8. М. М. Местечкин, Г. Е. Вайман, В. Климо, Й. Тиньо, Расширенный метод Хартри-Фока и его применение к молекулам (Наукова думка. Киев. 1983).
9. А. В. Лузанов, Физ. молекул. 10, 65 (1981); А. В. Лузанов, В. В. Иванов, Теор. Эксп. Хим. 26, 363 (1990).
10. M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 380, 488 (2003).
11. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, Int. J. Quantum Chem. 104, 167 (2005).
12. А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, С. Мохамад, Теор. Эксп. Хим. 26, 513 (1990).
13. W. Kutzelnigg, V. H. Smith. Int. J. Quantum Chem. 2, 531 (1968).
14. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, J. Chem. Phys. 124, 224109 (2006).
15. D. Döhnert, and J. Koutecký, J. Chem. Phys. 69, 1168 (1978).
16. А. В. Лузанов, Теор. Эксп. Хим. 25, 1 (1989); А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, В. В. Иванов, J. Struct. Chem. 30, 701 (1989); А. V. Luzanov, A. L. Wulfov, O. V. Krouglov, Chem. Phys. Lett. 197, 614 (1992).
17. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, Mol. Phys. 105, 2879 (2007).

18. K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol IV (Van Nostrand Reinhold. New York. 1979).
19. Wolfram Research, Inc., *Mathematica*, Version 5.2, Champaign, IL, 2005.
20. T. Sugimoto and Z.-i. Yoshida, *Pure & Appl. Chem.* 62, 551 (1990).
21. K. Müllen *Chem. Rev.* 101, 1267 (2001).
22. W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Mater.* 23, 554 (2011).
23. M. Bieri, M. Treier, J. Cai et al, *Chem. Commun.* 2009, 6919; M. Hatanaka, *Chem. Phys. Lett.* 488, 187 (2010).
24. A. Saenz, *Phys. Rev. A* 66, 063407 (2002).
25. I. G. Kaplan, *I. J. Quantum Chem.* 107, 2595 (2007); I. G. Kaplan, *J. Mol. Struct.* 838, 39 (2007).
26. A. V. Luzanov, *Int. J. Quantum Chem.* 113, 2489 (2013).
27. W. Mizukami, Y. Kurashige, T. Yanai, *J. Chem. Theor. Comp.* 9, 401 (2012).
28. F. Plasser, H. Pašalic, M. H. Gerzabek et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 2581 (2013).
29. X. Feng, A. V. Luzanov, A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 3845 (2013).
30. A. V. Luzanov, *Jurn. struktur. himii*, 55, № 5 (2014).

*Поступила в редакцію 17 июля 2013 г.*

А. В. Лузанов. Індукування радикалоїдних структур екстремальними полями. Застосування простих неемпіричних та напівемпіричних моделей.

Вивчено вплив міцного електростатичного поля на електронну будову малих молекул та великих  $\pi$ -супряжених систем. Використано моделі повної та обмеженої конфігураційної взаємодії, а також спін-розширений метод Хартрі-Фока. Для характеристики розпарених електронів застосовано частинково-дірковий індекс  $N_{\text{eff}}$  з роботи автора та співр. [*J. Chem. Phys.* **124**, 224109 (2006)], що відповідає загальному підходу Хед-Гордона у *Chem. Phys. Lett.* **380**, 488 (2003).

Виявлено, що у полях за порядком 0.1 ат. ед. можлива поява бірадикалоїдних структур у таких невеликих системах як BeO та Li<sub>4</sub>. Електростатичних полів за порядком меншої напруги (0.01 ат. ед) достатньо, щоб індукувати подібні радикалоїдні стани у доволі великих  $\pi$ -оболонках, які є, наприклад, у гексафенілені. Дискутуються деякі спірні моменти, наприклад, ігнорування у запроваджених схемах релаксації молекулярної геометрії в полі.

**Ключові слова:** нелінійні ефекти поля, повна та обмежена конфігураційна взаємодія, розширений метод Хартрі-Фока, індекс електронного розпарювання, радикалоїдні стани,  $\pi$ -схема.

A. V. Luzanov. Inducing radicaloid structures by extremal fields. Using simple nonempirical and semiempirical approaches.

The effects of strong electrostatic fields on the molecular electronic structure are studied for small molecules and large  $\pi$ -conjugated systems. The full and restricted configuration interaction schemes, along with the spin-extended Hartree-Fock method, are used. For characterizing unpaired electrons we employ the hole-particle index  $N_{\text{eff}}$  by the author et al, *J. Chem. Phys.* **124**, 224109 (2006), that is closely related to the Head-Gordon approach in *Chem. Phys. Lett.* **380**, 488 (2003).

It is shown that for such small systems as BeO и Li<sub>4</sub> it is possible to induce the biradicaloid structures by using fields of the order of 0.1 a.u. The electric fields less by one order of magnitude (0.01 a.u.) are sufficient in order to produce similar radicaloid states in sufficiently large  $\pi$ -shells (e.g., in hexaphenylene). Some debatable issues (particularly, a failure to take account of geometry relaxation in the field) are discussed.

**Key words:** nonlinear field effects, full and restricted configuration interaction, extended Hartree-Fock method, characterizing unpaired electrons, radicalid states,  $\pi$ -scheme.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 519.19

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ТЕРМОДИНАМИКА ОДНОМЕРНЫХ СПИНОВЫХ МОДЕЛЕЙ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ****В. В. Токарев, В. О. Черановский**

В рамках моделей Гейзенберга и Изинга с одноионной анизотропией проведены численные расчеты температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности для фрагмента альтернантной спиновой цепочки из 5 элементарных ячеек, содержащих спины  $s_1 = 1/2$  и  $s_2 = 1$ , при различных значениях параметра анизотропии  $D$ . На основании этих расчетов показано, что модель Изинга качественно правильно описывает магнитные характеристики соответствующей модели Гейзенберга при малых значениях параметра одноионной анизотропии и температурах  $T > D/k_B$ .

**Ключевые слова:** молекулярные магнетики, модель Гейзенберга с одноионной анизотропией.

Квазиодномерные магнитные материалы на протяжении последних десятилетий привлекают постоянный интерес экспериментаторов и теоретиков. Это обусловлено большими потенциальными применениями таких магнетиков в области наноэлектроники, например, для создания более емких элементов электронной памяти и новых сенсоров [1,2]. С другой стороны, появление новых эффектов, таких как плато промежуточной намагниченности [3] и спиновый эффект Пайерлса [4], при переходе от обычных трехмерных магнетиков к низкоразмерным было предсказано теоретически. Успехи синтетической химии последних лет привели к появлению большого числа квазиодномерных ферримагнетиков на основе полимерных соединений переходных металлов [5-7]. Большинство этих соединений представляют биметаллические молекулярные магнетики - полимерные комплексы, в которых на элементарную ячейку приходится два различных иона переходных металлов. Одним из первых примеров таких комплексов является  $\text{NiCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где pbaOH - 2-гидроксо-1,3-пропилен-бис (оксамато) [5].

Магнитные свойства квазиодномерных ферримагнетиков выше некоторой характеристической температуры хорошо описываются одномерными спиновыми моделями типа гейзенберговского спинового гамильтониана. В рамках этого подхода квазиодномерная магнитная подрешетка ферримагнетика моделируется цепочкой квантовых спинов с чередующимися амплитудами и антиферромагнитным взаимодействием соседей. Из-за экспоненциального роста числа состояний, численные расчеты термодинамических характеристик на основе точного энергетического спектра могут быть выполнены только для конечных цепочек небольших размеров. В то же время термодинамика бесконечных спиновых цепочек может быть описана с высокой точностью в рамках термодинамического варианта метода группы перенормировки (DMRG) [8]. Однако последний подход требует больших вычислительных затрат и мало применим для цепочек, имеющих сложную элементарную ячейку. Поэтому для качественных и полуколичественных оценок используются более простые приближенные методы. Один из таких методов базируется на использовании метода трансфер-матрицы для точного вычисления соответствующих статистических сумм в рамках модели Изинга. Аналогичный подход применяется также для одномерных и двумерных изинговских решеток, декорированных гейзенберговскими фрагментами [9]. Подобное моделирование полностью или частично пренебрегает квантовыми флуктуациями, что может нарушать адекватность расчетов. Тем не менее, вследствие простоты метода, представляет интерес проанализировать границы применимости модели Изинга для термодинамического описания квазиодномерных ферримагнетиков.

Мы будем рассматривать свойства спиновых цепочек, сопоставляя результаты моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности гейзенберговских и изинговских цепочек с чередующимися спинами узлов. Основная задача нашего исследования - изучение влияния квантовых флуктуаций на низкотемпературную термодинамику этих моделей с целью разработки адекватных приближенных подходов к

численному моделированию магнитных свойств наноструктурированных материалов, имеющих сложную элементарную ячейку.

Согласно литературным данным [5-7], магнитные свойства большого числа биметаллических ферритмагнетиков могут быть описаны следующим гамильтонианом:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left[ J \mathbf{S}_{1,i} (\mathbf{S}_{2,i-1} + \mathbf{S}_{2,i}) - 2 \mu_B H (\mathbf{S}_{1,i}^z + \mathbf{S}_{2,i}^z) \right] + \sum_{i=1}^N \left[ D_1 (\mathbf{S}_{1,i}^z)^2 + D_2 (\mathbf{S}_{2,i}^z)^2 \right], \quad (1)$$

где  $\mathbf{S}_{1(2),i}$  - оператор первого (второго) спина  $i$ -ой элементарной ячейки цепочки (например, для комплекса  $\text{NiCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ион никеля имеет спин  $s_1 = 1$ , а ион меди – спин  $s_2 = 1/2$ ),  $J$ - параметр эффективного обменного взаимодействия магнитных ионов ( $J > 0$ ),  $N$  – число элементарных ячеек,  $\mu_B$  - магнетон Бора,  $H$  - напряженность внешнего магнитного поля,  $D_{1(2)}$  - параметры одноионной анизотропии.

При  $D_{1(2)} = H = 0$  спин основного состояния цепочки пропорционален числу элементарных звеньев  $S_0 = N |s_1 - s_2|$  [10,11], а само состояние имеет вид спиновой волны [12]. Очевидно, что основное состояние цепочки  $2S_0 + 1$ -кратно вырождено по значениям  $z$ - проекции полного спина основного состояния цепочки. Согласно аналитическим оценкам и численным расчетам, бесконечная изотропная цепочка с чередующимися спинами имеет две ветви возбуждений. Первая ветвь безщелевая и отвечает понижению полного спина цепочки. Вторая ветвь, сопровождается увеличением полного спина и имеет щель [3]. Есть также возбуждения без изменения полного спина. Такой характер спектра изотропной цепочки приводит к появлению плато промежуточной намагниченности в ее полевой зависимости при низких температурах. Учет одноионной анизотропии  $D_{1(2)} > 0$  дает невырожденное основное состояние, отвечающему минимальному значению  $z$ -проекции полного спина цепочки [13].

Нами были проведены численные расчеты методом Дэвидсона [14] нижней части точного спектра конечных решеточных кластеров, описываемых гамильтонианом (1) при различных значениях параметров взаимодействий. Так как оператор  $z$ -проекции полного спина коммутирует с гамильтонианом (1), его собственные значения  $M_i$  являются хорошими квантовыми числами. Это позволило проводить вычисления в каждом подпространстве с заданным значением  $M$  отдельно. В качестве базисных векторов выбирались собственные функции оператора  $z$ -проекции полного спина цепочки  $\phi_k(M, N)$ , имеющие вид прямых произведений спиновых векторов узлов цепочки – спиновых конфигураций:

$$\phi_k(M, N) = \prod_{i=1}^N |m_{i,k}\rangle |\bar{m}_{i,k}\rangle, \quad \sum_{i=1}^N (m_{i,k} + \bar{m}_{i,k}) = M, \quad (2)$$

где  $|m_{i,k}\rangle$ ,  $|\bar{m}_{i,k}\rangle$  - собственные функции операторов  $z$ -проекции спина первого и второго узла  $i$ -ой элементарной ячейки цепочки соответственно,  $m_{i,k}$ ,  $\bar{m}_{i,k}$  - собственные значения этих операторов.

Матричные элементы гамильтониана (1) при заданных значениях соседних спинов  $(s_1, s_2)$  в базисе (2) легко могут быть построены с помощью стандартных формул для матричных элементов векторов из [11]. В результате, получаем следующие расчетные формулы:

$$H_{kk} = \sum_{i=1}^N \left[ J \bar{m}_{i,k} (\alpha m_{i,k} + m_{i+1,k}) + R \left( (m_{i,k})^2 + (\bar{m}_{i,k})^2 \right) - 2 \mu H (m_{i,k} + \bar{m}_{i,k}) \right] \\ H_{kl} = J \sum_{i=1}^N \left[ \langle m_{i,k}, \bar{m}_{i,k} | m_{i,l}, \bar{m}_{i,l} \rangle + \langle m_{i+1,k}, \bar{m}_{i,k} | m_{i+1,l}, \bar{m}_{i,l} \rangle \right], \quad (3)$$

$$\langle m_{i,k}, \bar{m}_{i,k} | m_{i,l}, \bar{m}_{i,l} \rangle = \langle m_{i,k} | m_{i,l} \rangle \langle \bar{m}_{i,k} | \bar{m}_{i,l} \rangle \prod_{j \neq i}^N \delta(m_{j,k}, m_{j,l}) \delta(\bar{m}_{j,k}, \bar{m}_{j,l})$$

$$\langle m_{i,k} | m_{i,l} \rangle = \langle m_{i,k} | m_{i,k} \rangle = \begin{cases} 0, & m_{i,k} \neq m_{i,l} \pm 1 \\ \sqrt{(s_1 - m + 1)(s_1 + m)}, & m = \max(m_{i,k}, m_{i,l}) \end{cases}$$

$-s_1 \leq m_{i,k} \leq s_1$ ,  $-s_2 \leq \bar{m}_{i,k} \leq s_2$ ,  $\delta(m, n)$  - символ Кронекера.

Полученный численный алгоритм тестировался на циклическом изотропном фрагменте из двух элементарных ячеек, энергетический спектр которого легко находится аналитически для любой пары  $(s_1, s_2)$ , а также сопоставлением с известными литературными данными [1,15]. Аналогичные расчеты были проведены в рамках модели Изинга, гамильтониан которой получается из гамильтониана (1) заменой всех скалярных произведений спиновых оператором на произведения их  $z$ -компонент. Типичные результаты численных расчетов для конечных цепочечных фрагментов с периодическими граничными условиями представлены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Нижние энергетические уровни циклических фрагментов гейзенберговских спиновых цепочек  $(s_1, s_2)$  из 5 элементарных ячеек.

$D / M$	1/2	3/2	5/2	7/2
	$(s_1 = 1/2, s_2 = 1), D_1 = 0, D_2 = D$			
0.	-7.273	-7.273	-7.273	-5.507
0.1	-7.011	-6.960	-6.861	-5.110
1.	-5.090	-4.623	-3.628	-1.935
	$(s_1 = 3/2, s_2 = 2), D_1 = D_2 = D$			
0.	-36.325	-36.325	-36.325	-34.728
0.1	-35.176	-34.944	-34.434	-33.083
1.	-27.581	-26.995	-25.821	-24.059

Как можно заметить, даже небольшая одноионная анизотропия приводит к основному состоянию фрагментов, описываемых гамильтонианом (1), которое отвечает минимальному значению  $M$ . В то же время, можно легко показать, что величина  $M$  для основного состояния изинговских цепочек при малых  $D$  не меняется. Такое поведение изинговских цепочек является следствием того, что их основное состояние двукратно вырожденное и отвечает  $M = \pm N |s_1 - s_2|$ .

Для того, чтобы выяснить, как изменения в энергетическом спектре при переходе от модели Гейзенберга к модели Изинга повлияют на магнитные характеристики спиновых цепочек при конечных температурах, мы провели соответствующие термодинамические расчеты на основе полного энергетического спектра фрагментов из 5 элементарных ячеек. В случае модели Изинга также применялся метод трансфер-матрицы для бесконечных цепочек. Оба подхода в рамках модели Изинга дали близкие результаты. Отметим, что расчеты методом трансфер-матрицы для бесконечных изинговских цепочек  $(s_1 = 1/2, s_2 > s_1)$  могут быть проведены аналитически. В частности, для бесконечной цепочки  $(s_1 = 1/2, s_2 = 1)$  свободная энергия  $f(T, H)$  в расчете на одну элементарную ячейку имеет вид

$$f(T, H) = -k_B T \ln \lambda, \quad \lambda = a + \sqrt{b^2 + c^2}$$

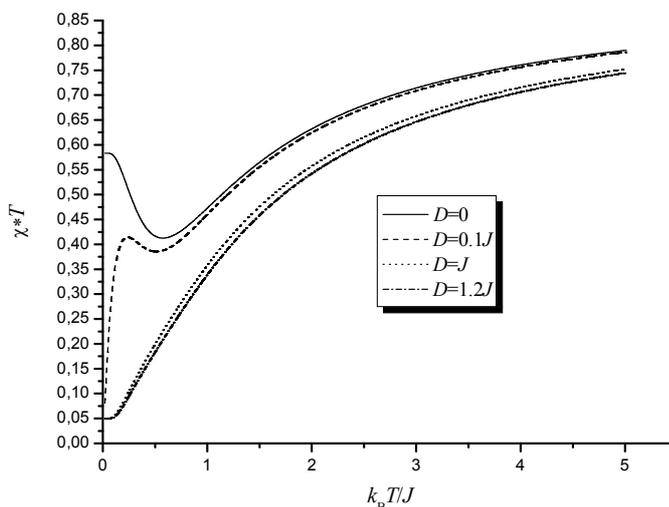
$$a = \exp[-\beta(1+D)] \cosh(3\beta\mu_B H) + \{1 + \exp[\beta(1-D)]\} \cosh(\beta\mu_B H)$$

$$b = \exp[-\beta(1+D)] \sinh(3\beta\mu_B H) + \{1 - \exp[\beta(1-D)]\} \sinh(\beta\mu_B H)$$

$$c = 2 \exp(-\beta D) \cosh(2\beta\mu_B H) + 1, \quad \beta = (k_B T)^{-1}.$$

Удельная намагниченность  $p_m = 2\mu_B M(T, H)$  и магнитная восприимчивость  $\tilde{\chi}(T, H)$  бесконечной цепочки определяются через частные производные свободной энергии  $f(T, H)$  по магнитному полю  $H$ .

Рассмотрим результаты численных расчетов в рамках моделей Гейзенберга и Изинга температурной зависимости безразмерного произведения приведенной магнитной восприимчивости  $\chi = \frac{k_B}{4\mu_B^2 N_A} \tilde{\chi}$  в нулевом поле ( $N_A$  - число Авогадро) и температуры  $T$  для циклического фрагмента цепочки ( $s_1 = 1/2, s_2 = 1$ ) из 5 элементарных ячеек при различных значениях параметра анизотропии  $D$  (Рис.1,2).

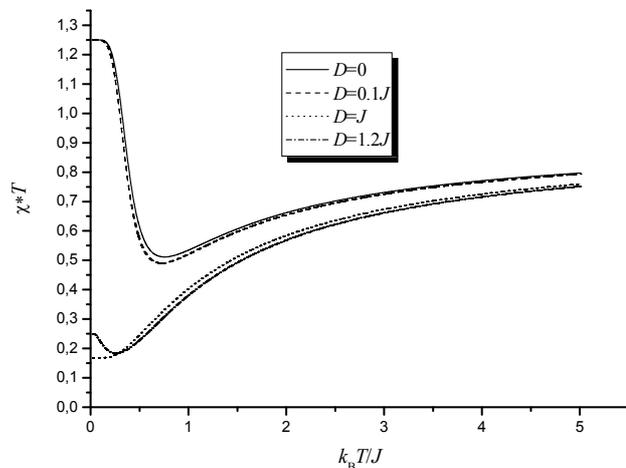


**Рисунок 1.** Температурная зависимость  $\chi \times T$  в нулевом поле для фрагмента цепочки, описываемой моделью Гейзенберга.

Согласно экспериментальным данным [5-7], при малых значениях одноионной анизотропии такая зависимость для квазиодномерных ферромагнетиков имеет нелинейный характер с широким минимумом. Результаты наших численных расчетов в рамках модели Гейзенберга, представленные на Рис.1, согласуются с этими данными. В то же время, согласно этим расчетам, увеличение параметра анизотропии  $D$  ведет к исчезновению минимума на температурной зависимости  $\chi \times T$ . Отметим, что для ряда полимерных комплексов переходных металлов, имеющих большие органические лиганды, можно ожидать слабое обменное взаимодействие спинов ионов металлов, сравнимое по величине с параметром анизотропии  $D$ . Поэтому для таких магнетиков можно ожидать монотонное увеличение значения  $\chi \times T$  при росте температуры.

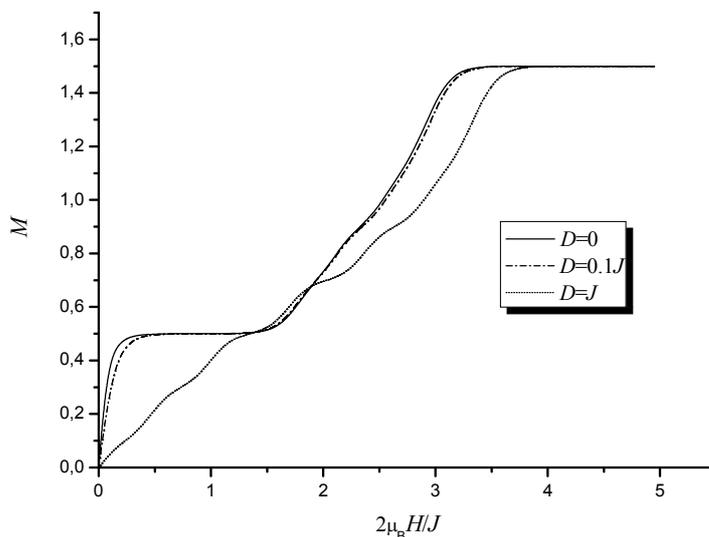
Аналогичные расчеты в рамках модели Изинга дают картину качественно похожую на модель Гейзенберга только при малых значениях анизотропии (Рис.2) и температуре  $T > 0.1J/k_B$ . По мере роста параметра  $D$ , различия между двумя моделями становятся значительными. В то время как для модели Гейзенберга увеличение анизотропии приводит к исчез-

новению выше упомянутого минимума, для модели Изинга минимум исчезает только в особой точке  $D=J$ . В этом случае непосредственный анализ методом трансфер-матрицы дает в пределе  $T \rightarrow 0$  значение  $\chi \times T = 1/6$ , что хорошо согласуется с численным расчетом для фрагмента цепочки.

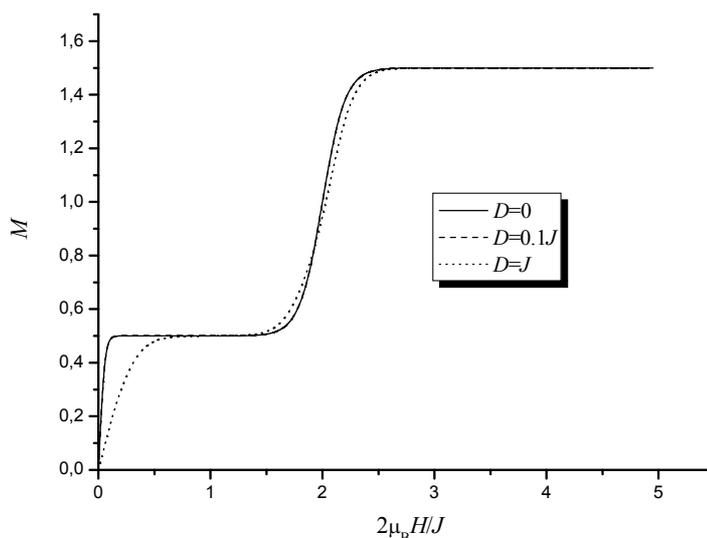


**Рисунок 2.** Температурная зависимость  $\chi \times T$  в нулевом поле для фрагмента цепочки, описываемой моделью Изинга.

Рассмотрим теперь влияние одноионной анизотропии на промежуточное плато в полевой зависимости удельного спинового момента  $M = p_m / 2\mu_B$  цепочки ( $s_1 = 1/2, s_2 = 1$ ). Численные расчеты полевой зависимости  $M$  на основе точного спектра фрагмента цепочки из 5 ячеек показали существование промежуточного плато, отвечающего  $M = 1/2$ , при малых значениях одноосной анизотропии и температуры.



**Рисунок 3.** Полевая зависимость удельного спинового момента фрагмента цепочки, описываемой моделью Гейзенберга при  $T = 0.1J$ .



**Рисунок 4.** Полевая зависимость удельного спинового момента фрагмента цепочки, описываемой моделью Изинга при  $T = 0.1J$ .

Результаты расчетов, представленные выше, показывают, что увеличение одноосной анизотропии приводит к разрушению промежуточного плато в полевой зависимости намагниченности, отвечающей спиновому моменту  $M$ . При этом, модель Изинга значительно завышает устойчивость промежуточного плато по отношению к одноосной анизотропии по сравнению с моделью Гейзенберга.

Таким образом, можно ожидать, что модель Изинга качественно правильно описывает магнитные характеристики соответствующей модели Гезенберга для квазиодномерных ферромагнетиков при малых значениях параметра одноосной анизотропии и температурах  $T > D/k_B$ .

#### Литература / Reference

1. Ivanov N.B. Cond. Mat. Phys., 2009, V.12, P.435-447.
2. Zheng Y.-Z., Tong M.-L., Chen X.-M., Zheng S.-L. Inorg. Chem., 2008, V.47, P.11202-11211.
3. Sakai T., Okamoto K. Phys.Rev.B, 2002, V.65, 214403-6pgs.
4. Cross M.C., Fisher D.S., Phys.Rev.B. 1979, V.19, P. 402-419.
5. Pei Y., Verdaguer M., Kahn O., Sletten J., Renard J.-P. Inorg.Chem., 1987 V.26, P.138-143.
6. Sen R., Bhattacharya A., Mal D., Bhattacharjee A., Gütllich P., Mukherjee A.K., Solzi M., Pernechele C., Koner S. Polyhedron. 2010 V.29, P.2762-2768.
7. Yao M.-X., Zheng Q., Cai X.-M., Li Y.-Z., Song Y., and Zuo J.-L., Inorg. Chem. 2012, V.51, P. 2140-2149.
8. Bursill R.J., Xiang T., Genring G.A. J.Phys.: Condens.Matter. 1996, V.8, P. L583-L590.
9. Strečka J., Čanová L., Jaščur M. Phys.Rev.B. 2008, V.78, 024427-11pgs.
10. Lieb E.H. and Mattis D.C., J. Math. Phys. 1962, V.3, P.749-751.
11. Klein D.J., J.Chem.Phys., 1982, V.77, P.3098-3100.
12. Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V., Klein D.J., Kravchenko A. A J. Magn. Magn. Mater. 2011, V.323, P.1636-1642.
13. Tian G.-S., Lin H.-Q. Phys.Rev.B. 2004, V.70, 104412-7pgs.
14. Davidson E.R. Journ. Comput.Phys. 1975, V.17, P.87-94.
15. Ivanov N.B. Phys.Rev.B., 1998, V.57, P. R14024-R14027.

Поступила в редакцию 07 августа 2013 г.

В. В. Токарев, В. О. Черановський. Енергетичний спектр і термодинаміка одновимірних спінових моделей ферімагнетиків на основі комплексів перехідних металів.

В рамках моделей Гейзенберга та Ізінга з одноіонною анізотропією зроблені числові розрахунки температурної залежності магнітної сприйнятливості і польової залежності намагніченості для фрагмента альтернантного спінового ланцюжка з 5 елементарних комірок, що містять спіни  $s_1 = 1/2$  і  $s_2 = 1$ , при різних значеннях параметра анізотропії  $D$ . На підставі цих розрахунків показано, що модель Ізінга якісно правильно описує магнітні характеристики відповідної моделі Гезенберга при малих значеннях параметра одноіонної анізотропії і температурах  $T > D/k_B$ .

**Ключові слова:** молекулярні магнетики, модель Гейзенберга с одноіонною анізотропією.

V. V. Tokarev, V. O. Cheranovskii. The energy spectrum and thermodynamics of one dimensional spin models for ferrimagnets on the base of transition metal complexes.

In frame of Heisenberg and Ising models with single-ion anisotropy the numerical calculations of the temperature dependencies of magnetic susceptibility and the field dependencies of magnetization for the fragment of alternating spin chain formed by 5 unit cells, containing spins  $s_1 = 1/2$  and  $s_2 = 1$ , have been performed at different values of anisotropy parameter  $D$ . On the base of these calculations it has been shown that the Ising model describes qualitatively correct the magnetic characteristics of the corresponding Heisenberg model at small values of single-ion anisotropy parameter and the temperature  $T > D/k_B$ .

**Key words:** molecular magnets, Heisenberg model with single-ion anisotropy.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 541.49

## МИКРОСТРУКТУРА И ДИНАМИКА ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Т. В. Черножук, О. Н. Калугин, Я. В. Колесник

С использованием авторской модели силового поля (О.О. Postupna, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo. // J. Phys. Chem. B., 2011, V. 115, P. 14563-14571) для молекулы пропиленкарбоната (ПК) выполнено молекулярно-динамическое моделирование бесконечно разбавленных растворов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  в ПК при 25°C.

Показано, что катион  $\text{Li}^+$  обладает достаточно структурированной первой сольватной оболочкой (ПСО) с КЧ = 6 и существенно замедленной динамикой молекул в ближайшем окружении.

Катион  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  характеризуется сольвофобной сольватацией, которая проявляется в проникновении молекул растворителя в пустоты между углеводородными радикалами и в замедлении переориентационной динамики в его ПСО.

$\text{Et}_4\text{N}^+$ , а также все анионы имеют практически не структурированные ПСО с минимальной модификацией трансляционной и переориентационной динамики молекул ПК в их сольватных оболочках.

**Ключевые слова:** пропиленкарбонат, однозарядные ионы, молекулярно-динамическое моделирование, микроструктура, сольватация.

### Введение

Электролитные растворы на основе пропиленкарбоната (ПК) находят широкое применение в различных электрохимических устройствах, в первую очередь литий-ионных аккумуляторах [1] и суперконденсаторах [2]. Особый интерес к ПК обусловлен его высокой диэлектрической проницаемостью (64.92), широким интервалом жидкого состояния (48.8°C – 242°C), высокой электрохимической устойчивостью и значительной растворимостью в нем литиевых и тетраалкиламмониевых (ТАА) солей, используемых в суперконденсаторах.

Несмотря на широкое использование ПК и его электролитных растворов в электрохимической практике, в литературе практически отсутствует детальная информация о микроструктуре и микродинамике ПК в сольватных оболочках ионов. В то же время подобного рода информация служит основой для объяснения и прогноза макроскопических, практически важных свойств ион-молекулярных систем, в том числе, на основе ПК.

Целью настоящей работы явилось детальное исследование особенностей поведения ПК в сольватных оболочках однозарядных ионов различной природы. Для этого были выбраны катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , а также анионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ . Подобный подбор ионов позволил выявить влияние заряда, размера и особенностей собственного строения многоатомных ионов. С учетом того, что исследования микроструктуры и динамики ионной сольватации является чрезвычайно сложной и зачастую принципиально нереализуемой задачей с точки зрения экспериментальных методов, в настоящей работе использован метод молекулярно-динамического (МД) моделирования. Ранее [3-20] нами была показана продуктивность и высокая информативность МД моделирования для исследования ион-молекулярных систем.

### Методика молекулярно-динамического моделирования

Параметры модели силового поля для пропиленкарбоната взяты из работы [21]. Модель ПК семицентровая, полностью жесткая с объединенными атомами:  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  заменены на единые центры взаимодействия (рис. 1). Был использован только один из двух возможных оптических изомеров.

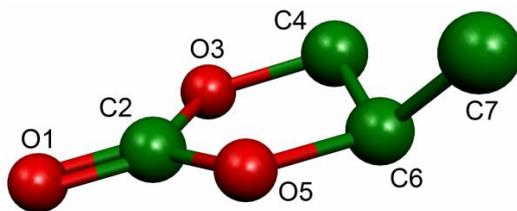


Рисунок 1. Семицентровая жесткая модель пропиленкарбоната.

Модели тетраалкиламмониевых ионов взяты из работы [12].

В работе [22] на основании экспериментального исследования методом ЯМР и квантово-химических расчетов растворов  $\text{Et}_4\text{N}^+$  в воде были предложены две возможные конформации иона в растворе, имеющие симметрию  $D_{2d}$  и  $S_4$ . Были рассчитаны энергии сольватации тетраалкиламмониевых ионов, а также потенциальный барьер для перехода из  $D_{2d}$  конформации в  $S_4$ , который составил 39.8 кДж/моль. Поскольку потенциальный барьер между этими конформациями достаточно велик, то в результате был сделан вывод о том, что четвертичные аммониевые ионы (включая и  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ) в комплексах с другими молекулами могут принять как  $D_{2d}$ , так и  $S_4$  конформацию. Фактически структура иона, таким образом, сильно связана с окружающей его средой. Исходя из этих данных, для каждого конформера  $\text{Et}_4\text{N}^+$  нами было проведено отдельное МД моделирование. Модели  $\text{Et}_4\text{N}^+$  ( $D_{2d}$  и  $S_4$ ) – полноатомные и полужесткие, фиксировались только валентные углы и длины связей метильных и метиленовых групп.

Для иона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  выбрали несимметричный исходный конформер с максимально удаленными концевыми метильными группами. В модели фиксировались только валентные углы и длины связей при помощи метода RATTLE [23].

Параметры потенциалов Леннарда-Джонса для метильной и метиленовой групп взяты из пакета GROMOS [12]. Для атомов водорода и азота параметры короткодействующих потенциалов не задавались. Использовались заряды, полученные как средние из расчетов по методам Мерца-Кольмана и Бренемана, из квантово-химических расчетов методом функционала плотности (B3LYP) в базе 6-31+G(d). На рис. 2 показано строение ионов  $\text{R}_4\text{N}^+$ .

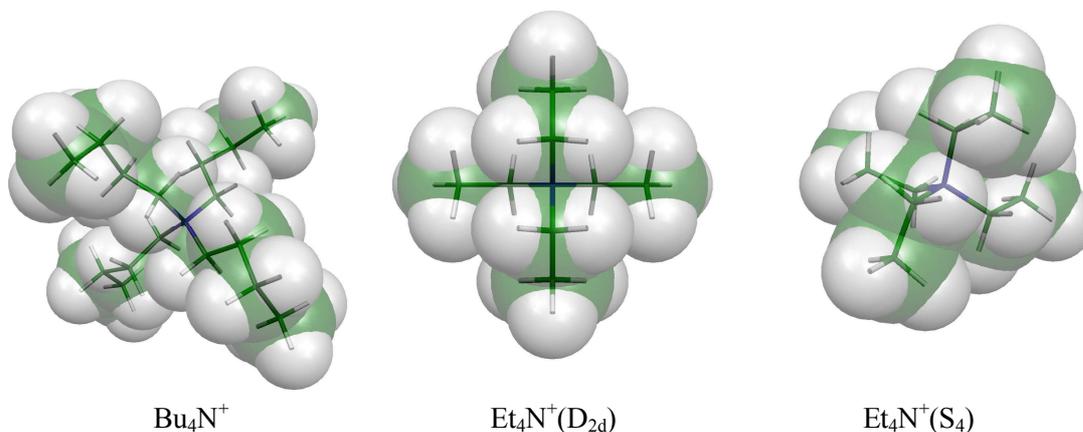


Рисунок 2. Строение ионов  $\text{R}_4\text{N}^+$ .

Параметры потенциала Леннарда-Джонса для  $\text{Li}^+$  были пересчитаны из Ван-дер-Ваальсовых параметров, приведенных в работе [24]. Параметры потенциала Леннарда-Джонса для  $\text{ClO}_4^-$  – взяты из работы [25]. Геометрия  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{BF}_4^-$  (жесткий тетраэдр) и заряды на их атомах были определены по результатам *ab initio* квантово-химических расчетов на уровне MP2 в базе 6-311+G(3df) по методу электростатического потенциала Мерца-Кольмана. Параметры потенциала Леннарда-Джонса для атомов F ( $\text{BF}_4^-$ ) взяты из работы [26].

Для моделирования использовали программный комплекс MDNAES [27]. Моделирование всех систем проводили в NVT ансамбле в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Плотность чистого ПК задавали равной экспериментальной, для бесконечно раз-

бавленных растворов (с одним ионом и ионной парой) плотность системы принимали равной плотности чистого растворителя  $\rho = 1198.0 \text{ кг/м}^3$  [28].

**Таблица 1.** Параметры моделей катиона  $\text{Li}^+$  и анионов.

Ион центр	$\text{Li}^+$	$\text{ClO}_4^-$		$\text{BF}_4^-$		$\text{Br}^-$
	Li	Cl	O	B	F	Br
$\sigma$ , нм	0.2073	0.486	0.310	0.00	0.3	0.504
$\varepsilon$ , кДж/моль	0.0676	0.168	0.317	0.00	0.2845	0.270
$q$ ,  e	+1	1.309	-0.577	1.247	-0.562	-1
		$r_{\text{ClO}} = 0.144 \text{ нм}$		$r_{\text{BF}} = 0.141 \text{ нм}$		

Для поддержания температуры использовали термостат Берендсена с параметром  $\tau = 0.5 \text{ пс}$ . Температура  $T = 298.15 \text{ К}$ , временной шаг интегрирования  $\Delta t = 0.002 \text{ пс}$ .

Для вычисления кулоновских взаимодействий использовали метод реактивного поля с радиусом обрезания  $R_c$ , равным половине длины ребра моделируемой ячейки и диэлектрической проницаемостью среды равной экспериментальной для чистого ПК ( $\varepsilon = 64.92$  [1]). Для короткодействующих потенциалов Леннарда-Джонса использовали метод сдвинутой силы с радиусом обрезания 1.30 нм.

Проведено моделирование следующих систем:

1. Чистый пропиленкарбонат с числом молекул 216, 500 и 864.
2. Бесконечно разбавленные растворы ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в пропиленкарбонате (1 ион + 215 молекул ПК).

В таблице 2 приведен список модельных систем. Вначале были созданы и уравновешены все системы, а затем выполнено несколько последовательных моделирований для подсчета данных и оценки погрешностей. В последовательных моделированиях результаты являются статистически независимыми и нормально распределенными. В некоторых системах длительность моделирования и количество запусков было значительно увеличено, с целью уменьшения погрешности.

**Таблица 2.** Моделируемые системы.

№	Система	$R_c$ , нм	Уравновешивание, пс	Моделирование, нс
I	216 ПК	1.56	500	8×20
II	500 ПК	2.07	500	12×5
III	864 ПК	2.48	500	12×2
IV	$\text{Li}^+$ + 215 ПК	1.56	1500	6×10
V	$\text{Li}^+$ + 863 ПК	2.48	500	12×2
VI	$\text{Br}^-$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
VII	$\text{ClO}_4^-$ + 215 ПК	1.56	1500	6×10
VIII	$\text{BF}_4^-$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
IX	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
X	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
XI	$\text{Bu}_4\text{N}^+$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2

В табл. 3 приведены результаты МД моделирования чистого ПК при 25°C в сравнении с экспериментальными данными.

**Таблица 3.** Свойства жидкого ПК.

Величины	Эксперим. [1]	216 ПК	500 ПК	864 ПК
$\Delta H_{\text{исп.}}$ , кДж/моль	65.95	61.73±0.01	61.86±0.00	61.90±0.01
$\varepsilon$	64.92	58.7±1.5	58.0±1.4	60±5
$\eta$ , мПа·с	2.51	2.57±0.07	2.46±0.16	2.61±0.26
$D \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	-	0.511±0.003	0.535±0.002	0.548±0.005

Из табл. 3 можно сделать вывод о том, что по итогам сравнения вязкость, полученная по результатам моделирования, очень хорошо согласуется с экспериментальными данными. Значения таких величин, как  $\Delta H_{\text{исп.}}$ ,  $\varepsilon$  – немного занижены. Результаты моделирования слабо зависят

от размера системы (кроме коэффициентов диффузии), что позволяет ограничиться системами, содержащими не более 216 молекул ПК.

К сожалению, выбор свойств для валидации использованных моделей силовых полей ионов чрезвычайно ограничен. Достаточно надежными экспериментальными данными, характеризующими отдельные ионы в бесконечно разбавленном растворе, можно считать коэффициенты трансляционной самодиффузии, связанные с предельными молярными проводимостями соотношением Нернста-Эйнштейна:

$$D_i = \frac{RT\lambda_0^i}{z^2 F^2}, \quad (1)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии иона,  $\lambda_0^i$  – предельная проводимость иона,  $z$  – заряд иона,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – константа Фарадея,  $T$  – температура.

В табл. 4 приведены значения предельных ионных проводимостей и трансляционной самодиффузии ионов, рассчитанных по ур. 1 в сравнении с соответствующими величинами, полученными по результатам МД моделирования.

Использованные модели растворителя и ионов позволили с достаточной точностью воспроизвести транспортные свойства (коэффициенты диффузии ионов и их предельные молярные проводимости), приведенные в таблице 4. Для  $\text{Li}^+$  приведены результаты моделирования для систем с 215 и 863 молекулами ПК. Для второй системы коэффициент диффузии вырос на 20% по сравнению с первой. Если вычисленные величины  $D_i$  умножить на 1.2 (т.е. экстраполировать на бесконечный размер системы) то получим очень хорошее согласие с экспериментом.

**Таблица 4.** Коэффициенты диффузии ( $D_i \cdot 10^9$ , м<sup>2</sup>/с) и предельные молярные проводимости ионов ( $\lambda_0^i$ , См·см<sup>2</sup>/моль) в ПК при 25°C.

№ системы	ионы	$D_i^{\text{MD}}$	$1.2D_i^{\text{MD}}$	$D_i^{\text{exp}}$	$\lambda_0^i(\text{MD})$	$\lambda_0^i(\text{exp})$
V	$\text{Li}^+$	$0.18 \pm 0.02$	0.22	0.22	6.7	8.55
	$\text{Li}^+(\text{863PC})$	$0.22 \pm 0.02$				
VI	$\text{Br}^-$	$0.47 \pm 0.05$	0.56	0.50	18.9	19.1
VII	$\text{ClO}_4^-$	$0.42 \pm 0.02$	0.50	0.49	15.6	18.4
VIII	$\text{BF}_4^-$	$0.45 \pm 0.05$	0.54	0.53	16.9	19.7
IX	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$	$0.29 \pm 0.02$	0.35	0.36	11.1	13.6
X	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$	$0.31 \pm 0.01$	0.37	0.36	11.8	13.6
XI	$\text{Bu}_4\text{N}^+$	$0.215 \pm 0.004$	0.26	0.24	8.1	9.04

## Результаты и их обсуждение

### Микроструктура сольватных оболочек ионов

Важнейшей структурной характеристикой жидкой среды являются функция радиального распределения (ФРР,  $g_{ij}(r)$ ), характеризующая вероятность нахождения атома  $j$  на расстоянии  $r$  от атома  $i$  в сферическом слое толщиной  $\Delta r$ .

Ион-молекулярные ФРР между центрами ионов и атомами ПК показаны на рис. 3, а некоторые их количественные характеристики совместно с сольватными (координационными числами) в пределах первой сольватной оболочки (ПСО) представлены в табл. 5. Координационным центром молекулы ПК по катиону является атом O1, а по аниону – атом C7.

Как видно из рис. 3, ближайшим атомом ПК, координирующим катион  $\text{Li}^+$  является наиболее отрицательный атом кислорода O1. Аналогичная картина наблюдается для тетраалкиламмониевых (ТАА) ионов (рис. 3). Однако, в отличие от последних, первый пик на ФРР Li-O1 является очень узким и высоким с практически равным нулю первым минимумом. Наиболее вероятное расстояние Li-O1 в районе 0.2 нм совместно с КЧ=6 свидетельствует об образовании достаточно структурированной ПСО катиона  $\text{Li}^+$  в жидком ПК. В случае ТАА ионов ФРР N'-O1 (где N' – центральный атом азота ТАА катиона), имеют значительно меньшую высоту (табл. 5) и более размытый характер. Примечательно, что ФРР N'-O1 для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  оказывается чуть ниже и расположена чуть ближе к началу координат, чем для катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$ . КЧ для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , равное 6.25, оказывается ближе к таковому для  $\text{Li}^+$ , тогда как для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  КЧ близко к 10.

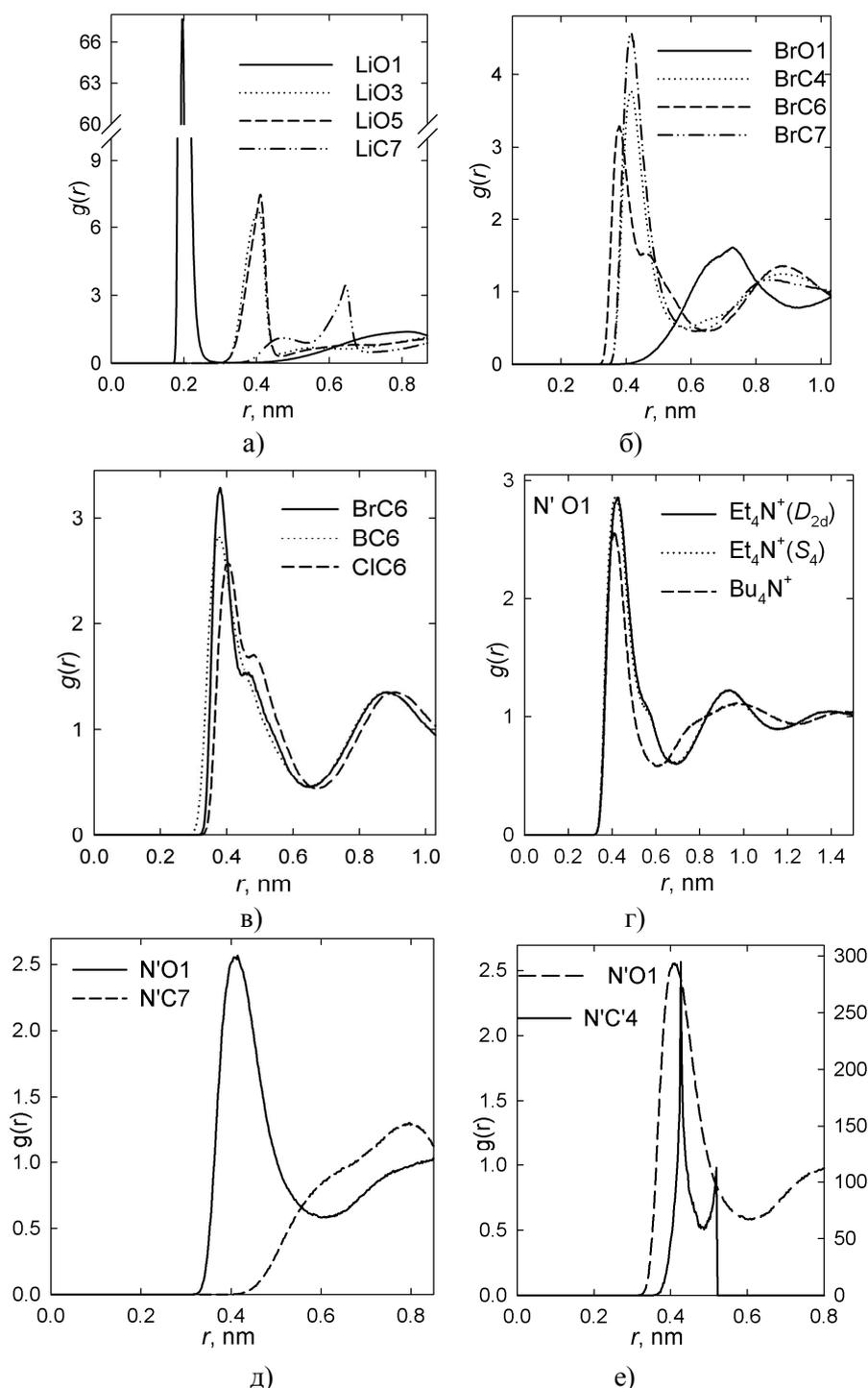


Рисунок 3. Избранные ФРП центр иона – атомы молекул ПК.

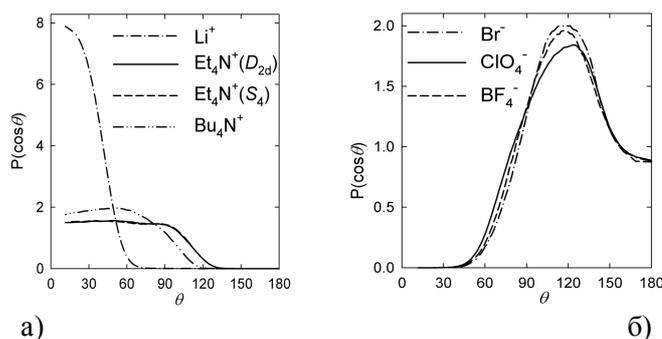
Понять причины такого различия можно, сравнивая межмолекулярную межатомную ФРП N'-O1 и внутримолекулярную межатомную ФРП N'-C4 (для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ -ПК и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  соответственно). Рис. 3е) свидетельствует, что наиболее вероятное расстояние между центром  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (т.е. атомом азота) и атомом кислорода O1 ПК оказывается меньше, чем наиболее вероятное расстояние между атомом азота и периферийной метильной группой  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ . Это является однозначным указанием на эффект проникновения молекул растворителя в пустоты между радикалами катиона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в пределах его ПСО. Аналогичный эффект для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  судя по высокому координационному числу ( $\approx 10$ ) и чуть большим значениям положения первого максимума и минимума на ФРП N'-O1, по сравнению с  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , отсутствует.

**Таблица 5.** Значения координационных чисел ( $n$ ) иона и нахождения максимумов и минимумов на ФРР.

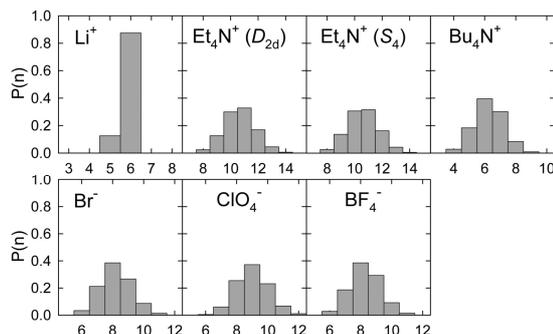
ФРР	$r_1^{\max}$	$g_1^{\max}$	$r_1^{\min}$	$g_1^{\min}$	$n$
$\text{Bu}_4\text{N}^+$ (N'O1)	0.42	2.57	0.60	0.58	6.25
$\text{Et}_4\text{N}^+$ ( $D_{2d}$ ) (N'O1)	0.43	2.86	0.69	0.60	10.7
$\text{Et}_4\text{N}^+$ ( $S_4$ ) (N'O1)	0.42	2.88	0.68	0.61	10.6
$\text{Li}^+$ (LiO1)	0.20	67.7	0.34	0.02	5.9
$\text{ClO}_4^-$ (ClC7)	0.44	3.83	0.63	0.44	9.0
$\text{BF}_4^-$ (BC7)	0.42	3.42	0.62	0.45	8.3
$\text{Br}^-$ (BrC7)	0.42	4.57	0.61	0.45	8.2

Анионы, в отличие от катионов, почти с равной вероятностью координируются тремя атомами ПК: С4, С6 и С7 (рис. 3б)). При этом характер координации и интенсивность взаимодействия анионов  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{BF}_4^-$  с ближайшим молекулярным окружением, во-первых, отличаются для различных анионов, а во-вторых, близки к таковым для катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  (рис. 3г), 3д), табл. 4). Координационные числа для исследованных анионов соответственно лежат в пределах 8-9 единиц.

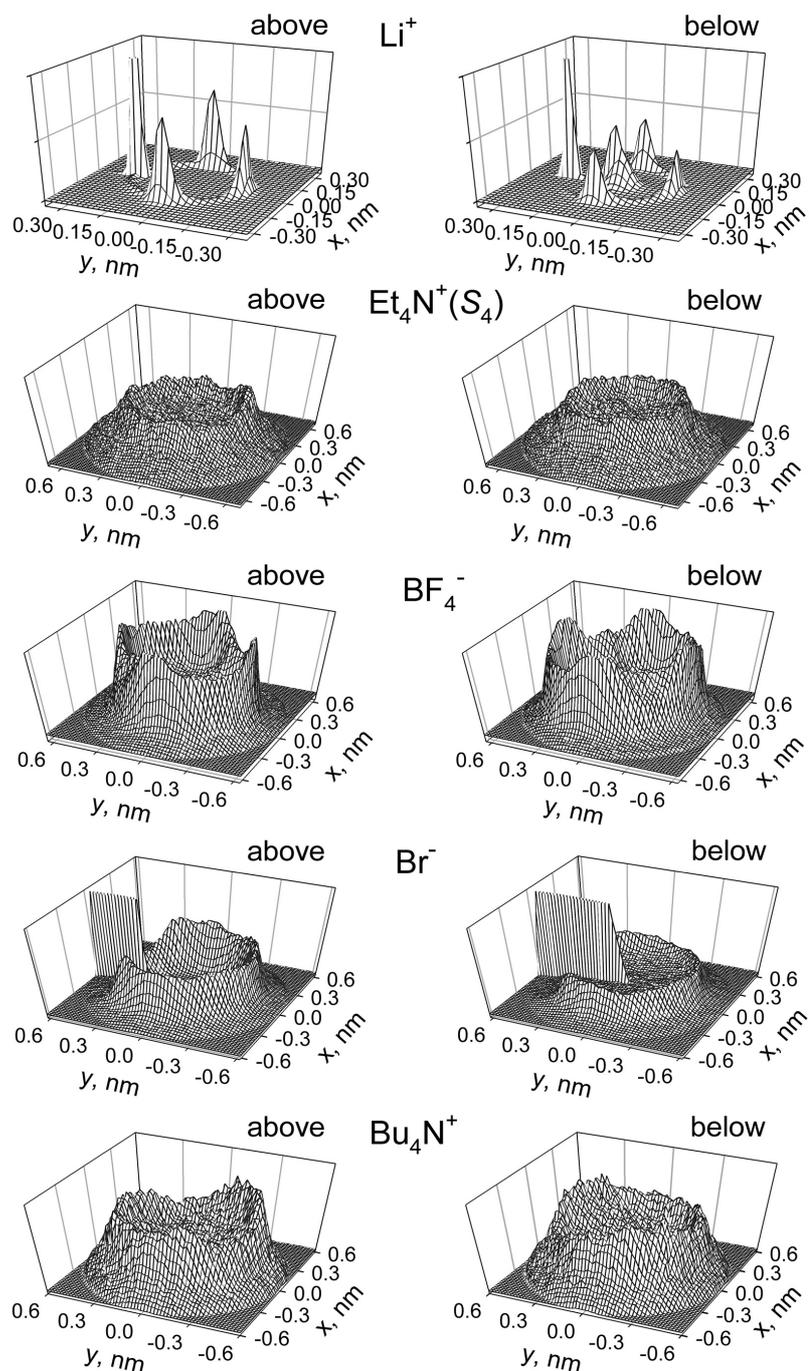
Ориентационные координационные функции (рис. 4), показывающие распределение вероятности возможного расположения вектора дипольного момента молекулы ПК и вектора, соединяющего центр иона с ближайшим координирующим атомом молекулы ПК в пределах ПСО, имеют существенно разный вид для  $\text{Li}^+$ , ТАА катионов и анионов.


**Рисунок 4.** Распределение косинусов углов между направлением от центра иона к координационному центру молекулы растворителя в ПСО и ее дипольным моментом.

Для катиона  $\text{Li}^+$ , наиболее вероятная ориентация молекул ПК в его ПСО (рис. 4) соответствует расположению дипольных молекул растворителя по силовым линиям электростатического поля координирующего иона. Для катионов ТАА дипольные моменты молекул ПК в пределах ПСО в значительной мере дезориентированы и соответствующие ориентационные корреляционные функции характеризуются широким распределением от 0 до 100°. Для анионов ориентация молекул ПК в их сольватных оболочках определяется не только ион-дипольным взаимодействием, но и множественностью центров координации анионов. Как следствие, наиболее вероятный угол между вектором дипольного момента ПК в ПСО анионов и вектором (центр аниона – атом С7 ПК) равен не 180°, как можно было бы ожидать, а 120°.


**Рисунок 5.** Распределения координационных чисел некоторых ионов в ПК.

Распределение координационных (соolvатных) чисел исследованных ионов в пределах ПСО показано на рис. 5. Следует отметить, что ТАА катионы и все исследованные анионы характеризуются разбросом КЧ в пределах 4 единиц, что лишний раз указывает на рыхлость соответствующих ПСО этих ионов. В противоположность этому, ПСО катиона  $\text{Li}^+$  характеризуется практически унимодальностью распределения: КЧ = 6 реализуется с вероятностью 0.9, и лишь 10% припадает на КЧ = 5. Малая величина КЧ для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  получается вследствие проникновения молекул ПК внутрь иона. Фактически молекулы в ПСО делят объем с углеводородными радикалами катиона.



**Рисунок 6.** Проекция распределения координационных центров молекул ПК в ПСО ионов на плоскость. Раздельно показаны проекции из верхней и нижней половин пространства. На рисунке для  $\text{Li}^+$  не показан один атом, имеющий координаты  $x = y = 0$ .

Наконец 3-х мерные (3D) распределения координационных центров катионов (атом O1) и анионов (атом C7) молекулы ПК в пределах первых сольватных оболочек показаны на рис. 6. Как следует из анализа этих рисунков, ионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  фактически не имеют строго определенных конфигураций молекул в их ПСО. Все 3D распределения, если исходить из методики их построения (MDNAES [27]), фактически имеют сферическую симметрию. Лишь для катиона  $\text{Li}^+$  на основании анализа соответствующих пиков на 3D распределении можно выделить октаэдрический характер организации молекул ПК в его ПСО.

#### *Динамика ионной сольватации в ПСО ионов*

Для описания микродинамики молекул ПК в ПСО ионов использовали следующие количественные характеристики: трансляционные коэффициенты диффузии ( $D_{\text{ПСО}}$ ) (табл. 5), спектры заторможенных трансляций  $S_{\text{vv}}$  (рис. 7) и либраций  $S_{\text{ww}}$  (рис. 8), автокорреляционные функции (АКФ) переориентации дипольных моментов молекулы ПК ( $C_{\mu\mu}$ ) (рис. 9), а также соответствующие молекулярные времена дипольной переориентации ( $\tau_{\mu}$ ) (табл. 5).

Трансляционные коэффициенты диффузии были рассчитаны по формуле Грина-Кубо из АКФ поступательной скорости ( $C_{\text{vv}}$ ) центров масс молекул ПК в ПСО ионов

$$D(\text{ПСО}) = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} C_{\text{vv}}(t) dt. \quad (2)$$

Спектральные функции были получены как косинус Фурье-преобразования нормированных АКФ поступательной и вращательной скоростей

$$S_{AA}(\omega) = \int_0^{\infty} \hat{C}_{AA}(t) \cos(\omega t) dt. \quad (3)$$

Переориентационные АКФ дипольного момента и их соответствующие времена релаксации (переориентации) по формулам

$$C_{\mu\mu}(t) = \left\langle \frac{\bar{\mu}(0)\bar{\mu}(t)}{|\bar{\mu}(0)||\bar{\mu}(t)|} \right\rangle, \quad (4)$$

$$C_{\mu\mu}(t) = \text{const} \exp(-t/\tau_{\mu}). \quad (5)$$

Первое, на что следует обратить внимание, что спектры заторможенных трансляций (рис. 7) и либраций (рис. 8) для молекул ПК в первых сольватных оболочках всех ионов, кроме  $\text{Li}^+$ , практически совпадают с таковыми для чистого (объемного) растворителя. На основании этого можно сделать вывод о том, что ТАА катионы, а также исследованные анионы практически не влияют на трансляционную и вращательную динамику молекул растворителя в своем ближайшем окружении. Этот вывод подтверждается также близостью коэффициентов трансляционной самодиффузии молекул ПК в ПСО этих ионов к соответствующей величине для чистого ПК ( $(0.51-0.55) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ) (табл. 2 и 6).

В случае катиона  $\text{Li}^+$  спектры заторможенных трансляций (рис. 7) и либраций (рис. 8) молекул ПК в ПСО демонстрируют значимое различие по сравнению с чистым (объемным) растворителем. При этом трансляционная динамика молекул ПК в ПСО  $\text{Li}^+$  существенно замедляется, так как величина  $D_{\text{ПСО}}$  для ПК оказывается в 2 раза меньше, чем для чистого растворителя.

Примечательно, что наибольшие отличия в динамике молекул ПК в ПСО ионов характерны для переориентации дипольных моментов. Так, если для чистого ПК соответствующее время дипольной (молекулярной) релаксации составляет 36 пс, для анионов – в пределах 50 пс, для катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  – около 70 пс, для катиона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  – 90 пс, а для катиона  $\text{Li}^+$  – 212 пс. Эти результаты, также как и переориентация АКФ (рис. 9) позволяют дискриминировать по характеру влияния ион-молекулярных взаимодействий не только анионы от катионов, но и катионы между собой.

Существенное замедление трансляционной и переориентационной динамики молекул ПК в ПСО катиона  $\text{Li}^+$  вполне укладывается в модель сольвофильной сольватации, обусловленной интенсивными ион-дипольными взаимодействиями. Очевидно, что такое влияние катиона  $\text{Li}^+$  на ближайшее молекулярное окружение является следствием образования достаточно прочной и хорошо структурированной ПСО, как это было показано на примере анализа микроструктурных характеристик ПСО.

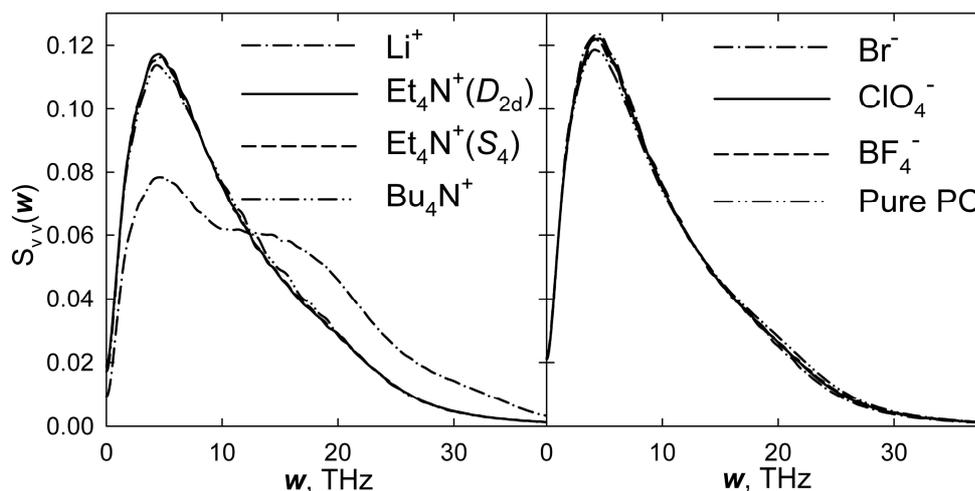


Рисунок 7. Спектры заторможенных трансляций катионов, анионов и чистого растворителя.

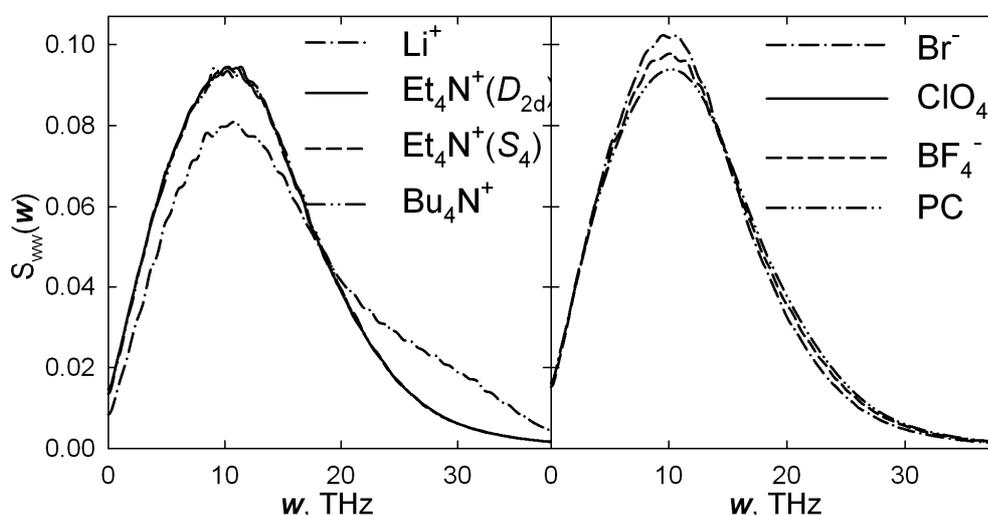


Рисунок 8. Спектры заторможенных либраций катионов, анионов и чистого растворителя.

Обращают на себя внимание значимые отличия в структурной ориентации ПСО  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и, соответственно, в переориентационной динамике молекул, от соответствующих характеристик для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и анионов. Фактически, проникновение молекул растворителя в пустоты между углеводородными радикалами  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  приводит к реализации так называемой сольвофобной сольватации, которая проявляется также в замедлении неких типов молекулярного движения молекул растворителя в ПСО иона и имеет отличную от  $\text{Li}^+$  природу, в частности обусловлена пространственными ограничениями молекул растворителя в ПСО.

Таблица 6. Динамические свойства молекул ПК в ПСО ионов при 25°C для систем IV-XI.

№ системы	система	$D$ (ПСО) $\cdot 10^9$ , $\text{м}^2/\text{с}$	$\tau_{\text{и}}$ , пс
IV	$\text{Li}^+$ + 215 ПК	$0.23 \pm 0.01$	212
VI	$\text{Br}^-$ + 215 ПК	$0.52 \pm 0.02$	51
VII	$\text{ClO}_4^-$ + 215 ПК	$0.51 \pm 0.01$	49
VIII	$\text{BF}_4^-$ + 215 ПК	$0.52 \pm 0.03$	49
IX	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$ + 215 ПК	$0.45 \pm 0.02$	70
X	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$ + 215 ПК	$0.47 \pm 0.02$	68
XI	$\text{Bu}_4\text{N}^+$ + 215 ПК	$0.42 \pm 0.02$	90

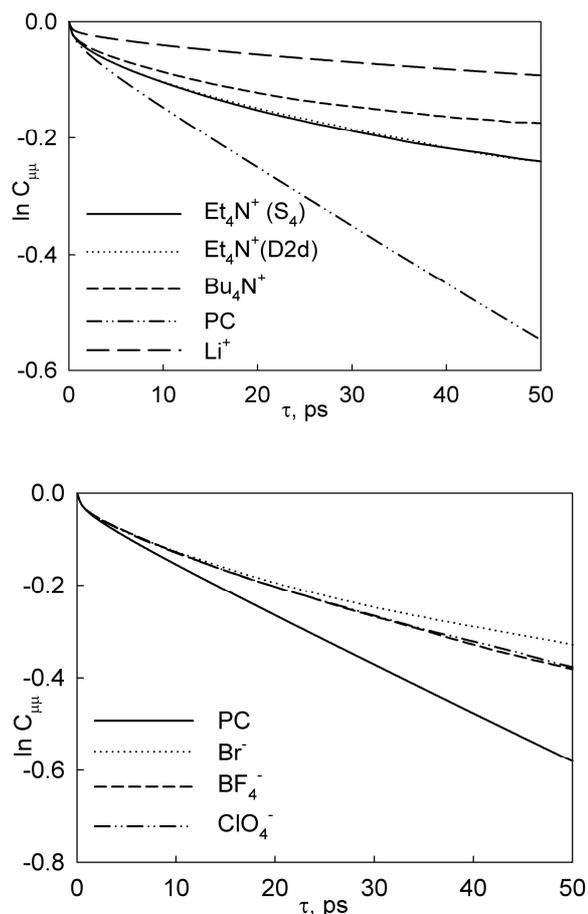


Рисунок 9. АКФ переориентации дипольных моментов молекулы ПК.

### Заключение

В работе выполнено детальное исследование микроструктуры и микродинамики молекулярного окружения в пределах первых сольватных оболочек ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  в пропиленкарбонате при  $25^\circ\text{C}$  с использованием метода молекулярно-динамического моделирования и авторских моделей силовых полей для растворителя и ионов.

Микроструктура ПСО ионов описана в терминах ФРП, ориентационных пространственных корреляционных функций, текущих координационных чисел, распределения сольватных чисел и трехмерных распределений центров координационных ионов.

Динамика ионной сольватации в пределах ПСО ионов представлена трансляционными коэффициентами самодиффузии, спектрами заторможенных трансляций и либраций, автокорреляционными функциями переориентации дипольных моментов молекулы ПК и соответствующими временами дипольной переориентации.

На основании совокупности структурных и динамических характеристик исследованные ионы можно разделить на три группы: 1) катион  $\text{Li}^+$ , 2) анионы и катион  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , 3) катион  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ .

Для катиона  $\text{Li}^+$  характерно образование прочной, хорошо структурированной ПСО, образованной за счет интенсивного катион-дипольного взаимодействия с окружающим молекулярным растворителем. Как следствие, трансляционная и переориентационная динамика молекул ПК в ПСО  $\text{Li}^+$  замедляется. Подобного рода ион-молекулярные взаимодействия, по аналогии с гидрофильной сольватацией, можно охарактеризовать как ярко выраженную сольвофильную сольватацию.

Для анионов  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ , а также катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  влияние на окружающий растворитель выражено в минимальной степени. Эти ионы можно отнести к слабосольватированным ионам в ПК.

В случае  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в силу его относительно большого размера, как и для предыдущей группы ионов, можно было бы ожидать еще менее выраженное воздействие на растворитель в пределах ПСО за счет ион-дипольных взаимодействий. Однако, благодаря проникновению молекул ПК в пустоты между углеводородными радикалами  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , что фиксируется на соответствующих ФРП, можно идентифицировать незначительное замедление переориентационной динамики молекул растворителя в ближайшем молекулярном окружении этого ТАА иона. Подобного рода сольватационные эффекты, порождаемые пространственными ограничениями, принято считать сольвофобной сольватацией, по аналогии с гидрофобной сольватацией в водных растворах.

### Литература

1. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104, No. 10. – P. 4303-4417.
2. Chen W., Rakhi R.B., Alshareef H.N. High energy density supercapacitors using macroporous kitchen sponges // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 14394-14402.
3. Structure and dynamics of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  solvation shells in liquid DMSO: molecular dynamics simulations / O. N. Kalugin, M. N. Volobuev, A. V. Ishchenko, A. K. Adya // J. Mol. Liquids. – 2000. – Vol. 85, N 3. – P. 299-312.
4. Microscopic structure of liquid dimethyl sulphoxide and its electrolyte solutions: molecular dynamics simulations / A. K. Adya, O. N. Kalugin, M. N. Volobuev, Ya. V. Kolesnik // Mol. Phys. – 2001. – Vol. 99, N 10. – P. 835-854.
5. Калугин О. Н., Волобуев М. Н., Колесник Я. В. Молекулярно-динамическое моделирование микроструктуры и динамики ионной сольватации в диметилсульфоксиде: влияние заряда иона // Хим. Физика. – 2002. – Т. 21, № 7. – С. 16-29.
6. Калугин О. Н., Колесник Я. В. Спектри автокореляційних функцій струму розчинів  $\text{LiBF}_4$  в ацетонітрилі // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2002. – Вип. 42, Ч. 1. – С. 42-44.
7. Калугін О. М. Мікроструктура, динаміка іонів і молекул та міжчастинкові взаємодії в неводних електролітних розчинах: комп'ютерне моделювання // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2002. – Вип. 42, Ч. 1. – С. 63-65.
8. Колесник Я. В., Калугин О. Н. Коллективное движение зарядов в растворах тетрафторбората лития в ацетонитриле // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 4. – С. 485-487.
9. Калугин О. Н., Колесник Я. В. Структурные особенности сольватации и ассоциации в растворах  $\text{LiClO}_4$  в метаноле // Ж. физ. Химии. – 2003. – Т. 77, № 6. – С. 1-3.
10. Solvation of solvophilic and solvophobic ions in dimethyl sulphoxide: microscopic structure by molecular dynamics simulations / O. N. Kalugin, A. K. Adya, M. N. Volobuev, Ya. V. Kolesnik // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 5, N 8. – P. 1536-1546.
11. Калугин О. Н., Колесник Я. В. Микроскопические модели трансляционной динамики ионов и молекул растворителя в электролитных растворах в метаноле // Вестник Харьковского национального университета. Химия. – 2003. – Вип. 10(33), № 596. – С. 23-29.
12. Калугин О. Н., Пазюра Ю. И., Колесник Я. В. Внутренняя структура тетраалкиламмониевых ионов в бесконечно разбавленных растворах в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и метаноле // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2005. – Вип. 13 (36), № 669. – С. 162-168.
13. Чабан В. В., Колесник Я. В., Калугин О. Н. Молекулярно-динамическое моделирование структуры и динамики неводных электролитных растворов в углеродных нанотрубках. Ацетонитрил и диметилсульфоксид // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2005. – Вип. 12 (35), № 648. – С. 223-226.
14. Калугин О. Н., Чабан В. В., Колесник Я. В. Корреляции вращательного и поступательного движений молекул метанола в чистом растворителе и в бесконечно разбавленном растворе перхлората лития // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, № 8. – С. 1-8.
15. Чабан В. В., Калугин О. Н. Трансляционная и вращательная динамика молекул диметилсульфоксида в чистом растворителе и в присутствии  $\text{Li}^+$  // Химическая физика. – 2006. – Т. 25, № 6. – С. 3-12.

16. Adya A. K., Kalugin O. N., Howells W. S. Dynamics and structure of nickel chloride – methanol solutions: quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulations // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19, N 3. – P. 415120.
17. Chaban V. V., Kalugin O. N. Structure and dynamics in methanol and its lithium ion solution confined by carbon nanotubes // *Journal of Molecular Liquids.* – 2009. – Vol. 145. – P. 145-151.
18. Microscopic Structure and Dynamics of LiBF<sub>4</sub> solutions in Cyclic and Linear Carbonates / O.O. Postupna, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo. // *J. Phys. Chem. B.* –2011. – V. 115.– P. 14563-14571.
19. Калугин О. Н., Колесник Я. В., Волобуев М. Н. Микроскопическая структура и динамика частиц в ион-молекулярных системах на основе ацетонитрила, диметилсульфоксида и метанола: молекулярно-динамическое моделирование / Научное наследие Н. А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии. Под ред. В. И. Лебеда, Н. О. Мчедлова-Петросяна и Ю. В. Холина. –Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2007. – С. 408-524.
20. Kalugin O.N. Microscopic structure and dynamics of molecular liquids and electrolyte solutions confined by Carbon NanoTubes: molecular dynamics simulations / O.N. Kalugin, V.V. Chaban, O.V. Prezhdo. Chapter 16, pp.325-344. In: *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications* / [Ed. by S.Yellampalli]. – Rijeka, Croatia: InTECH, 2011.– 454 p.
21. Поступная Е.А., Колесник Я.В., Калугин О.Н. Микроскопическая структура растворов LiBF<sub>4</sub> в смесях циклических и линейных эфиров // *Вісник Харківського національного університету.* – 2009, Вип. 17(40), № 870 – с. 75-86.
22. Computational and NMR study of quaternary ammonium ion conformations in solution / V.B. Luzhkov, F. Österberg, P. Acharya, J. Chattopadhyaya, J. Åqvist // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4, No 21. – P. 4640-4647.
23. Markus Y., Kamlet M.J., Taft R.W. Linear solvation energy relationships. Standard gibbs free energies and enthalpies of transfer of ions from water into nonaqueous solvents // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92, No 12. – P. 3613–3622.
24. Derivation of Class II Force Fields. 4. van der Waals Parameters of Alkali Metal Cations and Halide Anions / Peng Z., Ewig C.S., Hwang H.-J., Waldman M., Hagler A.T. // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 107, No. 39. – P. 7243-7252.
25. Heinje G., Luck W.A.P., Heinzinger K. Molecular dynamics simulation of an aqueous NaClO<sub>4</sub> solution // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91, No. 2. – P. 331-338.
26. Soetens J.C., Millot C., Maigret B. Molecular Dynamics Simulation of LiBF<sub>4</sub> in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Dimethyl Carbonate Solvents // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – Vol. 102, No. 7. – P. 1055-1061.
27. Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. MDNAES: программный комплекс для компьютерного моделирования ион-молекулярных систем методом молекулярной динамики (МД) // *Вестн. Харьк. Унив. Химическая Серия.* – 1999. – Т. 454, No 4(27). – С. 58-79.
28. Moumouzias G., Ritzoulis G. Relative Permittivities and Refractive Indices of Propylene Carbonate + Toluene Mixtures from 283.15 K to 313.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* – 1997. – Vol. 42, N 4. – 710-713.

#### References

1. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104, No. 10. – P. 4303-4417.
2. Chen W., Rakhi R.B., Alshareef H.N. High energy density supercapacitors using macroporous kitchen sponges // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 14394-14402.
3. Structure and dynamics of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> solvation shells in liquid DMSO: molecular dynamics simulations / O. N. Kalugin, M. N. Volobuev, A. V. Ishchenko, A. K. Adya // *J. Mol. Liquids.* – 2000. – Vol. 85, N 3. – P. 299-312.
4. Microscopic structure of liquid dimethyl sulphoxide and its electrolyte solutions: molecular dynamics simulations / A. K. Adya, O. N. Kalugin, M. N. Volobuev, Ya. V. Kolesnik // *Mol. Phys.* – 2001. – Vol. 99, N 10. – P. 835-854.

5. O. N. Kalugin, M. N. Volobuev, Ya. V. Kolesnik // *Khimicheskaya Fizika*. – 2002. – V. 21, No. 7. – P. 16-29. [in Russian]
6. O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik // *Visnyk Lvivskogo universitetu. Seria khimichna*. – 2002. – Issue 42, Part 1. – P. 42-44. [in Ukrainian]
7. O. N. Kalugin // *Visnyk Lvivskogo universitetu. Seria khimichna*. – 2002. – Issue 42, Part 1. – P. 63-65. [in Ukrainian]
8. Ya. V. Kolesnik, O. N. Kalugin // *Elektrokhimiya*. – 2003. – Vol. 39, No 4. –P. 485-487. [in Russian]
9. O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik // *Zhurnal fizicheskoi khimii* – 2003. –Vol. 77, No 6. – P. 1-3. [in Russian]
10. Solvation of solvophilic and solvophobic ions in dimethyl sulphoxide: microscopic structure by molecular dynamics simulations / O. N. Kalugin, A. K. Adya, M. N. Volobuev, Ya. V. Kolesnik // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 5, N 8. – P. 1536-1546.
11. O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik // *Visn. Hark. Nac. Univ., № 596, Ser. Him., issue 10(33), P. 23.* [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2003/03.pdf>]
12. O. N. Kalugin, Yu. I. Pazjura, Ya. V. Kolesnik // *Visn. Hark. Nac. Univ., № 669, Ser. Him., issue 13(36), P. 162.* [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2005/28.pdf>].
13. V. V. Chaban, O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik // *Visn. Hark. Nac. Univ., № 648, Ser. Him., issue 12(35), P. 223.* [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/>].
14. O. N. Kalugin, V. V. Chaban, Ya. V. Kolesnik // *Zhurnal fizicheskoi khimii*. –2006. – Vol. 80, No 8.– P. 1-8.
15. O. N. Kalugin, V. V. Chaban // *Khimicheskaya Fizika*. – 2006. – Vol. 25, No 6. – P. 3-12.
16. Adya A. K., Kalugin O. N. , Howells W. S. Dynamics and structure of nickel chloride – methanol solutions: quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulations // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – Vol. 19, N 3. – P. 415120.
17. Chaban V. V., Kalugin O. N. Structure and dynamics in methanol and its lithium ion solution confined by carbon nanotubes // *Journal of Molecular Liquids*. – 2009. – Vol. 145. – P. 145-151.
18. Microscopic Structure and Dynamics of LiBF<sub>4</sub> solutions in Cyclic and Linear Carbonates / O.O. Postupna, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo. // *J. Phys. Chem. B*. –2011. – V. 115.– P. 14563-14571.
19. O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik, M. N. Volobuev. Nauchnoe nasledie N. A. Ismailova i aktualnie problemi fizicheskoi khimii / Pod red. V. I. Lebedia, N. O. Mchedlova-Petrosiana i Yu. V. Holina. –Kh.: KhNU imeni V. N. Karazina, 2007. – S. 408-524. [in Russian]
20. Kalugin O.N. Microscopic structure and dynamics of molecular liquids and electrolyte solutions confined by Carbon NanoTubes: molecular dynamics simulations / O.N. Kalugin, V.V. Chaban, O.V. Prezhdo. Chapter 16, pp.325-344. In: *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications* / [Ed. by S.Yellampalli]. – Rijeka, Croatia: InTECH, 2011.– 454 p.
21. Postupnaya E.A., Kolesnik Ya.V., Kalugin O.N. // *Visn. Hark. nac. univ.* - 2009, V. 17(40), № 870 - P. 75-86. [in Russian]
22. Computational and NMR study of quaternary ammonium ion conformations in solution / V.B. Luzhkov, F. Österberg, P. Acharya, J. Chattopadhyaya, J. Ågvist // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4, No 21. – P. 4640-4647.
23. Markus Y., Kamlet M.J., Taft R.W. Linear solvation energy relationships. Standard gibbs free energies and enthalpies of transfer of ions from water into nonaqueous solvents // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92, No 12. – P. 3613–3622.
24. Derivation of Class II Force Fields. 4. van der Waals Parameters of Alkali Metal Cations and Halide Anions / Peng Z., Ewig C.S., Hwang H.-J., Waldman M., Hagler A.T. // *J. Phys. Chem. A*. – 1997. – Vol. 107, No. 39. – P. 7243-7252.
25. Heinje G., Luck W.A.P., Heinzinger K. Molecular dynamics simulation of an aqueous NaClO<sub>4</sub> solution // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91, No. 2. – P. 331-338.

26. Soetens J.C., Millot C., Maigret B. Molecular Dynamics Simulation of  $\text{LiBF}_4$  in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Dimethyl Carbonate Solvents // J. Phys. Chem. A. – 1998. – Vol. 102, No. 7. – P. 1055-1061.
27. Kalugin O.N., Volobuev M.N., Kolesnik Ya.V. // Vestn. Hark. Univ. Him. Ser. - 1999. - V. 454, No 4(27). - P. 58-79. [in Russian]
28. Moumouzias G., Ritzoulis G. Relative Permittivities and Refractive Indices of Propylene Carbonate + Toluene Mixtures from 283.15 K to 313.15 K // J. Chem. Eng. Data. – 1997. – Vol. 42, N 4. – 710-713.

*Поступила в редакцію 24 октября 2013 г.*

Т. В. Черножук, О. М. Калугін, Я. В. Колесник. Мікроструктура та динаміка іонної сольватації однозарядних іонів у пропіленкарбонаті.

З використанням авторської моделі силового поля (О.О. Postupna, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo. // J. Phys. Chem. B., 2011, V. 115, P. 14563-14571) для молекули пропіленкарбонату (ПК) виконано молекулярно-динамічне моделювання безмежно розведених розчинів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  та  $\text{ClO}_4^-$  в ПК при 25°C.

Показано, що катіон  $\text{Li}^+$  має достатньо структуровану першу сольватну оболонку (PCO) з КЧ = 6 та істотно сповільненою динамікою молекул у найближчому оточенні.

Катіон  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  характеризується сольвофобною сольватацією, яка виявляється у проникненні молекул розчинника в порожнини між вуглеводневими радикалами та у сповільненні переорієнтаційної динаміки у його PCO.

$\text{Et}_4\text{N}^+$ , а також усі аніони мають практично не структуровані PCO з мінімальною модифікацією трансляційної та переорієнтаційної динаміки молекул ПК в їх сольватних оболонках.

**Ключові слова:** пропіленкарбонат, однозарядні іони, молекулярно-динамічне моделювання, мікроструктура, сольватація.

T. V. Chernozhuk, O. N. Kalugin, Ya. V. Kolesnik. Microstructure and dynamics of single charged ions in propylene carbonate.

Molecular dynamics simulation of infinitely diluted solutions of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{ClO}_4^-$  in PC were performed at 25°C by using original model for PC molecule (O.O. Postupna, Y.V. Kolesnik, O.N. Kalugin, O.V. Prezhdo. // J. Phys. Chem. B., 2011, V. 115, P. 14563-14571).

$\text{Li}^+$  possess well-structured first solvation shell (FSS) with coordination number 6 and slow dynamics of molecules in FSS.

$\text{Bu}_4\text{N}^+$  demonstrates solvophobic solvation behavior due to the penetration of solvent molecules into empty space between hydrocarbon radicals which results in changes of reorientational dynamics of molecules.

$\text{Et}_4\text{N}^+$  and all anions have virtually non-structured FSS and minimally modifies reorientational and translational dynamics of PC molecules in their FSS.

**Key words:** propylene carbonate, single charged ions, molecular-dynamics simulation, microscopic structure, solvation.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 547.853.5:(542.913+543.42)

**ЭТИЛИРОВАНИЕ 6-АЦЕТИЛ-5-МЕТИЛ-7-ФЕНИЛ-4,7-ДИГИДРО[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-а]ПИРИМИДИНА****М. А. Колосов, О. Г. Кулык, Л. В. Чепелева, В. Д. Орлов**

Алкилирование 6-ацетил-5-метил-7-фенил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина этилбромидом в гетерогенной системе  $\text{KOH-H}_2\text{O-MeCN}$  приводит к образованию смеси двух изомеров, структуры которых были определены с помощью НОЕ-эксперимента. Перекристаллизация полученной смеси из  $\text{EtOAc}$  приводит к выделению основного продукта алкилирования – 6-ацетил-5-метил-7-фенил-4-этил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина.

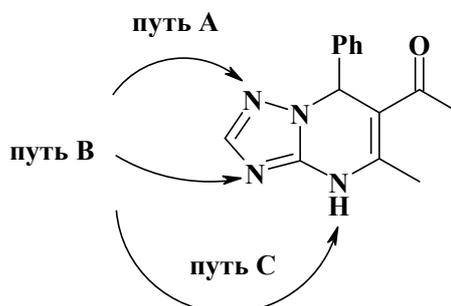
**Ключевые слова:** 4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин, алкилирование, 3-амино-1,2,4-триазол, ядерный эффект Оверхаузера.

Конденсированные ненасыщенные азолоазиновые системы привлекают внимание исследователей препаративностью получения [1–4], своей реакционной способностью, возможностью функционализации [5, 6] и биологической активностью [7]. Так, возможность функционализации 6-ацетил-5-метил-7-фенил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина **1** (продукта реакции 3-амино-1,2,4-триазола, бензальдегида и ацетилацетона в ДМФА) очевидна, чему способствует наличие ацетильной группы в молекуле этого соединения.

В то же время, ранее нами было показано, что активность ацетильной группы в молекулах родственных 5-ацетил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов всецело зависит от наличия заместителей в положении 1 гетероцикла [8]. В настоящей работе мы изучили возможность и направленность N-алкилирования соединения **1** в среде  $\text{KOH-H}_2\text{O-MeCN}$ , успешно применяемой для N-алкилирования упомянутых производных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов [9].

В литературе есть немногочисленные сведения об N-алкилировании производных дигидротриазоло[1,5-а]пиримидинов, однако большая часть из них касается соединений, не содержащих акцепторного заместителя в положении 6 гетероцикла [6, 10–12], и данные об их алкилировании не пригодны для предсказания такого процесса в нашем случае. Кроме того, N-алкилирование указанных соединений не проводилось в используемой нами системе  $\text{KOH-H}_2\text{O-MeCN}$ .

При N-моноалкилировании соединения **1**, в принципе, могут затрагиваться 3 реакционных центра: атомы N(1) (путь А), N(3) (путь В) и N(4) (путь С) (рис. 1):



**Рисунок 1.** Возможные пути алкилирования соединения **1**.

Отметим, что в тех сообщениях, где описывается алкилирование производных 7-арил-5-метил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов, единственным изомером всегда является N(4)-алкилпроизводное [6, 10–12].

Исходный 6-ацетил-5-метил-7-фенил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин **1** был получен при кипячении 3-амино-1,2,4-триазола, бензальдегида и ацетилацетона в ДМФА в течение 2-х часов (схема 1):

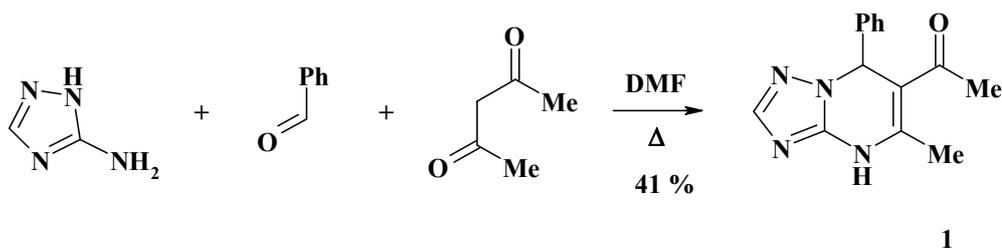
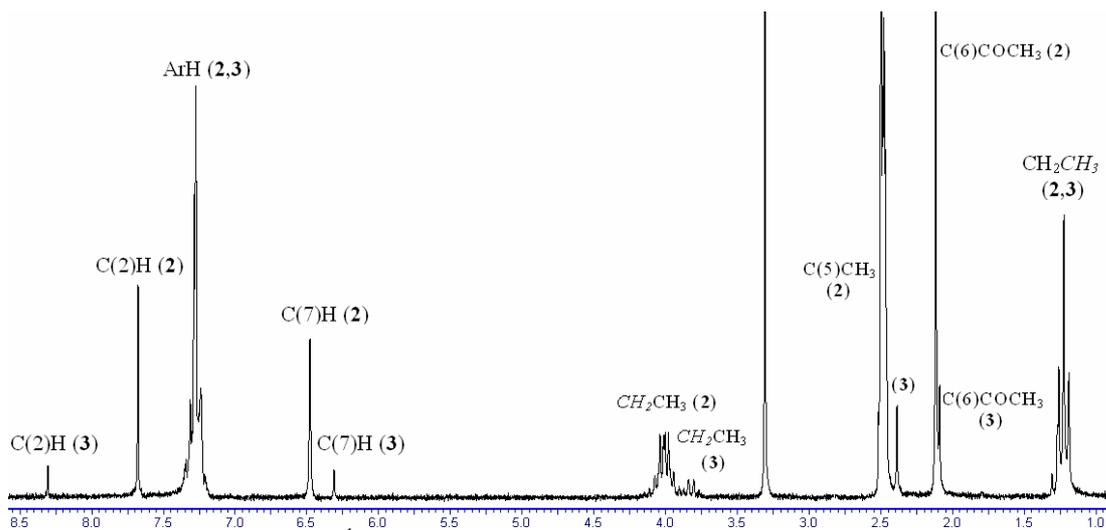


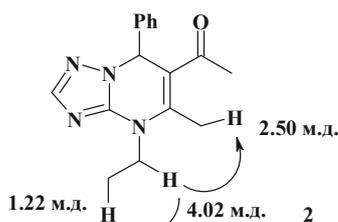
Схема 1

Далее проводили этилирование соединения **1** этилбромидом в гетерогенной системе  $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{MeCN}$ . Введение именно этильной группы обусловлено диастереотопностью протонов  $\text{NCH}_2$ -группы, а их мультиплетность позволяет проводить отнесение сигналов. Реакция алкилирования прошла с выходом 67 % и не сопровождалась загрязнением продукта какими-либо побочными соединениями. Согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР, в результате реакции была получена смесь двух изомеров – этилпроизводных **2** и **3** с приблизительным соотношением 5 : 1.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектры обоих компонентов смеси сходны. В них исчезает сигнал  $\text{N}(4)\text{H}$ -протона и появляются сигналы алкильных групп; сигнал  $\text{C}(7)\text{H}$ -протона, в отличие от соединения **1** (6.44 м. д.), находится при 6.48 м. д. (**2**) и при 6.31 м. д. (**3**); метильные группы имеют химические сдвиги 2.50 м. д. и 2.11 м. д. (**2**), а также 2.39 м. д. и 2.09 м. д. (**3**); сигналы  $\text{C}(2)\text{H}$ -протонов проявляются при 7.67 м. д. (**2**) и 8.30 м. д. (**3**), тогда как химический сдвиг  $\text{C}(2)\text{H}$ -протона в спектре соединения **1** составляет 7.63 м. д. (рис. 2):


 Рисунок 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр смеси продуктов алкилирования.

С целью установления строения основного и минорного продуктов алкилирования для полученной смеси был выполнен ряд экспериментов по ядерному эффекту Оверхаузера (NOE). Достаточно легко удалось установить, что основной компонент смеси **2** – это продукт  $\text{N}(4)$ -алкилирования (путь «С» на рис. 1): при подавлении протонов  $\text{CH}_2$ -группы основного изомера смеси (4.02 м. д.) активный отклик давали протоны  $\text{C}(5)\text{CH}_3$ -группы при 2.50 м. д. (рис. 3):


 Рисунок 3. Схема проведения NOE-эксперимента для основного компонента смеси (соединение **2**, путь алкилирования «С»)

Тогда вероятными структурами минорного продукта смеси **3** являются соединения **A** или **B** (рис. 4):

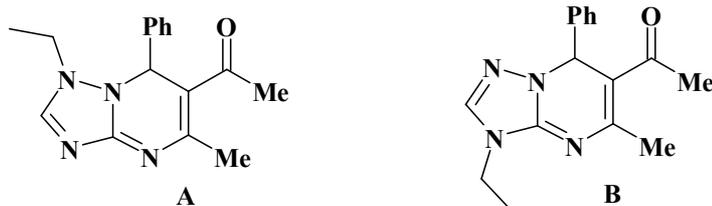


Рисунок 4. Возможные структуры минорного продукта алкилирования **3**.

Различить в смеси с помощью ядерного эффекта Оверхаузера минорные этилпроизводные типа **A** и **B** достаточно сложно, поэтому мы последовательно проводили NOE-эксперименты на сигналах таких протонов:

- С(7)Н (6.48 м. д. для **2**; 6.31 м. д. для **3**);
- ArH обоих продуктов (7.27 м. д.);
- СH<sub>2</sub>СH<sub>3</sub> обоих продуктов (1.26 м. д.).

Ожидалось, что N(1)-этилированное производное **A** с большей долей вероятности может давать ключевые отклики по сравнению с N(3)-этилпроизводным **B** (рис. 5):

- при облучении образца резонансной частотой протонов С(7)Н и ArH возможен отклик протонов СH<sub>2</sub>- и СH<sub>2</sub>СH<sub>3</sub>-групп;
- при облучении образца резонансной частотой протонов СH<sub>2</sub>СH<sub>3</sub>-группы возможен отклик протонов С(7)Н и ArH.

Вероятный резонанс между протонами С(7)Н и ArH, а также отклик протона С(2)Н при облучении протонов СH<sub>2</sub>СH<sub>3</sub>-групп должен являться общим для изомеров **A** и **B** и не отмечен на рис. 5.

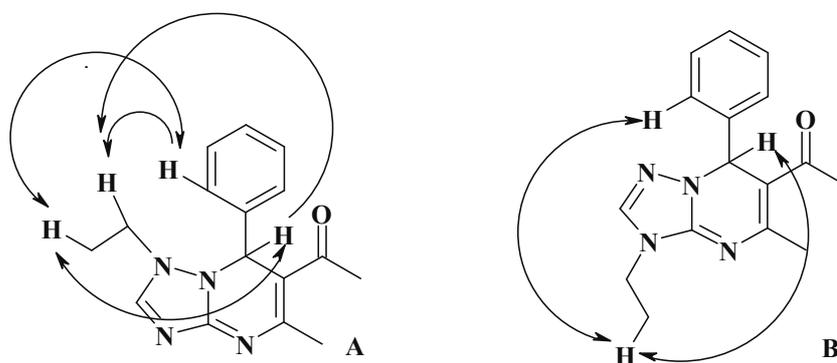


Рисунок 5. Схема проведения NOE-эксперимента на протонах С(7)Н, ArH и СH<sub>2</sub>СH<sub>3</sub> минорного продукта алкилирования **3**.

В реальности необходимые отклики наблюдались:

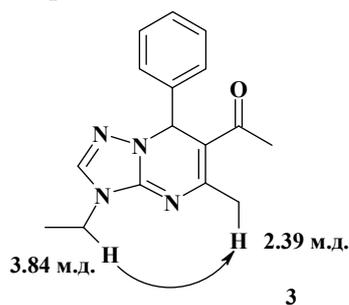
- только для протонов СH<sub>2</sub>СH<sub>3</sub>-группы (1.22 м. д.) в случае облучения протонов ArH при 7.27 м. д.;
- для сигналов всех протонов, кроме С(7)Н, при подавлении протонов СH<sub>2</sub>СH<sub>3</sub>-группы при 1.22 м. д.

Понятно, что такие отклики могут соответствовать обеим возможным структурам **A** и **B**.

Наконец, мы провели NOE-эксперимент на протонах СH<sub>2</sub>-группы минорного изомера **3** (3.84 м. д.), которые предельно удалены от протонов всех остальных групп, кроме СH<sub>2</sub>СH<sub>3</sub> и С(2)Н.

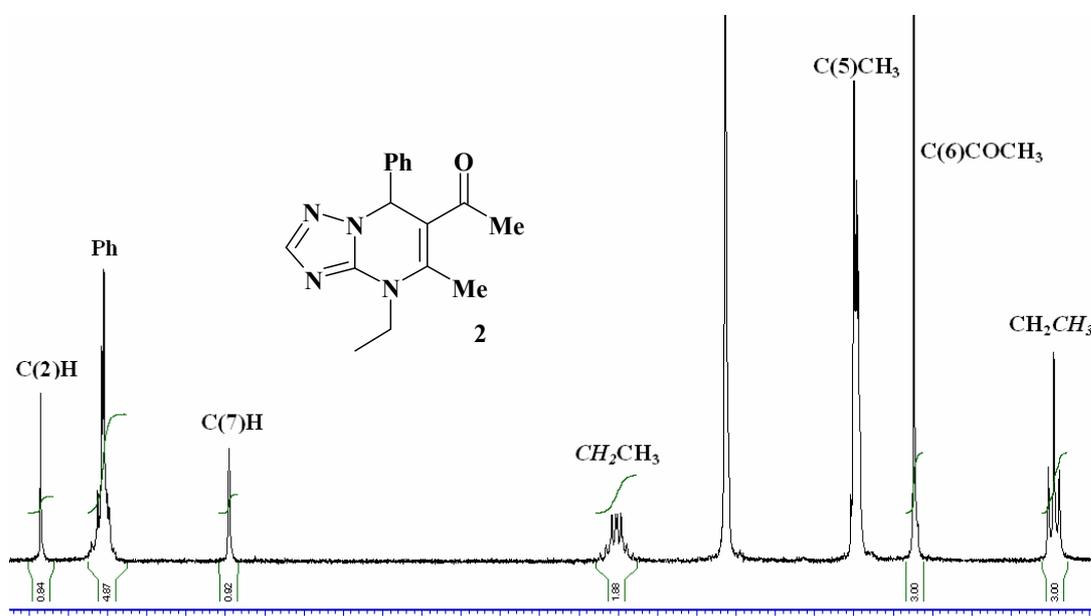
Тем не менее, именно при подавлении сигнала протонов этой группы слабый отклик дал синглет протона при 2.39 м. д. (рис. 6), который принадлежит группе С(5)СH<sub>3</sub> изомера **B**, так как в изомере **A** расстояние между протонами СH<sub>2</sub>- и С(5)СH<sub>3</sub>-групп слишком велико. Таким образом, минорный компонент смеси **3** является продуктом алкилирования исходного соеди-

нения **1** по пути **В**. Косвенным доказательством этого факта является отсутствие резонанса протонов  $\text{CH}_2$ -группы соединения **3** при подавлении сигналов  $\text{ArH}$  и  $\text{C}(7)\text{H}$ .



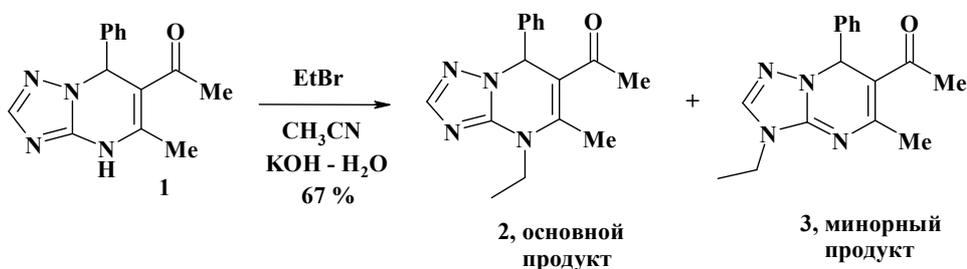
**Рисунок 6.** Схема проведения NOE-эксперимента на протонах  $\text{CH}_2$ -группы минорного продукта алкилирования.

Следует отметить, что нам удалось выделить основной продукт **2** перекристаллизацией полученной смеси из  $\text{EtOAc}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр индивидуального соединения **2** приведен на рис. 7.



**Рисунок 7.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр соединения **2**.

Таким образом, этилирование 6-ацетил-5-метил-7-фенил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина проходит с образованием смеси 4-этил- и 3-этилпроизводных (соединения **2** и **3**, соответственно) в соотношении 5 : 1 (схема 2).



**Схема 2**

### Экспериментальная часть

Измерение  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров, а также NOE-эксперимент проводили на спектрометре Varian Mercury VX-200 (200 МГц) в растворах  $\text{DMSO-d}_6$ . Масс-спектры измерены на приборе

Varian 1200L (ЭУ, 70ЭВ). ИК-спектры регистрировали на приборе Specord 75 IR в таблетках KBr. Температуры плавления определяли на аппарате Кофлера.

**6-Ацетил-5-метил-7-фенил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло-[1,5-а]пиримидин (1).** Смесь 3-амино-1,2,4-триазола (6 г, 0.071 моль), ацетилацетона (7.14 г, 0.071 моль) и бензальдегида (7.95 г, 0.075 моль) в 6 мл ДМФА кипятят с обратным холодильником в течение 2-х часов. По окончании реакции смесь охлаждают, добавляют 6 мл MeOH и дополнительно кипятят в течение 20 минут. Выпавший осадок фильтруют, промывая 3 раза по 5 мл MeOH. Выход 7.41 г (41%), т. пл. 242°C (лит. т. пл. 230°C [13]). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д., (J, Гц): 2.11 (3H, с, COCH<sub>3</sub>), 2.41 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 6.44 (1H, с, C(7)H), 7.25–7.28 (5H, м, Ph), 7.63 (1H, с, C(2)H), 10.74 (1H, с, NH). ИК (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1665 (C=O), 1569 (C=C), 1475 (C=C), 3170 (NH).

**6-Ацетил-5-метил-7-фенил-4-этил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин (2).** К смеси соединения **1** (5.0 г, 0.02 моль) в 60 мл MeCN прибавляют этилбромид (13.0 мл, 0.18 моль) и насыщенный водный раствор KOH (8.5 мл). Смесь кипятят с обратным холодильником 1 час, после чего выливают в 350 мл насыщенного водного раствора NaCl. Экстрагируют тремя порциями EtOAc по 40 мл. Экстракт промывают 50 мл воды, сушат Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтруют осушитель, фильтрат упаривают под пониженным давлением. Полученный маслообразный осадок (5.1 г) со временем затвердевает. Его кристаллизуют из смеси EtOAc-гексан (1:1), получают чистую смесь соединений **2** и **3** массой 4.26 г (77%). Перекристаллизация смеси соединений **2** и **3** массой 0.40 г из минимального количества EtOAc приводит к получению индивидуального соединения **2** (0.18 г) с т. пл. 78°C. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д., (J, Гц): 1.23 (3H, т, J = 7.1 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.12 (3H, с, COCH<sub>3</sub>), 2.5 (3H, с, C(5)CH<sub>3</sub>), 3.89–4.13 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.48 (1H, с, C(7)H), 7.20–7.36 (5H, м, Ph), 7.67 (1H, с, C(2)H). ИК (KBr ν, см<sup>-1</sup>): 1664 (C=O), 1601 (C=C), 1508 (C=C). MS, m/z (отн. интенсивность, %): 281 ((M-1)<sup>+</sup>, 90), 267 (75), 253 (75), 239 (35), 205 (95), 177 (100).

**6-Ацетил-5-метил-7-фенил-3-этил-3,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин (3, данные получены для смеси изомеров 2 и 3).** Спектр <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д., (J, Гц): 1.23 (3H, т, J = 7.1 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13 (3H, с, COCH<sub>3</sub>), 2.39 (3H, с, C(5)CH<sub>3</sub>), 3.75–3.95 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.31 (1H, с, C(7)H), 7.20–7.36 (5H, м, Ph), 8.31 (1H, с, C(2)H).

### Литература / References

1. Chebanov V.A., Gura K.A., Desenko S.M. // *Top. Heterocycl. Chem.* – 2010. – 23. – P. 41–84.
2. Sedash Yu.V., Gorobets N.V., Chebanov V.A., Konovalova I.S., Shishkin O.V., Desenko S.M. // *RSC Adv.* – 2012. – 2, № 17. – P. 6719–6728.
3. Gorobets N.V., Sedash Yu.V., Ostras K.S., Zaremba O.V., Shishkina S.V., Baumer V.N., Shishkin O.V., Kovalenko S.M., Desenko S.M., Van der Eycken E.V. // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – 51. – P. 2095–2098.
4. Kumari K., Raghuvanshi D. S., Singh K.N. // *Org. Prep.Proced. Intern.* – 2012. – 44. – P. 460–466.
5. Desenko S.M., Komykhov S.A., Orlov V.D. // *J. Het. Chem.* – 1998. – 35. – P. 989–990.
6. Lipson V.V., Desenko S.M., Ignatenko I.V., Shishkin O.V., Shishkina S.V. // *Russ. Chem. Bull.* – 2006. – 55, № 2. – P. 345–350.
7. Füller H., Hauschild F, Modersohn D, Thomas E. // *Pharmazie.* – 1971. – 26. – P. 554–562.
8. Kolosov M.A., Orlov V.D., Vashchenko V.V., Shishkina S.V., Shishkin O.V. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 2007. – 72, № 9. – P. 1219–1228.
9. Ханина Е.Л., Андабурская М.Б., Дубур Г.Я., Золотоябко Р.М. // *Изв. АН Латв. ССР.* – 1978. – 44, № 2. – С. 197–200.
10. Desenko S.M., Orlov V.D., Lipson V.V. // *Chem. Het. Comp.* – 1990. – 26, № 12. – P. 1362–1366.
11. Allen J., Bourbeau M., Wohlhieter G. // *J. Med. Chem.* – 2009. – 52, № 22. – P. 7044–7053.
12. Beck H., Degraffenreid M., Fox B. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2011. – 11, № 9. – P. 2752–2755.
13. Desenko S.M., Komykhov S.A., Orlov V.D., Meier H. // *J. Heterocycl. Chem.* – 1998. – № 4. – P. 989–990.

*Поступила в редакцию 01 октября 2013 г.*

М. О. Колосов, О. Г. Кулик, Л. В. Чепелева, В. Д. Орлов. Этилювання 6-ацетил-5-метил-7-феніл-4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідину.

Алкілювання 6-ацетил-5-метил-7-феніл-4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідину етилбромідом у гетерогенній системі  $\text{KOH-H}_2\text{O-MeCN}$  призводить до утворення суміші двох ізомерів, структури яких були встановлені за допомогою NOE-експерименту. Перекристалізація отриманої суміші з EtOAc призводить до виділення основного продукту алкілювання – 6-ацетил-4-етил-5-метил-7-феніл-4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідину.

**Ключові слова:** 4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин, алкілювання, 3-аміно-1,2,4-триазол, ядерний ефект Оверхаузера.

M. A. Kolosov, O. G. Kulyk, L. V. Chepeleva, V. D. Orlov. Ethylation of 5-acetyl-5-methyl-7-phenyl-4,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine.

Alkylation of 5-acetyl-5-methyl-7-phenyl-4,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine with ethyl bromide in heterogeneous system  $\text{KOH-H}_2\text{O-MeCN}$  leads to the formation of the mixture of two isomers. The structures of the latter were elucidated by NOE experiment. Recrystallization of the obtained mixture from EtOAc results in the major product of alkylation, 5-acetyl-4-ethyl-5-methyl-7-phenyl-4,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine.

**Key words:** 4,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, alkylation, 3-amino-1,2,4-triazole, nuclear Overhauser effect.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 547.853.1 + 789.1

**СИНТЕЗ ПОХІДНИХ ПІРИМІДИН-2,4,6-ТРИОНУ ТА 2-ТІОКСОПІРИМІДИН-4,6-ДІОНУ З ІМІДАЗОЛІДИНОВИМ ФРАГМЕНТОМ****Н. М. Колос, Д. І. Нікішин, Н. В. Чечіна, Л. Л. Замігало**

Трикомпонентною конденсацією аліфатичних гліоксалів, N,N-диметилбарбітурової (тіобарбітурової) кислоти і монозаміщених сечовин синтезовано піримідин-2,4,6-триони (2-тіоксопіримідин-4,6-діони) з імідазолідиновим циклом в положенні 5. Показано, що в реакції N,N-диметилбарбітурової кислоти, гідрату гліоксалю і N,N-диметилсечовини утворюється похідне тетраазаспіро[5.5]ундек-4-єну.

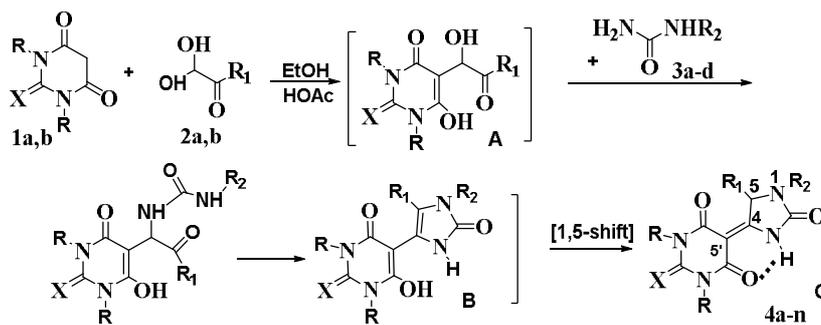
**Ключові слова:** N,N-диметилбарбітурова кислота, тіобарбітурова кислота, аліфатичні гліоксалі, R-сечовини, імідазолідин-2-они, тетраазаспіро[5.5]ундек-4-єн, одnoreакторний синтез.

Похідні імідазолу входять до складу біологічно важливих систем (ДНК, РНК, білки). Імідазольний гетероцикл є складовою багатьох лікарських препаратів різноманітної дії: анальгетиків [1-3], кардіоваскулярних [4], антивірусних, антимікробних [5-8], протипухлинних засобів [9-11] і антидепресантів [12]. Ряд похідних імідазолідин-2-ону проявляє локальну анестезуючу і антиаритмічну дію [13], виступають інгібіторами мускаринових рецепторів [14] і протеїнових кіназ [15,16].

Раніше нами було розроблено зручні one-pot синтези 4,5-ди- і 1,4,5-три- заміщених імідазолін-2-онів на основі циклічних  $\beta$ -дикетонів (1,3-диметилбарбітурова кислота, циклогександіон-1,3, 4-гідроксикумарин), арилгліоксалів і сечовин [17,18]. Для вивчення і розширення синтетичного потенціалу знайденого підходу до функціоналізованих похідних імідазоліну та з'ясуванню впливу  $\alpha$ -дикарбонільної компоненти на перебіг реакції ми дослідили продукти трикомпонентної конденсації барбітурових кислот **1a,b**, гліоксалів **2a,b**, і сечовин **3a-e**. Взаємодія вихідних компонент здійснювалась шляхом кип'ятіння еквімолярних кількостей реагентів в етанолі з каталітичними домішками AcOH протягом 30-40 хв. до початку випадіння осаду. Синтезовані продукти **4a-n** виявилися високоплавкими кристалічними сполуками білого або світло-бежевого кольору добре розчинними в полярних розчинниках.

Будову сполук **4a-n** (схема 1) встановлено з використанням спектральних методів і даних елементного аналізу. Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  продуктів **4a-c** наявні шестипротонні синглети метильних груп піримідинового фрагменту, синглет інтенсивністю в два протони в області близько 5.3 м.ч., сигнали протонів замісників карбамідного фрагменту, а також розширений синглет обмінного протону в області 11.7 м.ч., тоді як у випадку сполук **4d-j** на спектрограмах замість синглетів протонів  $\text{CH}_2$  групи присутні дублети протонів метильної групи і квартети метиного протона в області 5.9 м.ч. Зазначимо, що величини хімічних зсувів протонів метильної та метиленової груп, а також метиного протону сполук **4a-c,d-g** і **4h-j,k-n**, синтезованих на основі диметилбарбітурової та тіобарбітурової кислот, відповідно, практично не змінюються від характеру замісника в карбамідному фрагменті. Спектри ЯМР  $^{13}\text{C}$  свідчать про збереження всіх атомів карбону в кінцевій молекулі, а використання процедури ДЕРТ-135 дозволило встановити наявність третинного  $\text{sp}^3$  гібридного атому карбону близько 55 м.ч. і включити із спектрів четвертинні атоми карбону.

Для сполук **4h-n**, одержаних з використанням тіобарбітурової кислоти, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  присутні два синглети NH протонів піримідинтіонного залишку. Для сполуки **4k** було одержано двовимірний  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  NMQC-спектр, який вказав на наявність кореляційних піків між метильною групою, метиновим протоном і третинним атомом карбону. Отримані результати, дані елементного аналізу, а також мас-спектри деяких похідних дозволили нам ідентифікувати продукти **4a-n** як похідні 1-метил(арил)-5-R-імідазолідин-2-онів.



1a,b: R=Me, X=O (a), R=H, X=S (b); 2a,b: R<sub>1</sub> = H (a), R<sub>1</sub> = Me (b); 3a-d: R<sub>2</sub> = H (a), R<sub>2</sub> = Me (b); R<sub>2</sub> = Ph (c), R<sub>2</sub> = 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d); 4a-g: R=Me, X=O, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Me (a); R<sub>2</sub> = Ph (b); R<sub>2</sub> = 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c); R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H (d); R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Me (e); R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = Ph (f); R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (g); 4h-n: R=H, X=S, R<sub>2</sub> = Me (h); R<sub>2</sub> = Ph (i), R<sub>2</sub> = 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (j); R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H (k); R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Me (l); R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = Ph (m); R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (n).

Схема 1.

Так, в мас-спектрах синтезованих сполук **4d, f, g, k, l, m, o** максимальними за інтенсивністю є піки молекулярних іонів (див. експ. частину). Їх фрагментація, пов'язана, в першу чергу, з деструкцією імідазолідинового та піримідинового циклів і може бути наведена на прикладі мас-спектру сполуки **4g**:

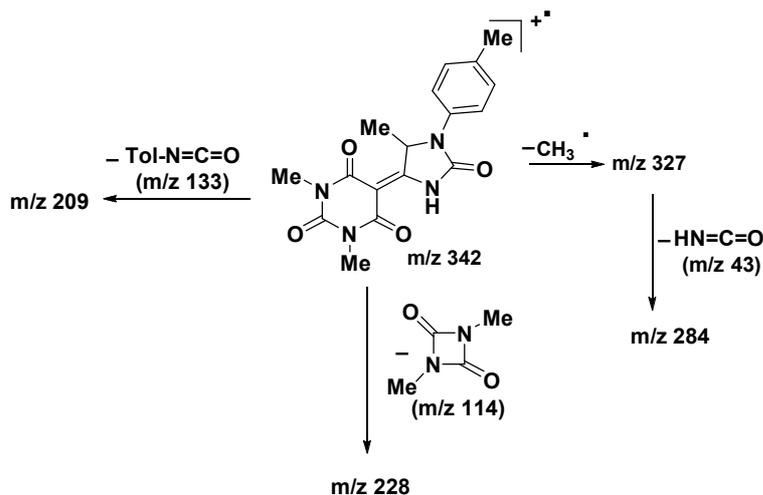


Схема 2.

Основними напрямками розпаду під дією електронного удару є відщеплення метильного радикалу з утворенням катіона з  $m/z$  327 та елімінування толілізоціанату (утворення катіон-радикалу з  $m/z$  209). Первинний акт фрагментації включає і розпад піримідинового циклу з викидом молекули 1,3-диметил-1,3-діазетидин-2,4-діону ( $m/z$  114) і утворенням дочірнього катіон-радикалу з  $m/z$  228.

Наявність метильної групи саме в положенні 1 імідазолідиного циклу підтверджена за допомогою ЯЕО, проведеного для імідазолідину **4a**. Насичення сигналу протонів *N*-метильної групи приводить до відклику на протонах метиленової групи, що свідчить про їх просторове зближення. Аналогічно було підтверджено і положення *N*-арильного радикала на прикладі сполуки **4i**. В експерименті спостерігається позитивний ефект Оверхаузера для протонів метиленової групи і *o*-протонів *N*-фенільного радикала.

Утворення імідазолідиного циклу в трикомпонентних конденсаціях за участю β-дикарбонільних сполук, арилгілоксалів та 1,3-бінуклеофільних реагентів, що було обговорено раніше [17], включає формування проміжного α-гідроксикетону А. Подальше нуклеофільне заміщення за участю найбільш стерично доступного нуклеофільного центру і наступна конденсація

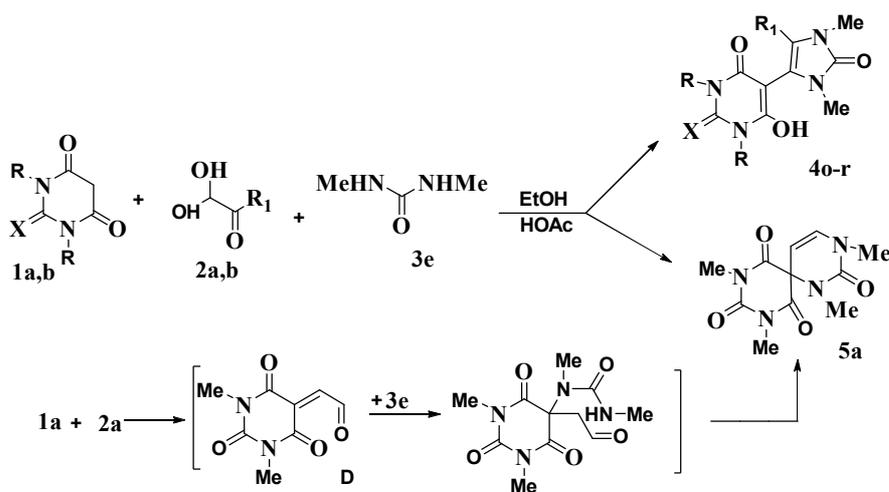
сація ведуть до утворення імідазолонів типу **4** (таутомерна форма **B**). Однак в розчинах ДМСО- $d_6$  фіксується інша таутомерна форма – імідазолідинова (**C**), що є наслідком 1,5-сигматропного зсуву атому водню. Цей процес є термодинамічно вигідним, оскільки нова таутомерна форма вміщує фрагмент спряженої  $\alpha,\beta$ -карбонільної сполуки і додатково стабілізована внутрішньомолекулярним водневим зв'язком, про що свідчить хімічний зсув обмінного протону близько 11,7 м.ч., який практично не змінюється від характеру замісника в положенні 1 п'ятичленного циклу. За відсутності замісника сигнал цього протона проявляється в області більш сильного поля (11.3 м.ч. сполуки **4d,k**), що свідчить про утворення слабшого ВМВЗ (синглет  $N(3)H$  протону не зв'язаного внутрішньомолекулярним зв'язком проявляється в області 10.2-10.5 м.ч. [17, 18]).

Близька за будовою таутомерна форма була зафіксована нами в кристалічному стані (дані РСА) для імідазолін-2-тіонів, одержаних в реакції монометилтіосечовини, гідратів арилглюксалів і 1,3-диметилбарбітурової кислоти, тоді як в розчинах ці сполуки існують практично повністю в імідазолін-2-тіольній формі [19]. В роботі [20] нами показано, що імідазоли, одержані з використанням тіобарбітурової кислоти і арилглюксалів, в розчинах в ДМСО- $d_6$  існують як суміш двох таутомерних форм (переважає форма **C**), а відсоток форми **B** зростає за наявності акцепторних груп в ароматичному циклі.

Зазначимо, що в конденсаціях за участю димедону або 4-гідроксикумарину, гідратів арилглюксалів і сечовин були одержані виключно імідазолін-2-они (таутомерна форма **B**), що зумовлено існуванням відповідних  $\beta$ -дикарбонільних сполук в енольній формі.

Трикомпонентною конденсацією барбітурових кислот **1a,b**, глюксалів **2a,b** і N,N-диметилсечовини **3e** було синтезовано продукти **4o-r**, (схема 3), що існують в розчині, за даними ЯМР  $^1H$ , в таутомерній формі **B**. Зазначимо, що сигнал протону гідроксильної групи сполук **4o-r** не проявляється на спектрограмах, що пов'язано з швидким обміном з водою, присутньою в дейтеророзчиннику.

Водночас в аналогічній реакції за участю глюксалю і N,N-диметилбарбітурової кислоти було виділено спіропіримідин **5a** (схема 3), будова якого підтверджена спектральними даними. Так, в спектрі ЯМР  $^1H$  цієї сполуки присутні синглети метильних груп диметилсечовинного фрагменту при 2.86 і 3.06 м.ч., шестипротонний синглет метильних груп піримідинового циклу, а також дублети вініленових протонів спіроциклу з  $J = 8.0$  Гц, що свідчить про їх цис-орієнтацію. Неочікуваний хід реакції можна пояснити утворенням в ході конденсації проміжного  $\alpha,\beta$ -ненасиченого альдегіду **D**. Близькі за будовою похідні були описані нами для арилглюксалів і 1,3-диметилбарбітурової кислоти [21]. Формування еналю, скоріше за все, є наслідком стерично утрудненого нуклеофільного заміщення гідроксигрупи в ацилоїні **A**, а подальша трансформація інтермедиату **D** проходить за наведеною нижче схемою:



4o: R=R<sub>1</sub>=Me, X=O; 4p,r: X=S, R=R<sub>1</sub>=H (p), R=H, R<sub>1</sub>=Me (r).

Схема 3.

Водночас відомо, що тіобарбітурова кислота і гліоксалі в слабокислому або нейтральному середовищах не схильні до утворення продуктів Кньюенагеля, в цих умовах формуються біс-адукти складу 2:1 [22], які можуть виступати інтермедіатами в синтезі імідазолів [18].

Раніше нами показано, що синтез сполук типу **4** не може бути наслідком проміжного утворення гідантоїна – продукту взаємодії гліоксалів з сечовинами [23], так як навіть при довготривалому кип'ятінні останнього з 1,3-диметилбарбітуровою кислотою [21] цільові продукти не були одержані.

### Експериментальна часть

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  записані на приладі Varian VX-200 Mercury (200 МГц), спектри ЯМР  $^{13}\text{C}$  – на спектрометрі Bruker AM-400 (100 МГц) в розчинах DMSO- $d_6$ , внутрішній стандарт – TMC. Мас-спектри виміряні на приладі Hewlett-Packard LC/MSD 1100 методом іонізації електронним ударом (потенціал іонізації 70 eV). Елементний аналіз виконано на приладі LECO CHNS-900. Температури плавлення визначені на столику Кофлера. Контроль за проходженням реакції і чистотою одержаних продуктів здійснювався за допомогою ТШХ на пластинках Silufol UV-254 в системах: толуол/етилацетат (1:1),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/i\text{-PrOH}$  (10:1), проявник – пари йода.

**Загальна методика синтезу похідних імідазолідин-2-онів (4a–n).** До еквімолярної суміші (по 1 ммоль) піримідину **1**, гідрату гліоксалю **2**, сечовини **3** в 10-15 мл етанолу додавали 5-7 крап. АсОН і витримували її за температури кипіння впродовж 30-40 хвилин. Реакційну суміш охолоджували, утворений осад відфільтровували, послідовно промивали 20 мл води і 5 мл етанолу та висушували.

**1,3-Диметил-5-(1-метил-2-оксоімідазолідин-4-иліден)піримідин-2,4,6-трион (4a).** Вихід 55%. Т.пл. 236-237 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 3.05 с (3H, NMe), 3.21 с (6H, 2NMe), 5.38 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 11.72 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 28.0 (2NMe), 35.9 (NMe), 55.2 ( $\text{C}^5$  imid.), 90.7 ( $\text{C}^5$  pyrimid.), 151.7 ( $\text{C}^4$  imid.), 155.9 (C=O), 161.6 (C=O), 163.8 (C=O), 174.0 (C=O). Знайдено, %: С 47.36; Н 4.68; N 22.75.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вираховано, %: С 47.62; Н 4.80; N 22.21.

**1,3-Диметил-5-(1-феніл-2-оксоімідазолідин-4-иліден)піримідин-2,4,6-трион (4b).** Вихід 57%. Т.пл. 276-277°С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 3.19 с (6H, 2NMe), 5.34 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.24-7.44 м (3H<sub>аром.</sub>), 7.58 д (2H<sub>аром.</sub>,  $J$  7.6 Гц), 11.68 с (1H, NH). Знайдено, %: С 57.36; Н 4.38; N 17.65.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вираховано, %: С 57.32; Н 4.49; N 17.83.

**1,3-Диметил-5-(1-(м-толіл)-2-оксоімідазолідин-4-иліден)піримідин-2,4,6-трион (4c).** Вихід 65%. Т.пл. 294-295 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 2.32 с (3H, MeAr), 3.18 с (6H, 2NMe), 5.32 с (2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.03-7.35 м (4H<sub>аром.</sub>), 11.70 с (1H, NH). Знайдено, %: С 58.92; Н 4.73; N 17.70.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вираховано, %: С 58.53; Н 4.91; N 17.05.

**1,3-Диметил-5-(5-метил-2-оксоімідазолідин-4-иліден)піримідин-2,4,6-трион (4d).** Вихід 73%. Т.пл. 241-242 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 1.39 д (3H, Me,  $J$  6.6 Гц), 3.14 с (6H, 2NMe), 5.18 кв (1H, CH,  $J$  6.6 Гц), 8.67 (1H, NH). 11.31 с (1H, NH). Мас-спектр,  $m/z$  (I,%): 252 ( $\text{M}^+$ , 100), 223 (5), 182 (20), 164 (18), 138 (9), 68 (12). Знайдено, %: С 47.53; Н 4.29; N 22.11.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{FN}_4\text{O}_4$ . Вираховано, %: С 47.62; Н 4.80; N 22.21.

**1,3-Диметил-5-(1,5-диметил-2-оксоімідазолідин-4-иліден)піримідин-2,4,6-трион (4e).** Вихід 58%. Т.пл. 255-256 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 1.37 д (3H, Me,  $J$  6.6 Гц), 3.05 с (3H, NMe), 3.21 с (6H, 2NMe), 5.97 кв (1H, CH,  $J$  6.6 Гц), 11.72 с (1H, NH). Знайдено, %: С 49.32; Н 5.23; N 21.15.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вираховано, %: С 49.62; Н 5.30; N 21.04.

**1,3-Диметил-5-(5-метил-2-оксо-1-фенілімідазолідин-4-иліден)піримідин-2,4,6-трион (4f).** Вихід 64%. Т.пл. 281-282 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 1.41 д (3H, Me,  $J$  6.6 Гц), 3.19 с (6H, 2NMe), 5.94 кв (1H, CH,  $J$  6.6 Гц), 7.20-7.40 м (3H<sub>аром.</sub>), 7.56 д (2H<sub>аром.</sub>,  $J$  7.6 Гц), 11.68 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 17.6 (Me), 28.2 (2NMe), 59.5 ( $\text{C}^5$  imid.), 91.3 ( $\text{C}^5$  pyrimid.), 122.2, 126.0, 129.5, 136.4 ( $\text{C}_{аром.}$ ), 151.9 ( $\text{C}^4$  imid.), 155.7 (C=O), 161.3 (C=O), 164.5 (C=O), 173.8 (C=O). Мас-спектр,  $m/z$  (I,%): 328 ( $\text{M}^+$ , 100), 313 (20),

283 (5), 209 (10), 185 (10), 118 (80), 77 (50). Знайдено, %: С 58.87; Н 4.83; N 17.21.  $C_{16}H_{16}N_4O_4$ . Вирахувано, %: С 58.53; Н 4.91; N 17.06.

**1,3-Диметил-5-(5-метил-2-оксо-1-(*m*-толіл)імідазолідин-4-іліден)піримідин-2,4,6-трион (4g).** Вихід 59%. Т.пл. 295-296 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 1.40 д (3H, Me,  $J$  6.6 Гц), 2.32 с (3H, MeAr), 3.18 с (6H, 2NMe), 5.92 кв (1H, CH,  $J$  6.6 Гц), 7.04-7.38 м ( $4H_{аром.}$ ), 11.70 с (1H, NH). Мас-спектр,  $m/z$  (I,%): 342 ( $M^+$ , 100), 327 (20), 284 (8), 168 (11), 132 (78), 107 (80), 77 (13), 91 (26). Знайдено, %: С 59.37; Н 5.63; N 16.21.  $C_{17}H_{18}N_4O_4$ . Вирахувано, %: С 59.64; Н 5.30; N 16.37.

**5-(1-Метил)-2-оксоімідазолідин-4-іліден)-2-тіоксогидропіримідин-4,6-діон (4h).** Вихід 60%. Т.пл. 218-219 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 3.15 с (3H, NMe), 5.37 с (1H,  $CH_2$ ), 11.79 с (1H, NH), 12.27 с (1H, NH), 12.35 с (1H, NH). Знайдено, %: С 40.17; Н 3.10; N 23.51.  $C_8H_8N_4O_3S$ . Вирахувано, %: С 40.00; Н 3.36; N 23.32.

**5-(2-Оксо-1-фенілімідазолідин-4-іліден)-2-тіоксогидропіримідин-4,6-діон (4i).** Вихід 67%. Т.пл. 270-271 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 5.35 с (2H,  $CH_2$ ), 7.32- 7.56 м ( $3H_{аром.}$ ), 7.70 д ( $2H_{аром.}$ ,  $J$  7.6 Гц), 11.78 с (1H, NH), 12.23 с (1H, NH), 12.33 с (1H, NH). Знайдено, %: С 51.53; Н 3.38; N 18.26.  $C_{13}H_{10}N_4O_3S$ . Вирахувано, %: С 51.65; Н 3.33; N 18.53.

**5-(2-Оксо-1-(*m*-толіл)імідазолідин-4-іліден)-2-тіоксогидропіримідин-4,6-діон (4j).** Вихід 59%. Т.пл. 297-298 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 2.39 с (3H, MeAr), 5.31 с (2H,  $CH_2$ ), 7.13-7.47 м ( $4H_{аром.}$ ), 11.74 с (1H, NH), 12.16 с (1H, NH), 12.29 с (1H, NH). Знайдено, %: С 53.23; Н 3.70; N 17.66.  $C_{14}H_{12}N_4O_3S$ . Вирахувано, %: С 53.16; Н 3.82; N 17.72.

**5-(5-Метил-2-оксоімідазолідин-4-іліден)-2-тіоксопіримідин-4,6-діон (4k).** Вихід 69%. Т.пл. 231-232 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 1.41 д (3H, Me,  $J$  6.6 Гц), 5.10 кв (1H, CH,  $J$  6.6 Гц), 8.73 с (1H, NH), 11.33 с (1H, NH), 12.06 с (1H, NH), 12.19 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.ч.: 19.6 (Me), 56.5 ( $C^5$  imid.), 91.7 ( $C^5$  pyrimid.), 154.9 ( $C^4$  imid.), 160.7 (C=O), 163.7 (C=O), 175.2 (C=O), 177.8 (C=S). Мас-спектр,  $m/z$  (I,%): 240 ( $M^+$ , 100), 198 (5), 170 (5), 138 (45), 110 (30), 82 (10). Знайдено, %: С 40.15; Н 3.30; N 23.24.  $C_8H_8N_4O_3S$ . Вирахувано, %: С 40.00; Н 3.36; N 23.32.

**5-(1,5-Диметил-2-оксоімідазолідин-4-іліден)-2-тіоксогидропіримідин-4,6-діон (4l).** Вихід 70%. Т.пл. 242-243 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 1.38 д (3H, Me,  $J$  6.6 Гц), 3.15 с (3H, NMe), 5.90 кв (1H, CH,  $J$  6.6 Гц), 11.79 с (1H, NH), 12.27 с (1H, NH), 12.25 с (1H, NH). Знайдено, %: С 42.23; Н 3.80; N 22.26.  $C_9H_{10}N_4O_3S$ . Вирахувано, %: С 42.51; Н 3.96; N 22.04.

**5-(5-Метил-2-оксо-1-фенілімідазолідин-4-іліден)-2-тіоксопіримідин-4,6-діон (4m).** Вихід 67%. Т.пл. 291-292 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 1.37 д (3H, Me,  $J$  6.6 Гц), 5.87 кв (1H, CH,  $J$  6.6 Гц), 7.33 - 7.56 м ( $3H_{аром.}$ ), 7.70 д ( $2H_{аром.}$ ,  $J$  7.6), 11.78 с (1H, NH), 12.23 с (1H, NH), 12.33 с (1H, NH). Мас-спектр,  $m/z$  (I,%): 316 ( $M^+$ , 100), 299 (11), 240 (6), 214 (12), 185 (13), 118 (21), 77 (23). Знайдено, %: С 53.10; Н 3.64; N 17.55.  $C_{14}H_{12}N_4O_3S$ . Вирахувано, %: С 53.16; Н 3.82; N 17.71.

**5-(5-Метил-2-оксо-1-(*m*-толіл)імідазолідин-4-іліден)-2-тіоксопіримідин-4,6(1H,5H)-діон (4n).** Вихід 68%. Т.пл. 270-271 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 1.43 д (3H, Me,  $J$  6.6 Гц), 2.39 с (3H, Me-Ar), 5.83 кв (1H, CH,  $J$  6.6 Гц), 7.08-7.38 м ( $4H_{аром.}$ ), 11.74 с (1H, NH), 12.16 с (1H, NH), 12.29 с (1H, NH). Знайдено, %: С 53.10; Н 3.64; N 17.55.  $C_{14}H_{12}N_4O_3S$ . Вирахувано, %: С 53.16; Н 3.82; N 17.71.

**6-Гідрокси-1,3-диметил-5-(1,3,5-триметил-2-оксо-2,3-дигідро-1H-імідазол-4-іл)-2,3-дигідропіримідин-4(1H)-он (4o).** Вихід 65%. Т.пл. 292-293 °С. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.ч.: 1.95 с (3H, Me), 2.81 с (3H, NMe), 3.07 с (3H, NMe), 3.17 с (6H, 2NMe). Мас-спектр,  $m/z$  (I,%): 280 ( $M^+$ , 100), 265 (10), 208 (5), 164 (31), 151 (16), 125 (29), 82 (13), 56 (32). Знайдено, %: С 51.62; Н 5.60; N 19.68.  $C_{12}H_{16}N_4O_4$ . Вирахувано, %: С 51.42; Н 5.75; N 19.99.

**6-Гідрокси-2-тіоксо-5-(1,3-диметил-2-оксо-2,3-дигідро-1Н-імідазол-4-іл)-2,3-дигідропіримідин-4(1Н)-он (4р).** Вихід 68%. Т.пл. 275-276 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.ч.: 2.78 с (3Н, NMe), 3.08 с (3Н, NMe), 6.55 с (1Н, CH), 12.22 с (2Н, NH). Знайдено, %: С 42.47; Н 3.87; N 22.35. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S. Вирахувано, %: С 42.51; Н 3.96; N 22.03.

**6-Гідрокси-2-тіоксо-5-(1,3,5-триметил-2-оксо-2,3-дигідро-1Н-імідазол-4-іл)-2,3-дигідропіримідин-4(1Н)-он (4г).** Вихід 70%. Т.пл. 280-281 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.ч.: 1.99 с (3Н, Me), 2.74 с (3Н, NMe), 3.06 с (3Н, NMe), 12.32 с (2Н, NH). Знайдено, %: С 44.60; Н 4.62; N 20.55. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S. Вирахувано, %: С 44.77; Н 4.51; N 20.88.

**1,3,8,10-Тетраметил-1,3,8,10-тетраазаспіро[5.5]ундек-4-єн-2,7,9,11-тетраон (5а).** Вихід 78%. Т.пл. 290-291 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м.ч.: 2.86 с (3Н, NMe), 3.06 с (3Н, NMe), 3.18 с (6Н, 2NMe), 7.50 д (1Н, CH, J 8.0 Гц), 9.32 д (1Н, CH, J 8.0 Гц). Знайдено, %: С 49.50; Н 5.52; N 21.35. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вирахувано, %: С 49.62; Н 5.30; N 21.01.

### Висновки

Запропоновано новий одностадійний метод синтезу похідних 5-(2-оксо-5-*R*-імідазолідин-4-іліден)піримідин-2,4,6-триону та 5-(2-оксо-5-*R*-імідазолідин-4-іліден)-2-тіоксопіримідин-4,6-діону. Трикомпонентною конденсацією гліоксалу, диметилсечовини і *N,N*-диметилбарбітурової кислоти синтезовано похідне тетраазаспіро[5.5]ундек-4-єну.

### Література

- Bellina F., Cauteruccio S., Rossi R. // *Tetrahedron*. –2007.– Vol. 63, № 22.– P. 4571-4624.
- Sharma D., Narasimhan B., Kumar P., Judge V. et al.// *Eur. J. Med. Chem.*–2009. –Vol. 44, № 6.– P. 2347-2353.
- Puratchikodya A. and Doble M. // *Bioorg. Med. Chem.*–2007.– Vol. 15, – P. 1083–1090.
- Malhotra V., Pathak S., Nath R., Mukherjee D., Shanker K.// *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2011. – Vol. 21, № 3.– P. 936-939.
- Gupta P., Hameed S., Jain R. // *Eur. J. Med. Chem.* –2004. – Vol. 39. –P. 895-814.
- Sharma S.D., Hazarika P., Konwar D. // *Tetrahedron Lett.* –2008. –Vol. 49, № 14.– P. 2216-2220.
- Khalafi-Nezhad A., Soltani M. N, Hakimelahi G. H, Mokhtari B. // *Tetrahedron*. –2002. –Vol. 58, № 52. –P. 10341-10344.
- Robert J. H., Sabourina C., Alvarez N., Piessard S.R., Le Baut G., LePape P. // *Eur. J. Med. Chem.* –2003. – Vol.38. – P. 711-718.
- Özkay Y., Iskar I., Incesu Z., Akalın G. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – Vol.45. – P. 1-9.
- Refaat H. M. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2010. – Vol.45. – P.2949-2956.
- Congiu C., Cocco M. T., Onnis V. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2008. – Vol. 18, № 3.– P. 989-993.
- Hadizadeh F., Hosseinzadeh H., Motamed-Shariaty V., Seifi M., Kazemi S. // *Iran. J. Pharm. Res.*– 2008. – Vol.7, № 1.– P.29–33.
- Librowski T., Filipex B., Czamecki R. // *Act. Pol. Pharm.* – 2000. –Vol.57,№ 5.– P.391–396.
- Peretto I., Fortani R., Fossati G., Giardina G. et al. // *J. Med. Chem.* –2007. – Vol. 50, №7.– P. 1693-1697.
- Jablonowski A. J., Ly K. S., Bogenstaetter M., Dvorak C. A., Boggs J. D. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2009. – Vol. 19, № 3.– P. 903-907.
- Laufer S, Hauser D., Stegmiller T., Bracht C., Ruff K. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 20, № 22.– P. 6671-6675.
- Kolos N. N., Gozalishvili L. L., Sivokon E. N., Knyazeva I. V. // *Russian J. Org. Chem.* – 2009. – Vol. 45, № 1.–P. 119-125.
- Замігайло Л. Л., Колос Н. М. // *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна.* – 2008. – № 820. – Вип. 16 (39). – С. 241–245.
- Колос Н. Н., Замігайло Л. Л., Чечина Н. В., Омельченко И. В., Шишкин О. В., Ващенко Е. В. // *ХГС.* – 2012.– №12. –С. 1461-1467.
- Колос Н. М., Чечина Н. В., Замігайло Л. Л. // *ЖОФХ.* – 2013.– Т.11, №3(43). –С. 72-77.

21. Gozalishvili L. L., Beryozkina T. V., Omelchenko I. V., Zubatyuk R. I., Shishkin O. V., Kolos N. N. // Tetrahedron. – 2008. – Vol. 64. – P. 8759–8765.
22. Moskvina A. V., Polcovnikova I. I., Ivin B. A. // Russian J. Org. Chem. – 1998. – Vol. 68. – P. 801–805
23. Fisher H. J., Ekeley J. B., Ronzio A. R. // J. Am. Chem. Soc. – 1942. – Vol. 64. – P. 1434–1436

### Reference

1. Bellina F., Cauteruccio S., Rossi R. // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63, № 22. – P. 4571-4624.
2. Sharma D., Narasimhan B., Kumar P., Judge V. et al. // Eur. J. Med. Chem. – 2009. – Vol. 44, № 6. – P. 2347-2353.
3. Puratchikodya A. and Doble M. // Bioorg. Med. Chem. – 2007. – Vol. 15, – P. 1083–1090.
4. Malhotra V., Pathak S., Nath R., Mukherjee D., Shanker K. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2011. – Vol. 21, № 3. – P. 936-939.
5. Gupta P., Hameed S., Jain R. // Eur. J. Med. Chem. – 2004. – Vol. 39. – P. 895-814.
6. Sharma S.D., Hazarika P., Konwar D. // Tetrahedron Lett. – 2008. – Vol. 49, № 14. – P. 2216-2220.
7. Khalafi-Nezhad A., Soltani M. N., Hakimelahi G. H., Mokhtari B. // Tetrahedron. – 2002. – Vol. 58, № 52. – P. 10341-10344.
8. Robert J. H., Sabourina C., Alvarez N., Piessard S.R., Le Baut G., LePape P. // Eur. J. Med. Chem. – 2003. – Vol. 38. – P. 711-718.
9. Özkay Y., Iskar I., Incesu Z., Akalin G. // Eur. J. Med. Chem. – 2010. – Vol. 45. – P. 1-9.
10. Refaat H. M. // Eur. J. Med. Chem. – 2010. – Vol. 45. – P. 2949-2956.
11. Congiu C., Cocco M. T., Onnis V. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2008. – Vol. 18, № 3. – P. 989-993.
12. Hadizadeh F., Hosseinzadeh H., Motamed-Shariaty V., Seifi M., Kazemi S. // Iran. J. Pharm. Res. – 2008. – Vol. 7, № 1. – P. 29–33.
13. Librowski T., Filipex B., Czamecki R. // Act. Pol. Pharm. – 2000. – Vol. 57, № 5. – P. 391–396.
14. Peretto I., Fortani R., Fossati G., Giardina G. et al. // J. Med. Chem. – 2007. – Vol. 50, № 7. – P. 1693-1697.
15. Jablonowski A. J., Ly K. S., Bogenstaetter M., Dvorak C. A., Boggs J. D. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2009. – Vol. 19, № 3. – P. 903-907.
16. Laufer S., Hauser D., Stegmiller T., Bracht C., Ruff K. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2010. – Vol. 20, № 22. – P. 6671-6675.
17. Kolos N. N., Gozalishvili L. L., Sivokon E. N., Knyazeva I. V. // Russian J. Org. Chem. – 2009. – Vol. 45, № 1. – P. 119-125.
18. Zamigaylo L. L., Kolos N. M. // Kharkov university Bulletin. – 2008. – № 820. – Iss. 16 (39). – P. 241-245.
19. Kolos N. N., Zamigaylo L. L., Chechina N. V., Omelchenko I. V., Shishkin O. V., Vaschenko E. V. // Chem. Heterocycl. Comp. – 2013. – Vol. 48, № 12. – P. 1817-1823.
20. Kolos N. M., Chechina N. V., Zamigaylo L. L. // J. Org. Pharm. Chem. – 2013. – Vol. 11, № 3 (43). – P. 72-77.
21. Gozalishvili L. L., Beryozkina T. V., Omelchenko I. V., Zubatyuk R. I., Shishkin O. V., Kolos N. N. // Tetrahedron. 2008. – Vol. 64. – P. 8759–8765.
22. Moskvina A.V., Polcovnikova I. I., Ivin B. A. // Russian J. Org. Chem. – 1998. – Vol. 68. – P. 801–805.
23. Fisher H. J., Ekeley J. B., Ronzio A. R. // J. Am. Chem. Soc. – 1942. – Vol. 64. – P. 1434–1436

*Поступила в редакцию 15 октября 2013 г.*

Н. Н. Колос, Д. И. Никишин, Н. В. Чечина, Л. Л. Замигайло. Синтез производных пириимидин-2,4,6-триона и 2-тиоксопириимидин-4,6-диона с имидазолидино-вым фрагментом.

Трехкомпонентной конденсацией алифатических глиокселей, N,N-диметилбарбитуровой (тиобарбитуровой) кислоты и монозамещенных мочевины синтезированы пириимидин-2,4,6-трионы (2-тиоксопириимидин-4,6-дионы), содержащие имидазолидиновый цикл в положении 5. Показано, что в реакции N,N-диметилбарбитуровой кислоты, гидрата глиокселя и N,N-диметилмочевины образуется производное тетраазаспиро[5.5]ундек-4-ена.

**Ключевые слова:** N,N-диметилбарбитуровая кислота, тиобарбитуровая кислота, алифатические глиоксали, R-мочевины, имидазолидин-2-оны, тетраазо-спиро[5.5]ундек-4-ен, одnoreакторный синтез.

N. N. Kolos, D. I. Nikishin, N. V. Chechina, L. L. Zamigaylo. Synthesis of pyrimidine-2,4,6-trion and 2-thioxopyrimidin-4,6-dione with imidazolidine fragment.

Pyrimidine-2,4,6-trion (2-thioxopyrimidine-4,6-dione) with imidazolidine cycle in position 5 have been synthesized by the three-component condensation of aliphatic glyoxals, N,N-dimethylbarbituric (thiobarbituric) acid and ureas. Tetraazaspiro[5.5]undec-4-ene is shown to form in the reaction of N,N-dimethylbarbituric acid, hydrate glyoxal and N,N-dimethylurea.

**Key words:** N,N-dimethylbarbituric acid, thiobarbituric acid, aliphatic glyoxals, R-ureas, imidazolidine-2-ones, tetraazaspiro[5.5]undec-4-ene, one-pot synthesis.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 547.853.5:(542.913+543.42)

## АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПИРИДИЛГИДРАЗОНОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

**В. В. Виноградов\*, А. Н. Николаевский\*, Е. И. Хижан\***

Определены кинетические параметры антирадикальной активности производных пиридилгидразонов ароматических альдегидов хемилюминесцентным методом по реакции с пероксидными радикалами при иницированном окислении этилбензола. Выявлено, что введение ОН-группы в молекулу гидразона приводит к увеличению значения стехиометрического коэффициента ингибирования. Изучены закономерности ингибирующего действия антиоксидантов в гетерогенных системах: при иницированном окислении эмульсии этилбензола, а также дисперсии фосфатидилхолина как водно-липидной модели.

**Ключевые слова:** пиридилгидразон, антиоксидант, константа скорости, стехиометрический коэффициент ингибирования, период индукции, окисление в эмульсии, активные формы кислорода.

Проблема защиты индивидуальных веществ и материалов на их основе от нежелательных окислительных процессов, протекающих с участием кислорода воздуха остается актуальной. Анализ исследований в этой области показал, что сочетание в одной молекуле антиоксиданта (АО) одновременно несколько различных по строению и химическим свойствам реакционных групп может привести к созданию новых антиоксидантов, обладающих комплексом необходимых полезных свойств и проявляющих биологическую активность [1,2]. Гидразоны используются как лекарственные препараты, например фтивазид – эффективное средство для лечения туберкулеза. Важнейшей характеристикой биологической активности лекарственных препаратов является их эффективность в качестве антиоксидантов. Окислительный стресс играет ключевую роль в патогенезе старения и широкого спектра сердечно-сосудистых заболеваний [3,4]. Поэтому использование антиоксидантов для терапии и профилактики процесса старения и сердечно-сосудистых заболеваний выглядит вполне оправданным.

Цель работы – изучение антирадикальной (АРА) и антиоксидантной (АОА) активности производных пиридилгидразонов ароматических альдегидов при жидкофазном окислении этилбензола (ЭТБ) и модельных водноорганических систем.

### Экспериментальная часть

Исследуемые пиридилгидразоны синтезированы в отделе химии биологическиактивных соединений Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, структурные формулы которых приведены в таблице 1 и 2.

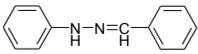
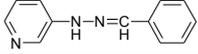
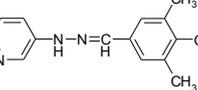
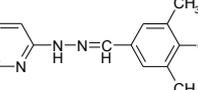
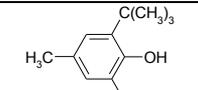
Эффективность ингибиторов при жидкофазном окислении ЭТБ иницированном термическим распадом азодиизобутиронитрила (АИБН), исследовали при помощи хемилюминесцентной установки с фотоэлектронным множителем ФЭУ-38, в присутствии активатора свечения – 9,10-дибромантрацена. АРА активность количественно характеризовали константой скорости взаимодействия исследуемых соединений с  $RO_2^{\cdot}$  радикалами окисляющегося субстрата ( $k_7$ ) и стехиометрическим коэффициентом ингибирования ( $f$  – число цепей, обрывающихся на одной молекуле ингибитора). В качестве параметра АОА использовали отношение периода индукции ( $\tau$ ) накопления пероксидов в присутствии добавок ингибиторов и в их отсутствии ( $\tau_0$ ).

Исследование АОА активности производных пиридилгидразонов в условиях автоокисления ЭТБ проводили в стеклянном реакторе барботажного типа с продувкой воздуха при 393 К.

Очистку ЭТБ осуществляли по стандартной методике [5] с помощью серной кислоты с дальнейшей промывкой и перегонкой, АИБН перекристаллизовывали из метанола и сушили под вакуумом.

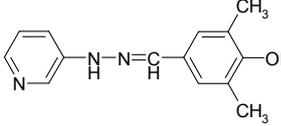
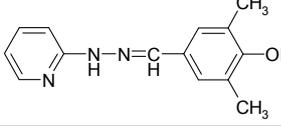
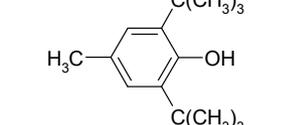
\* *Донецкий национальный университет*

**Таблица 1.** Антирадикальная ( $k_7$ ;  $f$ ) и антиоксидантная ( $\tau$ ) активность, значения рассчитанных энергий N-H связей ( $D_{N-H}$ ), O-H связей ( $D_{O-H}$ ) пиридилгидразонов, при инициированном АИБН и автоокислении ЭТБ.

№	Формула	ЭТБ		$\tau$ , час (авто- окисление)	$D_{N-H}$ , кДж/моль	$D_{O-H}$ , кДж/моль
		$f$	$K_7$ , л/(моль с)			
1		1.0	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^6$	17.0	262.8	—
2'		1.6	$(6.6 \pm 0.3) \cdot 10^5$	—	257.5	—
2		1.5	$(5.2 \pm 0.3) \cdot 10^5$	7.6	261.9	307.0
3		1.6	$(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^5$	20.5	283.4	308.7
4		2.0	$(3.1 \pm 0.2) \cdot 10^4$	70.,0	—	294.8

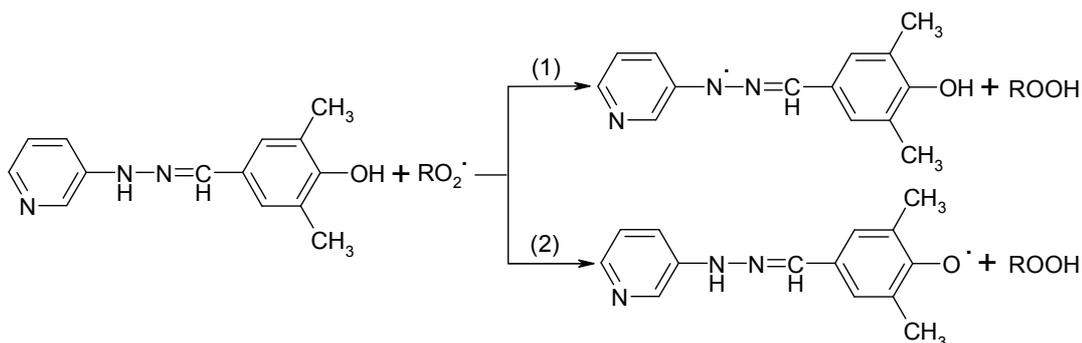
Для исследования ингибирующего действия пиридилгидразонов в гетерогенных системах использованы стабилизированные додецилсульфатом натрия (ДСNa) модельные системы: эмульсия прямого типа ЭТБ:вода (1:3) и дисперсия фосфотидилхолина (ФХ) в воде. Используемый ФХ – представляет собой фармацевтический препарат “Лецитин” (“Фарметикс” Канада), полученный экстракцией из сои. Дисперсию готовили при помощи ультразвуковой установки УЗДН-А, что позволяет достичь однородности системы. Окисление эмульсий проводили в стеклянном реакторе барботажного типа с продувкой воздуха, за ходом процесса следили по кинетике накопления пероксидных соединений с применением йодометрического метода.

**Таблица 2.** Параметры АОА активности, рассчитанные коэффициенты липофильности пиридилгидразонов при инициированном АИБН окислении эмульсии ЭТБ : H<sub>2</sub>O (1:3) и водной дисперсии ФХ.

InH	Формула	$\tau/\tau_0$		IC <sub>50</sub> моль/л	logP
		ЭТБ:вода	ФХ:вода		
1		4.78	4.26	$7.6 \cdot 10^{-6}$	3.2
2		2.95	6.13	$1.2 \cdot 10^{-5}$	2.8
3		4.86	3.21	$3.5 \cdot 10^{-5}$	5.3

### Обсуждение результатов

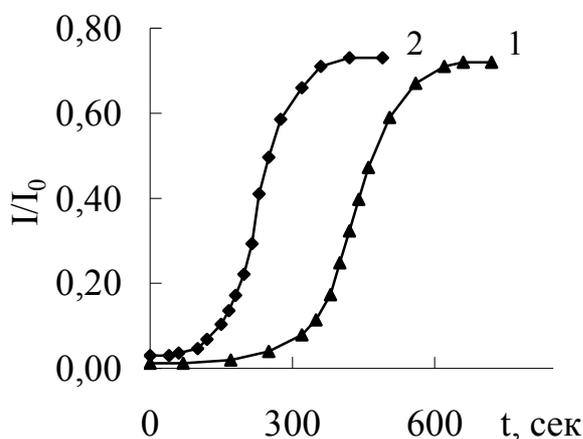
Данная работа является продолжением начатых ранее исследований по поиску эффективных ингибиторов в ряду гидразонов [6]. Исследована АОА следующих соединений: 3-пиридилгидразон-3,5-диметил-4-гидроксибензальдегида и 2-пиридилгидразон-3,5-диметил-4-гидроксибензальдегида, эффективность которых сравнивалась с действием антиоксиданта 3,5-дитрет-бутил-4-метилфенола (ионола). Исследуемые гидразоны имеют несколько вероятных реакционных центров взаимодействия с RO<sub>2</sub>· радикалами: NH-группа гидразонового фрагмента (1) и OH-группа в альдегидной части молекулы (2):



Известно, что хемилюминесценция (ХЛ) – явление, основанное на возникновении свечения ( $I_0$ ) в актах рекомбинации пероксирадикалов в процессах окисления органических веществ [5].

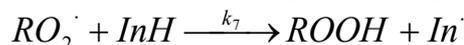


Экспериментально установлено, что введение в иницированное АИБН окисление этилбензола (РН) исследуемых антиоксидантов снижает концентрацию  $RO_2 \cdot$  радикалов, что снижает скорость диспропорционирования  $RO_2 \cdot$  и приводит к снижению интенсивности хемилюминесцентного свечения (I). Кривые ингибирования окисления РН



**Рисунок 1.** Кинетические кривые изменения относительной интенсивности ХЛ при иницированном АИБН окислении ЭТБ в присутствии 2-пиридилгидразона-4-гидрокси-3,5-диметилбензальдегида;  $T = 343 \text{ K}$ ,  $[АИБН] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[InH] \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} : 1 - 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; 2 - 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

( $v_i = \text{const}$ ) имеют S-образный характер, по мере расходования антиоксиданта восстанавливается прежний уровень хемилюминесценции (рис. 1). С увеличением концентрации антиоксиданта эффект усиливается. Аналогичные закономерности наблюдаются и для других исследованных гидразонов (табл. 1). Соответственно пиридилгидразоны взаимодействуют с пероксирадикалами (с константой скорости  $k_7$ ) окисляющегося субстрата РН по реакции:



Константы скорости реакции гидразонов с пероксирадикалами ЭТБ рассчитаны по концентрационным зависимостям  $I_0/I$  с использованием уравнения [7]:

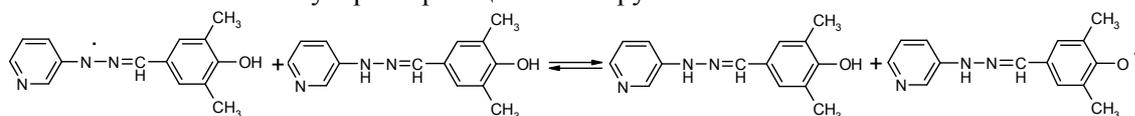
$$\sqrt{\frac{I_0}{I}} = 1 + 1,1 \frac{k_7}{\sqrt{k_6 \cdot W_i}} [InH]$$

Стехиометрический коэффициент ингибирования определяли по формуле:

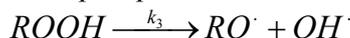
$$f = \frac{\tau W_i}{[InH]}$$

где  $\tau$  – период индукции окисления, определенный из ХЛ кривых (рис. 1),  $W_i$  – скорость иницирования процесса. Рассчитанные величины исследования представлены в таблице 1.

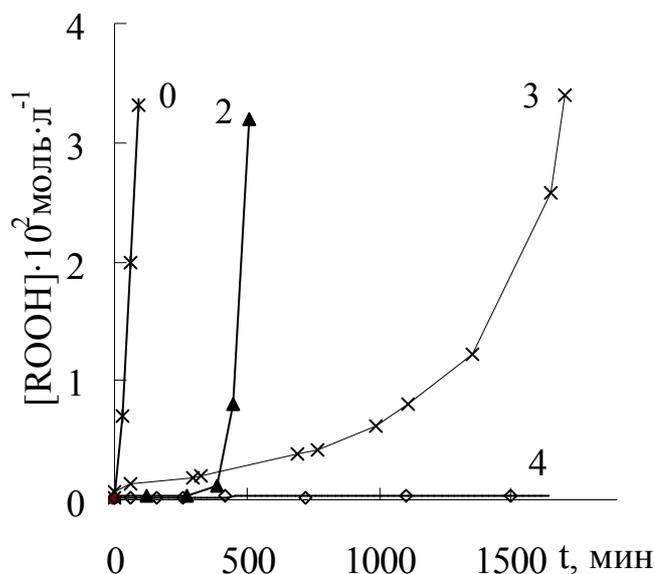
Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что замена фенила на пиридил в молекуле гидразона (соед. 1 и 2' табл. 1) приводит к снижению на порядок величины константы  $k_7$  (с  $10^6$  до  $10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), но при этом наблюдается возрастание значения стехиометрического коэффициента ингибирования  $f$  с 1 до 1,6. Положение азота в пиридиновом кольце так же влияет на параметры АРА пиридилгидразонов. Так соединение 3 по сравнению с соединением 2 (табл. 1) имеет меньшую электронную плотность на реакционном центре (NH-группа) из-за более сильного отрицательного индукционного эффекта пиридинового кольца, в котором атом азота находится в  $\alpha$  – положении к заместителю, что и обуславливает некоторую разницу в величинах констант  $k_7$  этих соединений. Характер изменения стехиометрического коэффициента ингибирования, вероятно, зависит от механизма обрыва цепей на ингибиторе [8]. Так в процессе иницированного окисления ЭТБ соединение 1 (табл. 1) имеет значение  $f=1$ , что может свидетельствовать о наличии элементарных реакций диспропорционирования гидразонильных радикалов ( $In^{\cdot}$ ). Введение экранированной алкильными группами гидроксильной группы в молекулы пиридилгидразонов приводит к увеличению величины  $f$ , что может быть обусловлено восстановлением реакционного центра молекулы антиоксиданта в процессе ингибированного окисления ЭТБ по бимолекулярной реакции с OH-группой:



Особенностью не иницированного цепного вырожденно-разветвленного процесса, протекающего при высокотемпературном окислении этилбензола (RH) и других органических веществ, является автоускоренное протекание реакции [9;10]. Такой ход процесса обусловлен низкой начальной скоростью зарождения цепей и автоиницированием за счет распада на радикалы образующихся при окислении гидропероксидов.



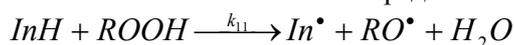
Пиридилгидразоны ингибируют жидкофазное окисление ЭТБ, но их эффективность значительно ниже по сравнению с ионолом (рис. 2) который уступает им по эффективности ингибирования иницированного окисления ЭТБ (табл. 1). Это по видимому связано с влиянием реакций антиоксидантов с молекулярными окислителями такими как кислород и гидропероксиды приводящих к их непродуктивному расходованию.



**Рисунок 2.** Кинетические кривые накопления гидропероксида при окислении ЭТБ без (0) и в присутствии  $[AO] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>: 2 – соединение 2; 3 – соединение 3; 4 – соединение 4. Т = 393К. Номера соединений соответствуют таблице 1.

Было проведено исследование взаимодействия пиридилгидразонов с гидропероксидом кумила (ГПК) при 393 К, в реакторе барботажного типа. Соединение 1, в отличие от соединения

2 взаимодействует с ГПК вероятно с образованием радикалов (рис. 3), что и обуславливает его меньшую АО активность в условиях автоокисления ЭТБ по предполагаемой схеме:



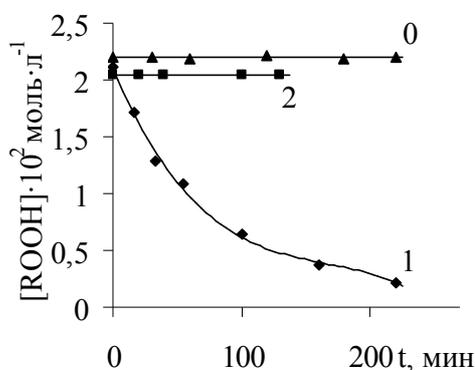
Квантово-химические расчеты проводились в приближении AM1 с использованием пакета Huger Chem. Для всех рассчитанных структур производилась оптимизация геометрии по всем независимым переменным, системы с открытыми электронными оболочками рассчитывались в приближении неограниченного метода Хантри-Фока. Энергии N-H и O-H связей ( $D_{\text{X-H}}$ ) рассчитывались по уравнению:

$$D_{\text{X-H}} = \Delta H_{\text{In}^{\bullet}} + \Delta H_{\text{H}^{\bullet}} - \Delta H_{\text{InH}},$$

где  $\Delta H_{\text{In}^{\bullet}}$  – стандартная энтальпия образования радикала ингибитора;

$\Delta H_{\text{H}^{\bullet}}$  – стандартная энтальпия образования радикала водорода;

$\Delta H_{\text{InH}}$  – стандартная энтальпия образования молекулы;



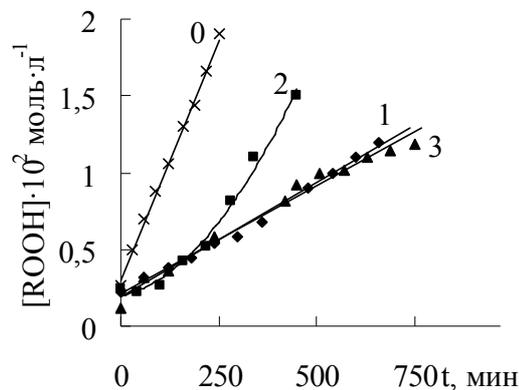
**Рисунок 3.** Взаимодействие пиридилгидразонов с ГПК в хлорбензоле без (0) и в присутствии АО: 1 – соединение 1, 2 – соединение 2.  $[\text{InH}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $T=393$  К. Номера соединений соответствуют таблице 2.

Сравнивая  $D_{\text{N-H}}$  и  $D_{\text{O-H}}$  исследуемых пиридилгидразонов (табл. 1) можно сделать вывод о том, что N-H связь является менее прочной, а значит более реакционно-способной по отношению к пероксирадикалу. Поэтому первоочередной вклад в АОА гидразонов гидроксibenзальдегидов вносит NH-группа гидразонового фрагмента. Так соединение 3 имеет прочность N-H связи выше на 21,5 кДж/моль (табл. 1) в отличие от соединения 2, что с одной стороны приводит к некоторому снижению константы  $k_7$ , но при этом увеличивается устойчивость АО к действию молекулярных окислителей.

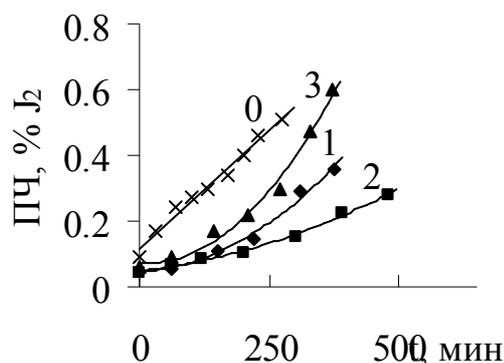
Пиридилгидразоны показали высокую АРА по отношению к активным формам кислорода (табл. 2), а именно HO· радикалам в системе  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$  в присутствии усилителя свечения люминола. Эффективность АО характеризовали параметром  $\text{IC}_{50}$  – концентрация АО при которой дезактивируется 50% образующихся в системе радикалов. Так соединение 1 имеет наибольшее значение параметра  $\text{IC}_{50}$ , которое на порядок выше чем у ионола.

Изучена АОА производных пиридилгидразонов в стабилизированной ДСNa модельной эмульсии ЭТБ:вода, окисление которой инициировали АИБН (рис. 4). Из рисунка видно, что соединение 1 имеет большую АОА нежели соединение 2 в данной модельной системе, при близких значения параметров  $f$  и  $k_7$ , это может быть связано с распределением ингибиторов между фазами водно-органической системы, которое зависит от липофильности соединений. Для объяснения полученных результатов, с помощью программного обеспечения ACD Labs были теоретически рассчитаны коэффициенты липофильности соединений ( $\log P$ ) и представлены в (табл. 2). Из таблицы видно, что при наличии гидрофобных заместителей в молекулах пиридилгидразонов увеличиваются значения  $\log P$ , и возрастает период индукции ( $\tau/\tau_0$ ). Увеличение липофильности АО способствует их ориентации в органическую фазу, где и происходит

окисление ЭТБ. Таким образом, в гетерофазном процессе окисления существенное влияние на АОО пиридилгидразонов оказывают коллоиднохимические факторы.



**Рисунок 4.** Кинетические кривые накопления гидропероксидов при инициированном АИБН окислении эмульсии ЭТБ:  $H_2O$  (1:3)  $[AIBN] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$ ;  $[DCNa] = 0,5$  моль·л $^{-1}$ ;  $T = 343K$ ; без (0) и в присутствии ингибиторов 1 – соединение 1, 2 – соединение 2, 3 – соединение 3. Номера соединений соответствуют таблице 2.



**Рисунок 5.** Кинетические кривые накопления перекисных соединений при инициированном АИБН окислении водной дисперсии ФХ (2 мас. %).  $[AIBN] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$ ;  $T = 333K$ ;  $[InH] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$ ;  $[DCNa] = 2$  мас. %; без (0) и в присутствии ингибиторов: 1 – соединение 1, 2 – соединение 2, 3 – соединение 3. Номера соединений соответствуют таблице 2.

При ингибировании окисления дисперсии ФХ инициированной АИБН пиридилгидразоны проявляют практически вдвое большую эффективность, чем ионол (рис. 5). Это возможно связано с существованием вероятного альтернативного механизма ингибирующего действия пиридилгидразонов, не связанного с антирадикальной активностью, например их взаимодействием с продуктами окисления ФХ (энаминами), которые сами по себе являются АО. Характер ингибирования окисления ФХ по сравнению с эмульсией ЭТБ :  $H_2O$  меняется, так соединение 2 имеет наибольший период индукции. Наблюдается обратная зависимость АОО от коэффициентов липофильности АО. Система ФХ :  $H_2O$  представляет собой бислойную липосомную дисперсию, в которой вклад процессов протекающих в приповерхностных слоях значительно выше чем в эмульсии ЭТБ. Таким образом различия в природе модельных систем обуславливают разный механизм действия ингибиторов.

#### Литература / References

1. Denisov E., Afanas'ev I. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005.
2. Дюбченко О.И., Никулина В.В., Марков А.Ф. и др. //Хим.-фарм. журн. 2006. Т. 40. № 5. С. 10.
3. Cheraskin E. Antioxidants in health and disease. J Am Optom Assoc 1996; 67(1):50–57

4. Bagchi D, Sen CK, Ray SD, Das DK, Bagchi M, Preuss HG, Vinson JA. Molecular mechanisms of cardioprotection by a novel grape seed proanthocyanidin extract. *Mutat Res* 2003; 523–524:87–97
5. Органические растворители / Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д.Ж., Тупс Э. - М.: ИЛ, 1958. - 385с.
6. А.Н. Николаевский, О.П. Книга, Е.И. Хижан, Г.А. Тихонова, В.В. Виноградов, А.И. Хижан // Журн. физ. хим. 2012. Т. 86. № 12. С. 1953-1957.
7. Шляпинтох В.Я., Карпунин О.Н., Постников Л.М. и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966. 300с.
8. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черногловка: ИХФЧ РАН, 1979. 286 с.; Васильев Р.Ф., Кънчева В.Д., Федорова Г.Ф. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 533
9. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. - М.: Наука, 1965. - 270 с.
10. Кнорре Д. Г. О некоторых особенностях действия ингибиторов в цепных реакциях с вырожденным разветвлением при квадратичном обрыве цепей // Журн. физ. химии. - 1955. - Т. 29, №7. - С. 1285-1291

*Поступила в редакцию 09 октября 2013 г.*

В. В. Виноградов, А. М. Николаевский, О. И. Хижан. Антиоксидантная активность пиридилгидразонов ароматических альдегидов.

Визначені кінетичні параметри антиоксидантної активності похідних піридилгидразонів ароматичних альдегідів при ініційованому окисненні етилбензолу хемілюмінесцентним методом. Досліджені антиоксиданти мають більші значення констант швидкості реакції з пероксильними радикалами  $k_7$  у порівнянні з іонолом. В умовах високотемпературного автоокислення етилбензолу ефективність досліджених антиоксидантів знижується. Встановлено, що 3-піридилгидразон-3,5-диметил-4-гідроксибензальдегіду взаємодіє з гідропероксидом кумілу.

Хемілюмінесцентним методом показано, що піридилгидразони виявляють високу активність щодо  $\text{HO}^\bullet$  радикалів у водному розчині. Вивчено закономірності інгібуючої дії піридилгидразонів в гетерогенних системах. Встановлено залежність антиокислювальної активності гідразонів від значень показників ліофільності антиоксидантів. При інгібуванні ініційованого окислення дисперсії фосфатидилхоліну піридилгидразони проявляють практично вдвічі більшу АОА ніж іонол.

**Ключові слова:** піридилгидразон, антиоксидант, стехіометричний коефіцієнт інгібування, період індукції, окислення в емульсії.

V. V. Vinogradov, A. N. Nicholas, E. I. Khigan. Antioxidant activity of piridilgidrazones aromatic aldehydes.

The kinetic parameters of anti-radical activity of piridilhidrazones aromatic aldehydes in initiated oxidation of ethylbenzene have been investigated from chemiluminescence method. The studied antioxidants have considerably great values of constants of speed  $k_7$  in comparison with the ionol. In the conditions of autooxidation of ethylbenzene the efficiency of the studied antioxidants a reduce.

It was found that 3-piridilgidrazon-3,5-dimetil-4- hydroxy benzaldehyde interacts with cumene hydroperoxide. Regularities of inhibiting action of piridilhidrazones in heterogeneous systems are studied. Interaction of piridilhidrazones with  $\text{HO}^\bullet$  radicals is investigated by a hemilyuminescentny method in water solution. It is defined that piridilhidrazones show high activity towards  $\text{HO}^\bullet$  radicals.

At the initiated azodiizobutironitril oxidation emulsion of ethylbenzene : water derivative of piridilhidrazones showed high antioxidant activity. In the presence of hydrophobic deputies in molecules antioxidants, increase the values of  $\log P$  and increases induction period ( $\tau/\tau_0$ ). The inhibition of the initiated oxidation of dispersion phosphatidylcholine, piridilhidrazones show practically twice higher antioxidant activity in comparison with the ionol.

**Key words:** piridilgidrazon, antioxidant, the stoichiometric ratio of inhibition, the period of induction, the oxidation of the emulsion.

УДК 547.7/8

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

### Х. 1-(R-2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-3-(4-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)ПРОПЕНОНЫ И 1-ФЕНИЛ-3-(R-2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-5-(4-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)-2-ПИРАЗОЛИНЫ

А. П. Шкумат, С. А. Власенко

Синтезированы и исследованы серии люминофоров - 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропеноны и 1-фенил-3-(R-2-гидроксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолины. Изучены ИК-спектры, спектры люминесценции и поглощения.

**Ключевые слова:** люминофоры, синтез, УФ-, ИК-спектры, спектры флуоресценции и поглощения.

Настоящее сообщение посвящается синтезу и исследованию ряда 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропенонов, продуктов их взаимодействия с фенилгидразином - 1-фенил-3-(R-2-гидроксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолинов, а также поиску условий синтеза циклических соединений – замещенных хромона.

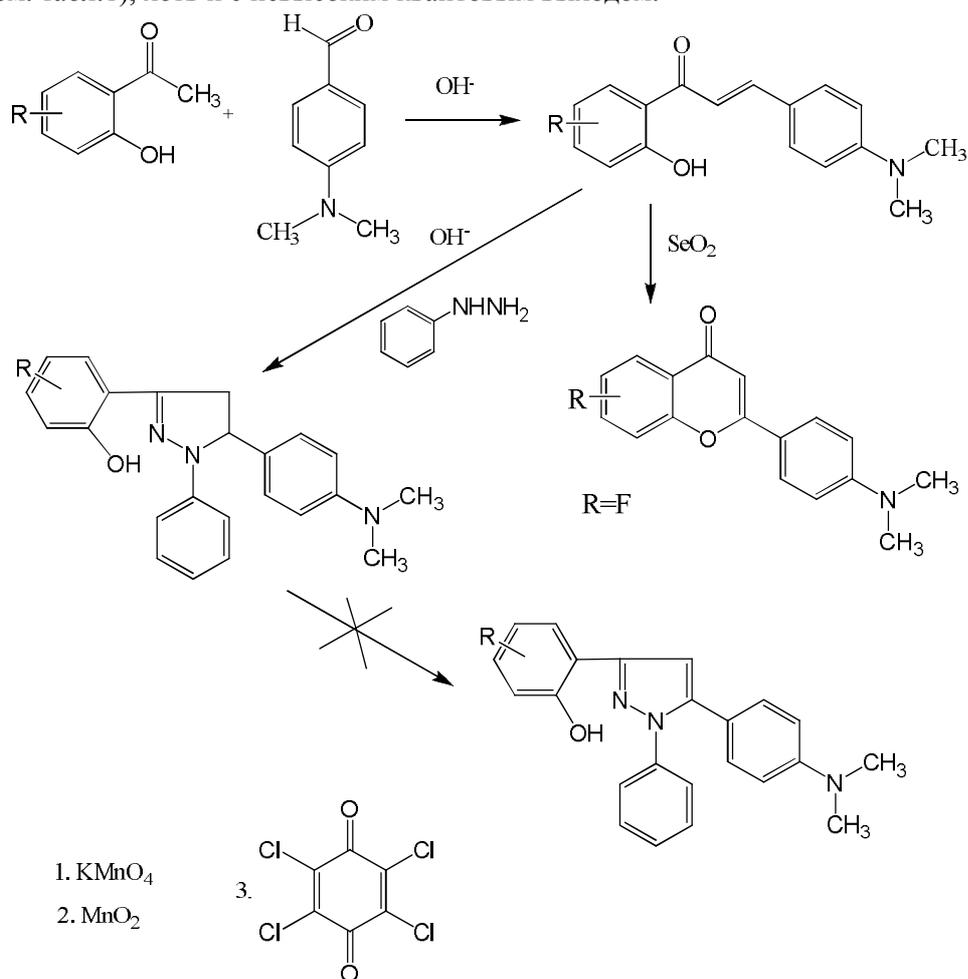
1-Арил-3-(4-диметиламинофенил)пропеноны являются в ряде случаев эффективными люминофорами и используются для технических и научных целей на протяжении уже более полувека [1-4]. Так, 1-фенил-3-(4-диметиламинофенил)пропенон является широко используемым флуоресцентным зондом в медицинских и биохимических исследованиях. При этом используется тот факт, что в гидроксилсодержащих средах по сравнению с апротонными интенсивность флуоресценции этого халкона резко падает, как считается, за счет сольватации оксо- и диметиламиногруппы.

Представляло интерес получить ряд 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропенонов (некоторые из этих соединений ранее исследовались в медико-биологических целях [3, 4]), в которых НО-группа вступает во внутримолекулярное взаимодействие с оксогруппой пропенонового фрагмента и, таким образом, моделирует сольватационные процессы, характерные для 1-фенил-3-(4-диметиламинофенил)пропенона. С этой целью в реакцию Кляйзена-Шмидта были введены замещенные 2-гидрокси-R-ацетофеноны и 4-диметиламинобензальдегид. Реакция проводилась в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств 30-50% раствора гидроксида натрия или калия (см. схему 1 и экспериментальную часть). Выделенные целевые продукты очищали перекристаллизацией из органических растворителей (спирты: метиловый, этиловый, изопропиловый, изобутиловый). Выход чистого продукта составлял не менее 68%. Синтезированные R-диметиламинохалконы представляют собой окрашенные (от светло желтого до интенсивно красного оттенка) соединения, которые в кристаллическом состоянии интенсивно флуоресцируют в красно-оранжевой области спектра (табл. 1). Индивидуальность соединений контролировалась методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и UV-365.

С целью подтверждения строения синтезированных соединений были изучены ИК спектры поглощения в твердом состоянии (в KBr) в области 400-4000 см<sup>-1</sup> (табл. 1). Наличие ряда характеристических полос, находящихся в области: 974-995 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания транс замещенной виниленовой связи  $\gamma_{\text{CH}=\text{CH}}$ ), 1623-1661 см<sup>-1</sup> (валентные колебания оксогруппы, находящейся в пропеноновом фрагменте) и 3180-3460 см<sup>-1</sup> (валентные колебания НО-группы, связанной внутримолекулярной водородной связью, см. рис. 1) подтверждают, что синтезированные соединения - 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропеноны.

Синтезированные 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропеноны, как оказалось, в малополярных и гидроксилсодержащих растворителях не люминесцируют, вероятно, из-за наличия внутримолекулярной водородной связи - аналогично влиянию воды и гидроксилсодержащих растворителей на незамещенный диметиламинохалкон [1,2]. Однако в растворе

лях, разрушающих внутримолекулярную водородную связь (таких как ДМФА) они люминесцируют (см. табл. 1), хоть и с невысоким квантовым выходом.



R = 3-Cl, 4-Cl, 5-Cl, 4-Br, 5-Br, 5-F, 3-CH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>, 5-OH

Схема 1.

Исследование ЭСП проводилось также в растворе ДМФА. В диметилформамидных растворах при измерении ЭСП из-за сильного поглощения растворителя в УФ области регистрируется только длинноволновая полоса поглощения, которая обусловлена возбуждением  $\pi$ -электронной системы 3-(4-диметиламинофенил)пропенонового фрагмента. Эта мало структурированная полоса имеет максимум в области 367-459 нм (табл. 1). Полоса же флуоресценции находится в более длинноволновой области (490-645 нм) и значения Стоксового сдвига для всех изученных соединений близки и имеют величины 5300-6600  $\text{см}^{-1}$ . Отсутствие anomalно большого сдвига показывает, что в возбужденном состоянии не происходят других изменений в молекуле, кроме как изменения прочности Н-связи.

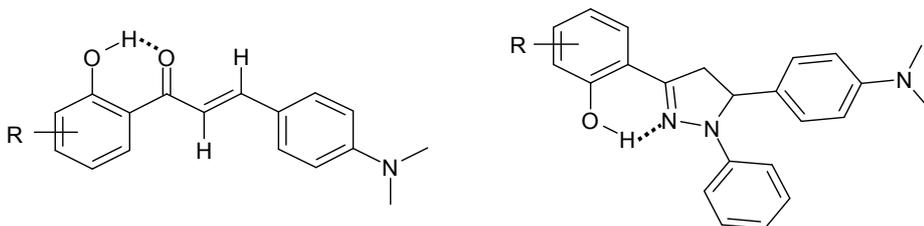
Синтезированные 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропеноны являются удобными исходными соединениями для получения 1-фенил-3-(R-2-гидроксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолинов. Синтез этих соединений интересен ещё и тем, что представляется возможным проверить влияние внутримолекулярной водородной связи на спектрально-люминесцентные свойства 2-пиразолинов. Синтез целевых пиразолинов осуществлялся известной реакцией взаимодействия халконов с фенилгидразином в щелочной или кислой среде. В целом, для указанных соединений приемлемо применение в качестве реакционной среды спиртов (метанола, этанола, изопропанола, изобутанола), а в качестве катализатора 30-40% водных растворов NaOH (или KOH). 2-Пиразолины в этом случае получают с хорошими выходами (46-84%), однако, для ряда халконов, в частности 4- и 5-Br-пропенонов, (исходные

замещенные соединения трудно растворимы в спиртах), целесообразно применять другой подход – конденсацию проводить в ледяной уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств  $H_2SO_4$  (этот вывод перекликается с данными публикаций [3, 4]). Контроль за ходом реакции осуществлялся методом ТСХ микропроб реакционной среды на пластинках Silufol UV-254. Синтезированные 2-пиразолины представляют собой кристаллические вещества с  $T_{пл}$  144-212 °С (см. табл. 2). Выделенные из реакционной среды 2-пиразолины очищались перекристаллизацией из соответствующего растворителя (ИПС, этанол, изобутанол). Индивидуальность соединений контролировалась методом ТСХ.

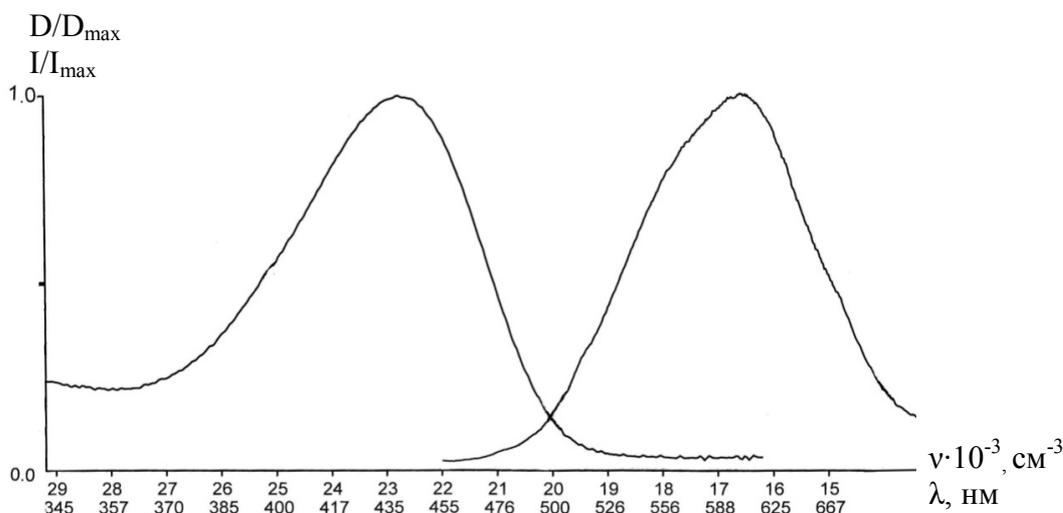
Измеренные ИК спектры подтверждают, что в результате взаимодействия халконов и фенилгидразина образовались соответствующие 2-пиразолины (отсутствие  $\nu_{CH=CH}$ ,  $\nu_{C=O}$  халкона,  $\nu_{NH}$ ,  $\nu_{NH_2}$  фенилгидразина - табл. 2, см.:  $\nu_{ар}$ ,  $\nu_{ОН}$ ). В ИК спектрограммах можно наблюдать в области 1400-1500  $cm^{-1}$  полосы  $CH_2$ -группы, характерные для гетероцикла.

Исследования ЭСП и люминесценции (см.табл. 2, рис. 3) показывают, что синтезированные 1-фенил-3-(R-2-гидроксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолины являются люминофорами для сине-фиолетовой области спектра. Отсутствие аномально большого Стоксового сдвига указывает, что для пиразолинов как и для пропенонов в возбужденном состоянии не происходят других изменений структуры молекулы, кроме как изменения прочности Н-связи (рис.1) в результате изменения электронной плотности на атомах азота пиразолинового цикла и гидроксильной группе.

Интересным представлялось превращение 2-пиразолина в соответствующие пиразолы, однако попытки ароматизировать 2-пиразолины с использованием  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ , хлоранила не увенчались успехом, что указывает на достаточно высокую химическую устойчивость 1-фенил-3-(R-2-гидроксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолинов - это согласуется с имеющимися в литературе данными [6].



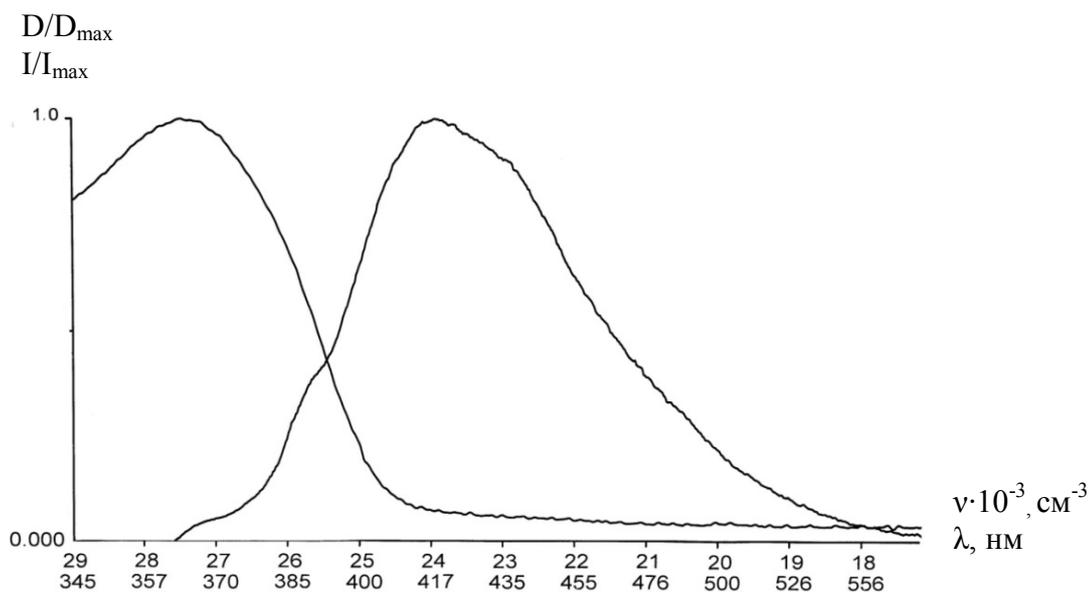
**Рисунок 1.** Внутримолекулярна водородная связь в 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4- диметиламинофенил)пропенонах и 1-фенил-3-(R-2-гидроксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолинах.



**Рисунок 2.** Спектр поглощения и флуоресценции 1-(4-метокси-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропенона (раствор ДМФА).

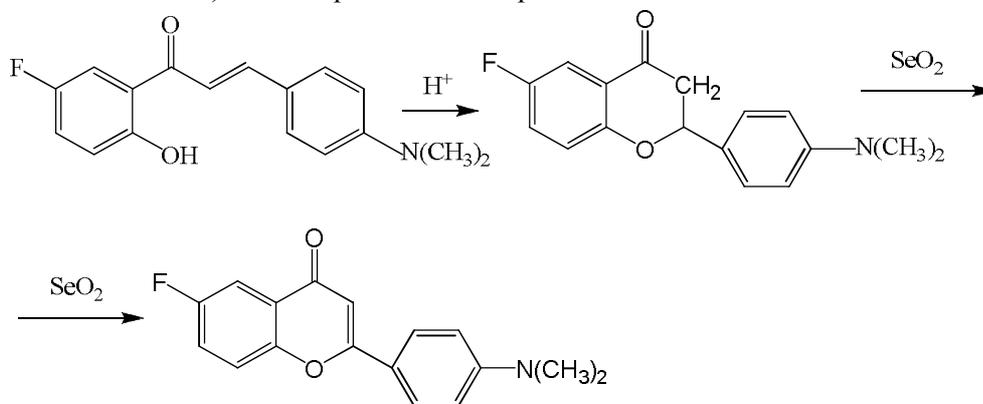
Безусловно 1-(*R*-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропеноны можно использовать в синтезе флавонов. На основании литературных данных [5] для превращения 1-(*R*-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропенонов во флавоны можно применить окислительную циклизацию этих соединений под воздействием  $\text{SeO}_2$ . Из указанных соединений для нас представлял интерес синтез 2-(4-диметиламинофенил)-6-фторхромона. Это соединение имеет систему сопряженных связей подобную для 1-(5-фтор-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропенона и должно обладать люминесцентными свойствами, однако должно быть менее зависимым от сольватационных эффектов.

В литературе описано применение в качестве растворителя для проведения реакции сухой амиловый спирт. Попытка поставить синтез в изобутиловом и амиловом спирте показала, что реакция идет долго (как описано в литературе не менее 8 часов).



**Рисунок 3.** Спектр поглощения и флуоресценции 1-фенил-3-(5-бром-2-гидроксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолина (раствор ДМФА).

Известно, что в кислой среде 1-(*R*-2-гидроксифенил)-3-фенилпропеноны превращаются во флавоны, которые окисляются  $\text{SeO}_2$  до флавонов. Мы решили использовать в качестве растворителя уксусную кислоту и, таким образом, сочетать протекание нужного превращения (циклизация и окисление) в одной реакционной среде:



**Схема 2.**

В указанных условиях реакция заканчивается через 10-15 минут, однако, для полноты превращения реакционная смесь выдержана в течении 60 минут. Как и следовало ожидать, полу-

ченое соединение достаточно интенсивно люминесцирует (максимум структурированный полосы флуоресценции при 500-510 нм) во многих органических растворителях. Таким образом, исследования данного соединения, а также синтез и исследование ряда 2-(4-диметиламинофенил)-6/7-R-хромонов представляется интересным продолжением данной работы.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропенонов

№ соед	R	Выход, %	Т <sub>пл</sub> , °С	ИКС (табл. KBr), см <sup>-1</sup>		ЭСП (раствор в ДМФА) λ <sub>max</sub> , нм	Флуоресценция (раствор в ДМФА) λ <sub>max</sub> , нм	Δν, см <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup>
				γ <sub>CH=CH</sub>	ν <sub>C=O</sub>			
1	3-Cl	68	144	987	1646	459	621	5.68
2	4-Cl	74	263	974	1623	455	615	5.68
3	5-Cl	83	275	980	1656	459	620	5.64
4	5-Br	72	136	975	1629	456	618	5.76
5	4-Br	69	187	980	1636	367	490	6.86
6	5-F	79	170	980	1634	452	595	5.30
7	3-CH <sub>3</sub>	88	119	986	1661	446	645	6.60
8	4-CH <sub>3</sub> O	84	145	995	1635	442	605	6.04
9	5-OH	72	102	977	1652	408	535	5.80

**Таблица 2.** Физико-химические характеристики 1-фенил-3-(R-2-гидроксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолинов

№ соед	R	Выход %	Т <sub>пл</sub> , °С	ИКС (табл. KBr), см <sup>-1</sup>		ЭСП (раствор в ДМФА) λ <sub>max</sub> , нм	Флуоресценция (раствор в ДМФА), λ <sub>max</sub> , нм	Δν, см <sup>-1</sup> · 10 <sup>-3</sup>
				ν <sub>ар</sub>	ν <sub>OH</sub>			
10	5-Cl	75	160	1593	3301	345	415	5.00
11	4-Cl	53	212	1580	3310	366	477	6.34
12	5-Br	46	144	1586	3180	363	417	5.00
13	4-Br	76	191	1591	3258	359	480	7.08
14	5-F	62	182	1595	3304, 3418	361	438	4.88
15	3-CH <sub>3</sub>	73	186	1608	3249	357	473	6.92
16	4-CH <sub>3</sub> O	82	194	1565	3427	415	535	5.50
17	5-OH	84	150	1612	3310, 3125	357	470	6.70

### Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных соединений (в таблетках KBr) измеряли на спектрометре Specord IR-75. Электронные спектры поглощения измеряли для растворов в ДМФА на спектрофотометре «Hitachi-3210», спектры флуоресценции – на спектрофотометре «Hitachi-4010» (длина волны возбуждения выбирались в максимуме полосы поглощения изучаемого соединения).

Общая методика синтеза 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропенонов. Синтез проводился из расчета 0,029 моль R-2-гидроксиацетофенона и 1,71 г 4-диметиламинобензальдегида в 15-20 мл этилового спирта и 3-4 мл NaOH (50 %). Перекристаллизацию проводили из этилового спирта. Данные по выходу и  $T_{пл}$  приведены в табл. 1.

Общий метод синтеза 3-(2-гидрокси-R-фенил)-1-фенил-5-арил-2-пиразолинов. Для получения 3-(2-гидрокси-R-фенил)-1-фенил-5-арил-2-пиразолинов соответствующий 1,3-диарилпропенон-1 растворяли в спирте или уксусной кислоте при нагревании с обратным холодильником и добавляли эквимолярное количество фенилгидразина. Затем в реакционную смесь добавляли катализатор (спиртовой раствор гидроокиси калия 30% или гидроокиси натрия 40% растворы) и продолжали нагревать до образования обильного осадка (нагревание прекращали по результатам контроля ТСХ). Реакционную смесь охлаждали, выпавшие кристаллы 2-пиразолина отфильтровывали и перекристаллизовывали из соответствующего растворителя. Данные по выходу и  $T_{пл}$  приведены в табл. 2.

Синтез 2-(4-диметиламинофенил)-6-фторхромона. 0,5 г 1-(5-Фтор-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропенона и 0,28 г диоксида селена в 30 мл ледяной уксусной кислоты кипятили один час, охлаждали, отфильтровывали от осадка селена та осаждали водой. Осадок перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход продукта - 47%.  $T_{пл} = 172 - 174 ^\circ\text{C}$ .

### Выводы

1. Реакцией кротоновой конденсации R-замещенных 2-гидроксиацетофенонов с 4-диметиламинобензальдегидом синтезированы 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламино-фенил)пропеноны, обладающие люминесцентными свойствами. Вследствие наличия внутримолекулярной водородной связи интенсивность люминесценции понижена по сравнению с 1-арил-3-(4-диметиламинофенил)пропенонами.

2. Показано, что 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропеноны при взаимодействии с фенилгидразином превращаются в соответствующие 1-фенил-3-(R-2-гидрокси-фенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолины. Наличие внутримолекулярной водородной связи в молекулах синтезированных 1-фенил-3-(R-2-гидроксифенил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолинов приводит к снижению люминесценции по сравнению с аналогичными 1-фенил-3-(R-арил)-5-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолинами, не содержащими OH группы. Полученные 2-пиразолины стабильны к окислительным процессам и не превращаются известными методами в соответствующие пиразолы.

3. Показано, что 1-(R-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропеноны (на примере 1-(5-фтор-2-гидроксифенил)-3-(4-диметиламинофенил)пропенона) легко превращаются в соответствующие флавоны, обладающие флуоресцентными свойствами.

### Литература

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – Ленингр. отделение: Химия, 1976.- 344 с.
2. Шкумат А.П. Основность соединений ряда бензола, фурана, тиофена и их реакционная способность в конденсации Кляйзена-Шмидта.-Дисс. ... канд. хим. наук.- Харьков.-1983, - 256 с.
3. Rajendra Prasad Y., Lakshmana Rao A., Prasoona L., Murali K., Ravi Kumar P. - Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. - Vol. 15, № 22 (2005). - P. 5030 – 5034.
4. Dubey R. R., Dhawas A. K., Thakare S.S., Thakare N.R. - Indian Journal of Heterocyclic Chemistry. - Vol. 19, № 3 (2010). - P. 281 – 284.
5. Хиля В.П., Ищенко В.В. Химия гетероциклических соединений.- 2002.- № 8.- С. 1019-1037.
6. Орлов В.Д., Шкумат А.П., Котляр В.Н. – Вісник Харківського національного університету. – 1999. - № 437. Хімія. Вип. 3 (26). - С. 99-102.

### References

1. Krasovickij B.M., Bolotin B.M. Organicheskie l'juminofory. - Leningr. otdelenie: Khimija, 1976.- 344 s.
2. Shkumat A.P. Osnovnost soedinenijj rjada benzola, furana, tiofena i ikh reakcionnaja sposobnost' v kondensacii Kl'jajzzena-Shmidta. - Diss. kand. khim. nauk.- Kharkov.-1983, - 256 s.
3. Rajendra Prasad Y., Lakshmana Rao A., Prasoona L., Murali K., Ravi Kumar P. - Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. - Vol. 15, № 22 (2005). - P. 5030 - 5034.
4. Dubey R. R., Dhawas A. K., Thakare S.S., Thakare N.R. - Indian Journal of Heterocyclic Chemistry. - Vol. 19, № 3 (2010). - P. 281 - 284.
5. Khilja V.P., Ishhenko V.V. Khimija geterociklicheskich soedinenijj.- 2002.- № 8.- S. 1019-1037.
6. Orlov V.D., Shkumat A.P., Kotljar V.N. - Visnik Kharkivskogo nacionalnogo universitetu. - 1999. - № 437. Khimija. Vip. 3 (26). S. 99-102.

*Поступила в редакцию 18 октября 2013 г.*

А. П. Шкумат, С.О. Власенко. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. X. 1-(R-2-гідроксифеніл)-3-(4-диметиламінофеніл)пропенони і 1-феніл-3-(R-2-гідроксифеніл)-5-(4-диметиламінофеніл)-2-піразоліни.

Синтезовані серії люмінофорів - 1-(R-2-гідроксифеніл)-3-(4-диметиламінофеніл)пропенони і 1-феніл-3-(R-2-гідроксифеніл)-5-(4-диметиламінофеніл)-2-піразоліни. Вивчені ІЧ-спектри, спектри люмінесценції і поглинання.

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

A. P. Shkumat, S. A. Vlasenko. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. X. 1-(R-2-hydroxyphenyl)-3-(4-dimethylaminophenyl)propenones and 1-phenyl-3-(R-2-hydroxyphenyl)-5-(4-dimethylaminophenyl)-2-pyrazolines.

Two series of luminophores, 1-(R-2-hydroxyphenyl)-3-(4-dimethylaminophenyl)propenones and 1-phenyl-3-(R-2-hydroxyphenyl)-5-(4-dimethylaminophenyl)-2-pyrazolines, have been synthesized. IR, luminescence, and absorption spectra have been studied.

**Key words:** luminophores, IR spectrum, spectrum of luminescence, absorption spectrum.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

**ФИЗИКО–ХИМИЯ ИСТИННЫХ И ОРГАНИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ**

УДК 543.42.062 + 544.77 + 547.633.6

**DETERMINATION OF INTERFACIAL ELECTROSTATIC POTENTIALS OF SURFACTANT MICELLES USING ACID-BASE INDICATORS: RESULTS AND LIMITATIONS**

**N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, A. Yu. Kharchenko,  
N. A. Vodolazkaya, V. I. Alekseeva\***

In this paper, the different methods of estimation of the electrostatic potential,  $\Psi$ , of surfactant micelles via acid-base indicators are compared. All the methods are based on the determination of the indices of the so-called "apparent" ionization constants,  $pK_a^{app}$ . The approach developed in this Laboratory and based on using the indicator *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine is utilized for determination of the  $\Psi$  value in the Stern layer of cetyltrimethylammonium-based micelles in the presence of tosylate ion.

**Key words:** Surfactant micelle, electrostatic potential, indicator dye, apparent ionization constant, cetyltrimethylammonium, tosylate.

**Introduction**

The interpretation of the equilibrium data in ionic surfactants micellar solutions, microemulsions, and other lyophilic micro- and ultramicroheterogeneous systems requires the knowledge of the electrical potential,  $\Psi$ , of the nanoparticle/water interface [1-4]. There are three main means to estimate the  $\Psi$  values: electrokinetic investigations, theoretical calculation, and utilization of pH indicators.

Direct electrochemical measurements allow getting only the value of the electrokinetic potential of micelles,  $\zeta$  (zeta-potential), to be deliberately lower than  $\Psi$  by absolute magnitude.

Theoretical calculation of  $\Psi$  value is not way out. For example, Ohshima, Healy, and White proposed a formula originating from the approximate solution of the nonlinear Poisson – Boltzmann equation for spherical colloidal particles [5]. The numerical results, however, are available for well-defined colloidal systems only, because a set of parameters is used in the calculations. Even more so, the variations of both the degree of counter ion binding at the micellar interface and molecular areas, as determined via different experimental approaches, result in substantial scatter of thus calculated  $\Psi$  values. In addition, some uncertainty is brought by the choice of the value of the relative permittivity of the micellar interface. Polymorphism of micelles caused by the varying of surfactant or/and the background electrolyte concentrations [1,4] also complicates the  $\Psi$  estimations. It should be also taken into account that quantum-chemical calculations for common surface-active ions in vacuum reveal some distribution of the head group charge to the rest of the diphilic ion, first of all to the neighboring methylene group [6].

Therefore, the indicator method is the most acceptable and universal for evaluation of  $\Psi$ . Within the framework of this approach, the "apparent" ionization constant of the indicator,  $K_a^{app}$ , is a key value. In fact, it is a two-phase equilibrium constant, because the pH value is determined in the bulk (aqueous) phase, while the indicator ratio in the micellar pseudophase is available for spectrophotometric [7-9], spectrofluorimetric [10], or ESR measurements [11-17]. Some other techniques have also been reported [18]. The concentrations of working solutions ensure that the micelle: indicator ratio is NLE 1. Here we consider only the case of practically complete binding of indicators to the pseudophase. Near the surface of the cationic surfactant micelles and in their Stern layer, the inspissation of the  $HO^-$  ions takes place, while in the case of anionic surfactants the concentration of the  $H^+$  exceeds that in the bulk aqueous phase.

According to the conventional electrostatic model [1, 4], the following equations are valid for the for  $K_a^{app}$  indices:

\* *Research Institute of Organic Intermediates and Dyes, Moscow, Russia*

$$pK_a^{\text{app}} = pK_a^{\text{w}} + \log \frac{{}^{\text{w}}\gamma_{\text{B}}^{\text{m}}}{{}^{\text{w}}\gamma_{\text{HB}}^{\text{m}}} - \frac{\Psi F}{RT \ln 10} = pK_a^{\text{i}} - \frac{\Psi F}{RT \ln 10}, \quad (1)$$

$$pK_a^{\text{app}} = pK_a^{\text{m}} - \log {}^{\text{w}}\gamma_{\text{H}^+}^{\text{m}} - \frac{\Psi F}{RT \ln 10}. \quad (2)$$

Here HB and B are the equilibrium species of the indicator (the charges are omitted for simplicity),  ${}^{\text{w}}\gamma_{\text{i}}^{\text{m}}$  stands for the activity coefficient of transfer from water to micellar pseudophase,  $F$  is the Faraday constant,  $R$  is the gas constant,  $T$  is the absolute temperature. Normally, the Stern layer of ionic micelles is expected to be the locus of the acid-base indicators. Hence, the  $\Psi$  value corresponds just to this region of micelles. The  $K_a^{\text{m}}$  constant refers to the acid-base equilibrium within the pseudophase, and  $K_a^{\text{i}}$  is the so-called intrinsic constant. For surfactant micelles these equations have been thoroughly considered by Hartley and Roe [19], Mukerjee and Banerjee [20], Funasaki [7-9], and Fernandez and Fromherz [10]. Similar equations can be found in the publications describing the ionization of polyelectrolytes [21-25], polyampholytes [26], and monolayers [28-32].

The values of the electrostatic potential may be estimated using the above equations. For example, the following relation is valid:

$$\Psi = RT \ln 10 (pK_a^{\text{i}} - pK_a^{\text{app}})/F. \quad (3)$$

The  $\Psi$  value of the given micellar surface may vary along with changes of the bulk ionic strength and on introduction of non-ionic additives that penetrate the micelles.

### State of the arts

At present, several approaches, more or less approximate, have been developed for  $\Psi$  determination starting from the experimental  $pK_a^{\text{app}}$  value in the ionic micelle under study; they are discussed below. As a rule, they are based on eq. (3) and differ in methods of  $pK_a^{\text{i}}$  estimation for ionic micelles [3].

First of all, the  $pK_a^{\text{i}}$  value in an ionic micelle can be equated to  $pK_a^{\text{w}}$  [7]. However, neglecting the term  $\log({}^{\text{w}}\gamma_{\text{B}}^{\text{m}}/{}^{\text{w}}\gamma_{\text{HB}}^{\text{m}})$  is in the general case not true [1, 4]. Some authors used two indicators with the charge types of the acid-base couples  $\text{HB}^+/\text{B}^0$  and  $\text{HB}^0/\text{B}^-$ , for instance, two lipid coumarins: 4-heptadecyl-4-dimethylaminocoumarin and 4-undecyl-7-hydroxycoumarin [10,33,34].

$$pK_{a,0,\text{I}}^{\text{app}} - pK_{a,0,\text{I}}^{\text{w}} + pK_{a,1,\text{II}}^{\text{app}} - pK_{a,1,\text{II}}^{\text{w}} = \log \frac{{}^{\text{w}}\gamma_{\text{B}_\text{I}}^{\text{m}} {}^{\text{w}}\gamma_{\text{HB}_\text{I}}^{\text{m}}}{{}^{\text{w}}\gamma_{\text{HB}_\text{II}}^{\text{m}} {}^{\text{w}}\gamma_{\text{H}_2\text{B}_\text{I}^+}^{\text{m}}} - \frac{2\Psi F}{RT \ln 10}. \quad (4)$$

Normally, the  $pK_a$  values of acids of  $\text{HB}^+/\text{B}^0$  charge type decrease on going from water to water-organic mixtures, while in the case of  $\text{HB}^0/\text{B}^-$  charge type the  $pK_a$  increases [35]. Therefore, for semiquantitative estimates the first term of the RHS may be equated to zero [10,33,34,36]. Even more so it seems to be reasonable if  $\text{HB}_\text{I}$  and  $\text{HB}_\text{II}$  coincide, i.e., it deals with a monoprotic acid, that may be protonated:  $\text{H}_2\text{B}^+ \rightarrow \text{HB} \rightarrow \text{B}^-$ . For instance, *n*-decylfluorescein may be proposed as such a bifunctional indicator [4]. The pro and con were considered earlier [1,4]; in the general case the  ${}^{\text{w}}\gamma_{\text{i}}^{\text{m}}$ -containing term in eq. (4) can significantly differ from zero.

(2) Evaluation of  $pK_a^{\text{i}}$  by shielding the surface charge of a high concentration of the background electrolyte. For the indicator chosen,  $pK_a^{\text{i}}$  in ionic micelles can be equated to  $pK_a^{\text{app}}$  in the same micelles, but with extremely high (4–6 M) salt background [37-40]. It is not always possible, because the required relatively high concentrations of the background (supporting) electrolyte can cause precipitation of the surfactant. Moreover, in the case of micelles of a cationic surfactant even at concentrations

of the indifferent electrolyte about 4 M the completeness of the surface charge screening remains controversial [40-45]. The solutions with extremely high salt concentration, i.e., 6 M NaBr, became very viscous [39]. More accurate values may be registered for the difference between the  $\Psi$  values in one and the same colloidal system at two different salt concentrations in the bulk [46,47].

(3) Evaluation of  $pK_a^i$  by simulation of the micellar microenvironment by water-organic mixed solvents. The choice of the latter is usually made using a spectroscopic molecular probe, which indicates the same polarity as registered in micellar pseudophase. Then the equation ( $pK_a^i = pK_a^m - \log {}^w\gamma_{H^+}^m$ ) can be used. In this case, the  $pK_a^m$  and  ${}^w\gamma_{H^+}^m$  values are equated to the corresponding  $pK_a^s$  and  ${}^w\gamma_{H^+}^s$  values of the indicator in a water-organic mixture [7,9,10,39,40-44,48,49]. Tahara and co-workers used this approach in the case of the indicator dye embedded into the monolayer of a cationic surfactant on the water/air interface, without using the  $\Psi$  value in an explicit form [50]. This algorithm has two major drawbacks. First, the choice of the organic solvent is ambiguous. Probably there is none solution that fully reproduces the specific properties of the micelle/water interface. Second, one needs to involve the extra-thermodynamic value  ${}^w\gamma_{H^+}^m$  or  ${}^w\gamma_{H^+}^s$ . Indeed, the utilization of the tetraphenylborate assumption [51] instead of some archaic approaches leads to a dramatic re-evaluation of the model [9,39,45,52], which previously seemed quite successful and self-consistent. In addition, even if the pseudophase polarity or relative permittivity is estimated, it must be taken into account that the  $pK_a^s$  values of an acid in various isodielectric water-organic mixtures can differ markedly. Probably, strong differentiating influence of micellar pseudophase on protolytic equilibria of dissolved substances hinders modeling its properties with any water-organic mixture [1,4].

(4) Probably, most often the  $pK_a^i$  value in ionic micelles is equated to  $pK_a^{app}$  of the given indicator in non-ionic micelles with oxyethylene hydrophilic portion [1,9,45,49,52-55].

At first, no problems have been reported while using this approach. But along with the accumulation of data obtained with versatile indicators, an increasingly contradictory picture was observed. Utilization of a set of different indicators to determine the  $\Psi$  value of the fixed ionic micellar system leads to a strong scatter. The analysis of literature data demonstrate that the  $\Psi$  values determined in such a way may differ up to  $\approx 200$  mV [1-4, 54]. Probably, the interfacial regions of ionic and non-ionic micelles are quite dissimilar. According to some authors [39,40-45,52,53], the formation of ionic associates of indicator cations (anions) with anions (cations) surfactant may additionally contribute to the  $pK_a^{app}$  values. In some cases these assumptions seem to be unlikely [1]. The powerful and specific differentiating action of micellar pseudophases in respect to the strength of indicator acids is probably the main reason here [1, 4].

It should be pointed out, that the  $pK_a^{app}$  values of the given indicator dye never coincide exactly even in micelles of different non-ionic surfactants [1,3,4]. Hence, one should have some objective grounds for the selection of a certain non-ionic surfactant.

(5) Some authors considered the possibility of utilization of non-ionic surfactants with hydrophilic sugar group instead of ethylene oxide [45,56,57].

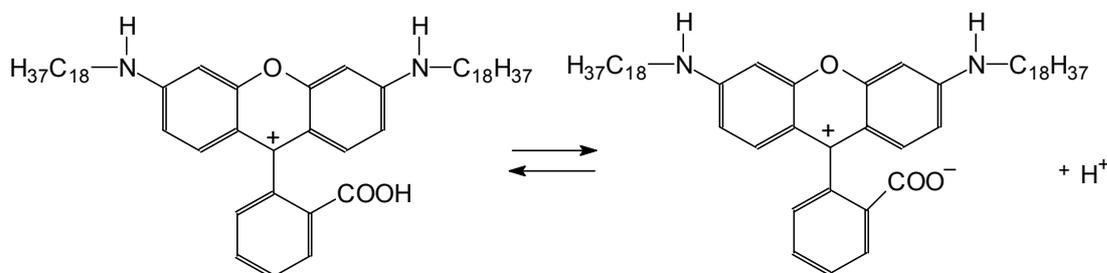
(6) The  $pK_a^i$  in ionic micelles can be equated to  $pK_a^{app}$  of the given indicator in micelles of zwitter-ionic surfactant, e.g., cetyldimethylammoniumpropanesulfonate,  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2^+(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$  [1-4]. The palisade of zwitter-ionic micelles seems to be a more adequate model of the Stern layer of ionic ones. For instance, the utilization of the micelles of the above surfactant as a standard media for  $pK_a^i$  estimation leads to agreement between the  $\Psi$  values of cationic surfactant micelles, evaluated by using a set of six sulfonephthaleins:  $\Psi = +99 \pm 7$  mV for cetylpyridinium chloride at bulk  $\text{Cl}^-$  concentration of 0.053 M  $\text{Cl}^-$  [1-3], while using the  $pK_a^{app}$ s of these dyes in non-ionic micelles as  $pK_a^i$  in cationic ones, the  $\Psi$  values vary from +113 to +179 mV. However, such approach appeared to be less favorable for more hydrophobic indicators, such as *n*-decylfluorescein and Reichardt's dye [1,3]. Drummond and Grieser [45] suppose that the hydrophobic indicator 4-hexadecyl-7-hydroxycoumarin does

not “sense” the overall surface potential of micelles of a betaine surfactant  $C_{12}H_{25}NH_2^+C_2H_4CO_2^-$ , but rather the local potential in the vicinity of the ammonium group.

Concluding, one can state, that the differentiating influence of micelles seems to be the main hindrance to exact evaluations of the  $\Psi$  values of micelles via acid-base indicators. This effect is caused, on the one hand, by the miscellaneous character of any micellar surface, and on the other hand by the dissimilarity among hydrophilic portions of cationic, anionic, non-ionic (with oxyethylene chains), and zwitter-ionic surfactants.

(7) Bissell et al. reported the creation of a special kind of indicators with targeting/anchoring modules called “molecular versions of submarine periscopes” for mapping membrane-bounded protons; the complete binding is observed at proper hydrophobicity of the anchoring tail group [58]. Some indicators fixed at a long spacer were used to monitor the electrostatic potential in the diffuse part of the double electrical layer, outside of the Stern region [59]. In several cases, the large-sized substrates involved into the surfactant micelles may alter the structure of the latter [60, 61].

(8) Recently, the rhodamine dye *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine was proposed for monitoring interfacial electrostatic potentials [4,62,63]. Owing to the peculiarities of the structure of this hydrophobic indicator it should be probably fixed in a similar way in any ionic or non-ionic micelle. The existence of two long hydrocarbon chains allows expecting similar orientation of its cation and zwitter-ion on the micelle/water interface, with the dissociating group ( $COOH \rightarrow COO^-$ ) directed toward the aqueous phase.



Another reason for recommendation of this indicator is as follows: for acid-base couples with the charge type  $HB^+/B^\pm$ , the deviations of  $pK_a^i$  from  $pK_a^w$  are expected to be relatively small. In non-ionic micelles  $\Delta pK_a^{app} \approx 1.0$ , close to that for hydrophobic coumarins with charge type  $HB^0/B^-$  [10,45], while indicators with charge type  $HB^+/B^0$  demonstrate sharp decrease in  $pK_a^{app}$ , up to  $\Delta pK_a^{app} = -2.1$  for methyl yellow [54]. Therefore, it is reasonable to expect that variations in the  $pK_a^i$  value of *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine are small and therefore more similar in non-ionic and ionic micelles than those for common cationic indicators.

On the other hand, if the  $COO^-$  group with localized charge undergoes some additional specific interactions with head-groups of cationic surfactants or with  $Na^+$  ions of SDS, the true  $\Psi$  values must be less positive in cationic micelles and more negative in anionic ones.

The  $pK_a^{app}$  values of *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine have been determined in various micelles, droplets of microemulsions, and in Langmuir–Blodgett films soaked into aqueous media [4,62,63]. Both absorption and fluorescence of the dye can be used for monitoring interfacial properties. The  $\Psi$  values were calculated using the average value of  $pK_a^{app}$  in non-ionic micelles, 4.21, as  $pK_a^i$  in ionic ones.

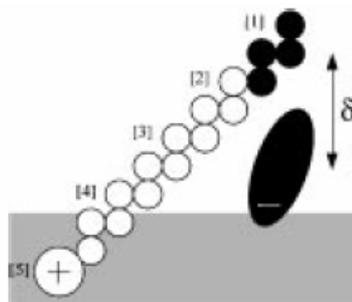
## Results and discussion

The experimental section of the present paper is devoted to the determination of the  $\Psi$  values in cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) micellar solutions with 4-methylbenzenesulfonate, or tosylate ( $Tos^-$ ), as a counter-ion.

The procedure has been described in previous publications [37,38,54,55,62,63]. The dye concentrations in working solutions were  $1 \times 10^{-5}$  M or lower; pH values were checked by

glass electrodes. The important feature of CTAB – tosylate system is its high viscosity [64,64]. The latter is caused by sphere-to-rod transition of the micelles and even by formation of worm-like colloidal species [66, 67]. This counter-ion induced transformation may significantly influence the state of indicator dyes appended to the micelles. Namely, displacing solvatochromic pyridinium *N*-phenolate towards outlying areas of rod-like micelles was observed in solutions of cationic surfactants in the presence of tosylate and some other aromatic counter-ions [66, 67].

Figure 1 demonstrates the specificity of the tosylate ion. The relative location of this anion and the surfactant chain in the adsorption monolayer on water/air interface is presented as obtained by neutron reflection [68].



**Figure 1.** Labeling scheme used to determine the position of the tosylate ions in the surfactant monolayer by neutron reflection. The surfactant is subdivided into five blocks: four blocks containing four carbons each and the head group. One block is deuterated (black) and the remainder (white) are contrast matched to water. The tosylate ion (black) is fully deuterated. The figure is schematic and should not be taken to imply that the chains are all-trans or uniformly tilted. From ref. [68] with permission of the American Chemical Society.

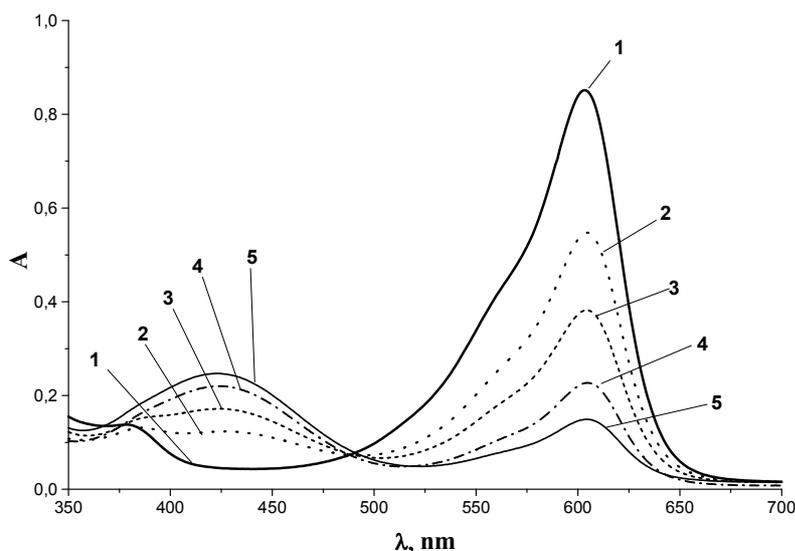
Such a position of the counter-ion is unusual; as a rule,  $\text{Br}^-$  or  $\text{Cl}^-$  ions are located in the water environment close to the head groups. Thus, the tosylate ion behaves itself rather like a surface-active agent. Such a finding is significant for understanding the structure and nature of the palisade of the CTATos micelles studied below.

The selectivity parameter  $S_i = 23$  for the  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$  ion was estimated by using the  $\text{p}K_a^{\text{app}}$  values of bromophenol blue within the framework of ion-exchange model (for  $\text{Br}^-$  the  $S_i$  value is equated to unity) [4]. This parameter is close to the corresponding ion-exchange constant. However, some other methods that does not use the acid-base equilibria, result in 4- to 5-fold lower values of the last-named parameter [69]. The ion-exchange constants for other aromatic counter-ions derived from the critical micelle concentrations are also substantially lower as compared with those calculated using the  $\text{p}K_a^{\text{app}}$ s. Therefore, it is worthwhile to reveal if the  $\text{p}K_a^{\text{app}}$  of indicators and thus the  $\Psi$  values are additionally influenced by the so-called “special” salt effect [4]. The change of the locus of indicators on going from CTAB to CTATos micelles may result both in the  $\text{p}K_a^1$  value and the electrostatic potential around the ionizing group.

First, let us consider the results obtained with bromophenol blue (Figure 2, Table 1). Tosylate was introduced into the working solutions in the form of the *p*-toluenesulfonic acid, with or without adding of NaOH. Utilization of higher concentrations of tosylate is hindered by sharply increasing viscosity of solutions.

These results are in line with the data obtained earlier [4, 37, 66]. However, taking into account the displacing of the solvatochromic pyridinium *N*-phenolate dipole caused by the micellar transitions [65,66], the effects in CTAB–tosylate system should be verified using another indicator.

One may expect that in the case of *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine, two long hydrocarbon tails strongly hold the indicator in the micelles. The ionizing COOH group probably stays within the Stern region irrespective of sphere-to-rod transitions, and thus the  $\text{p}K_a^{\text{app}}$  values provide more correct information concerning the  $\Psi$  value. However, it should be taken into account that the spectra of the limiting forms of the indicator are poorly resolved (Figure 3).



**Figure 2.** Absorption spectra of bromophenol blue in 0.01 M CTAB + 0.01 M tosylate solution; 1 – pH  $\approx$  9 ( $B^{2-}$  species); 2 – pH 3.17; 3 – pH 2.69; 4 – pH 2.43; 5 – pH 2.03.

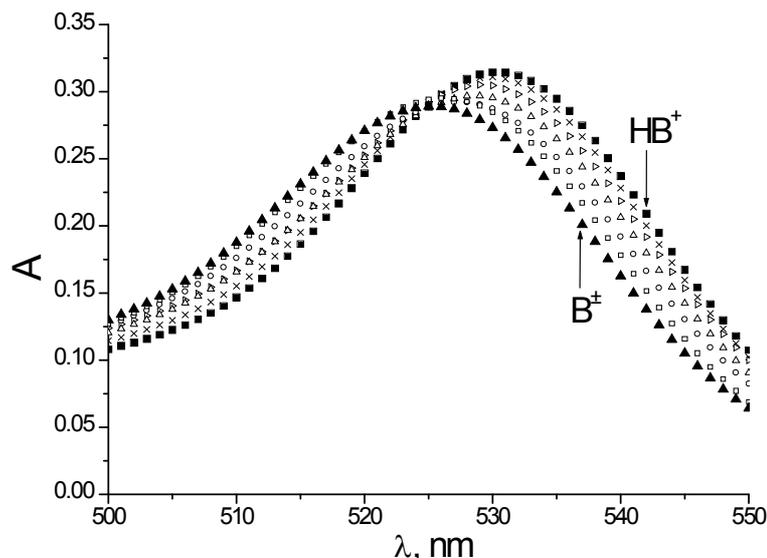
**Table 1.** The  $pK_a^{app}$  values of bromophenol blue in CTAB micellar solutions in the presence of  $Br^-$  and  $Tos^-$  as counter-ions.

CTAB/M	$X^-/M$	$pK_a^{app}$
$Br^-^a$		
0.003	0.006	2.09 <sup>b</sup>
0.003	0.011	2.26 <sup>b</sup>
0.003	0.021	2.48 <sup>b</sup>
0.003	0.10	3.08 <sup>b</sup>
$Tos^-^{c,d}$		
0.01	0.001	2.30 $\pm$ 0.13
0.001	0.001	2.78 $\pm$ 0.12
0.01	0.01	2.82 $\pm$ 0.06
0.001	0.01	3.40 $\pm$ 0.12
0.001	0.10	4.33 $\pm$ 0.03 <sup>e</sup>

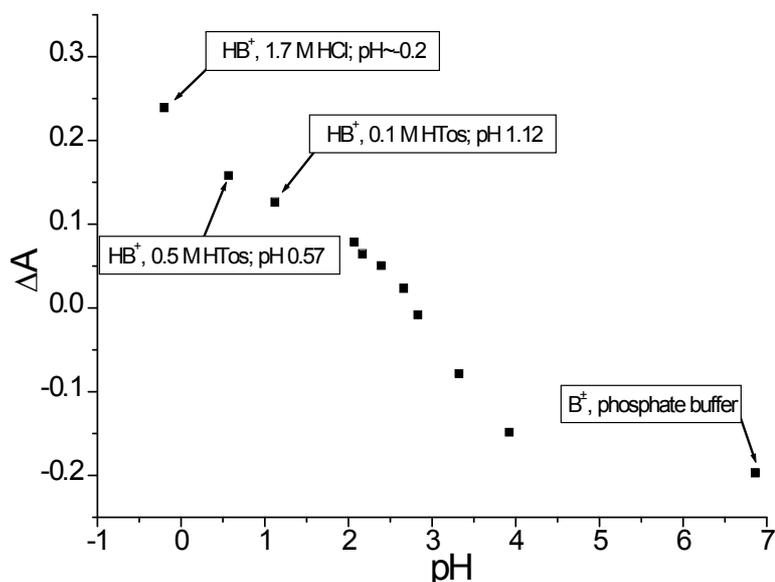
<sup>a</sup> The equilibrium bulk concentration as calculated using the cmc value at the corresponding salt background and the degree of counter-ion binding. <sup>b</sup> From ref. [37]. <sup>c</sup> The total concentration of the tosylate ion. <sup>d</sup> The total concentration of  $Br^-$  ions in the system is equal to the initial CTAB concentration. <sup>e</sup> From ref. [4, 66].

According to the earlier described procedure [62,63], a linear combination of absorbances at different wavelengths,  $\Delta A$ , was used instead of  $A$  in the calculations (Figure 4).

This dependence, being in fact a kind of “titration curve”, reveals another problem. The abnormal stretching of the curve is probably caused by some additional increase in the  $\Delta A$  value of the dye cation beyond the equilibrium region. This effect may be caused by some electrolyte-induced micellar transitions. In this case HCl and HTos act not only as acidic agents but also as electrolytes, which screen the interfacial micellar charge and thus influence the  $\Psi$  value. This, in turn, may alter the position of the cationic dye species within the Stern region as compared with that at higher pH, where the  $\Psi$  value is not reduced to such an extent.



**Figure 3.** Absorption spectra of *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine at different pH values in the micellar solution of CTAB (0.001 M); the pH values were created by mixtures of *p*-toluenesulfonic acid (0.01 M) with NaOH. The spectrum of  $B^{\pm}$  species was obtained in phosphate buffer solution (pH  $\approx$  6.9). Absorption in 0.1 M HTos solution may be ascribed to the dye cation,  $HB^+$  (see the text). Acidities:  $\blacksquare$  – pH $\sim$ 1.1,  $HB^+$ ,  $c(HTos) = 0.1$  M;  $\times$  – pH 2.07;  $\blacktriangleright$  – pH 2.66;  $\triangle$  – pH 2.83;  $\circ$  – pH 3.32;  $\square$  – pH 3.92;  $\blacktriangle$  – pH $\sim$ 6.9,  $B^{\pm}$ , phosphate buffer.



**Figure 4.** The dependence of the  $\Delta A$  function of *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine on pH; 0.001 M CTAB, the pH values created by 0.01 M HTos with addition of varying amounts of NaOH (exceptions are shown on the graph). Here  $\Delta A = A(535 \text{ nm}) + A(540 \text{ nm}) + A(545 \text{ nm}) - A(510) - A(515 \text{ nm}) - A(520 \text{ nm})$ .

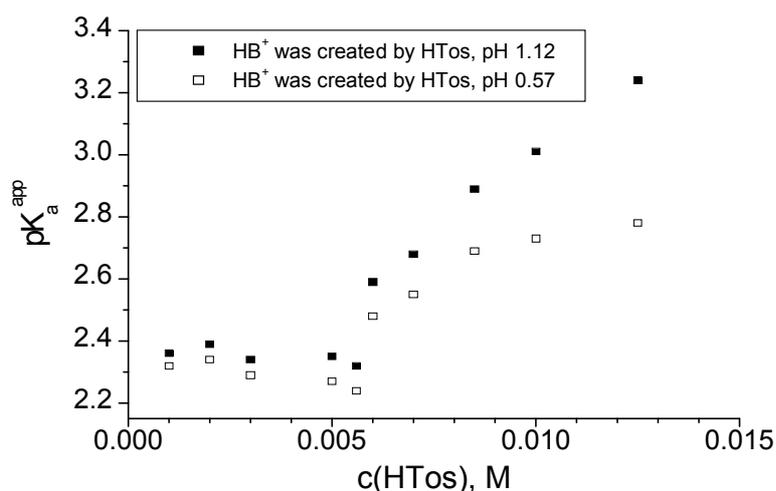
In Table 2, the data for *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine are gathered. These results shed light upon the influence of the choice of the cationic absorption spectrum. As more probable, the values obtained at pH 1.1 or at least 0.6 should be used. In the last case, the  $pK_a^{app}$  drift in the CTAB–tosylate system is rather expressed. Figure 5 also reflects the corresponding differences in the indices of the apparent ionization constants, but the general regularity stays unaffected: the increase in the  $pK_a^{app}$  begins

when the CTAB : Tos<sup>-</sup> ratio is around 1.5. Note, that just under such conditions the completeness of tosylate binding is reached [70].

**Table 2.** The  $pK_a^{app}$  values of *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine in CTAB micellar solutions in the presence of Br<sup>-</sup> and Tos<sup>-</sup> as counter-ions.

CTAB/M	X <sup>-a</sup>	$pK_a^{app}$		$\Psi$ /mV
0.05	0.019 (Br <sup>-</sup> )	2.24 <sup>b</sup>		116
0.01	0.012 (Br <sup>-</sup> )	2.47 ± 0.07 <sup>c</sup>		103
0.01	0.052	2.53 ± 0.04 <sup>b</sup>		99
0.01	0.052 (Br <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> ) <sup>d</sup>	2.60 ± 0.06 <sup>c</sup>		95
0.01	0.052 (Br <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> ) <sup>d</sup>	2.66 ± 0.05 <sup>f</sup>		92
0.01	0.052 (Br <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> ) <sup>d</sup>	2.71 ± 0.03 <sup>g</sup>		89
	Tos <sup>-h</sup>	$pK_a^{app}$		$\Psi$ /mV
0.01	0.001	2.36 ± 0.05 <sup>i</sup>	2.32 ± 0.05 <sup>j</sup>	109–112
0.01	0.01	2.88 ± 0.04 <sup>i</sup>	2.77 ± 0.07 <sup>j</sup>	79–85
0.001	0.01	2.96 ± 0.12 <sup>i</sup>	2.88 ± 0.25 <sup>j,k</sup>	74–79
0.001	0.05	3.7 ± 0.3 <sup>i,l</sup>		30

<sup>a</sup> The equilibrium bulk concentration as calculated using the cmc value at the corresponding salt background and the degree of counter-ion binding. <sup>b</sup> From ref. [62]. <sup>c</sup> The spectrum of the cation HB<sup>+</sup> is obtained at pH = 0.61; in case if 1.71 M HCl solution (pH = -0.2) was used for this purpose,  $pK_a^{app}$  equals 2.44 ± 0.08. <sup>d</sup> NaBr + HCl. <sup>e</sup> The spectrum of the cation HB<sup>+</sup> is obtained at pH = -0.2. <sup>f</sup> The spectrum of the cation HB<sup>+</sup> is obtained at pH = 0.61. <sup>g</sup> The spectrum of the cation HB<sup>+</sup> is obtained at pH = 1.12. <sup>h</sup> The total concentration of Br<sup>-</sup> ions in the system is equal to the initial CTAB concentration. <sup>i</sup> The spectrum of the cation HB<sup>+</sup> is obtained at pH = 1.12 (HTos solution). <sup>j</sup> The spectrum of the cation HB<sup>+</sup> is obtained at pH = 0.57 (0.3 M HTos solution). <sup>k</sup> The values are drifting from 2.61 to 3.12. <sup>l</sup> From 3.46 to 3.97.



**Figure 5.** The dependence of the  $pK_a^{app}$  of *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine on HTos concentration;  $c(\text{CTAB}) = 0.01$  M, the spectra of the limiting cationic dye forms were created by 0.3 M HTos (pH 0.57) in 0.001 M CTAB solution (cation) and in phosphate buffer at pH 6.9, 0.01 M CTAB (neutral species).

In any case, the comparison of the  $pK_a^{\text{app}}$  values in bromide and tosylate systems determined using the same spectrum of the  $\text{HB}^+$  species reveals somewhat smaller differences as compared with those registered using bromophenol blue as indicator (see above). However, the increase in  $pK_a^{\text{app}}$  is also higher than it might be expected from the ion exchange data obtained via independent methods [69]. This is in line with the concept of the “specific” character of salt effects upon the acid-base equilibrium in the Stern layer, caused by aromatic counter-ions.

### References

1. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Timiy A.V., Gluzman E.M., Alekseeva V.I., Savvina L. P. Acid-base and solvatochromic indicators in surfactant micellar solutions of various types: is the common electrostatic model valid? <http://preprint.chemweb.com/physchem/0307002>.
2. Mchedlov-Petrosyan N. O. Differentiation of the Strength of Organic Acids in True and Organized Solutions, Kharkov National University Press: Kharkov, 2004.
3. Mchedlov-Petrosyan N. O. // Kharkov University Bull. 2005. No. 648. Chemistry. Issue 12 (35). P. 27–31.
4. Mchedlov-Petrosyan N. O. // Pure Appl. Chem. 2008. Vol. 80. No. 7. P. 1459–1510.
5. Ohshima H., Healy T.W., White L.R. // J. Coll. Interface Sci. 1982. Vol. 90. No. 1. P. 17–26.
6. Huibers P. D. T. // Langmuir 1999. Vol. 15. P. 7546–7550.
7. Funasaki N. // Nippon Kagaku Kaishi. 1976. Vol. 5. No. 5. P. 722–726.
8. Funasaki N. // J. Colloid a. Interface Sci. 1977. Vol. 60. No. 1. P. 54–59.
9. Funasaki N. // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83. No. 15. P. 1998–2003.
10. Fernandez M.S., Fromherz P. // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81. No. 18. P. 1755–1761.
11. Khramtsov V. V., Marsh D., Weiner L., Reznikov V. A. // Biochim. Biophys. Acta. 1992. Vol. 1104. P. 317–324.
12. Smirnov A. I., Ruuge A., Reznikov V. A., Voinov M. A., Grigor’ev I. A. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 8872–8873.
13. Molochnikov L. S., Kovaleva E. G., Golovkina E. L., Kirilyuk I. A., Grigor’ev I. A. Kolloid. Zhurn. 2007. Vol. 69. No. 6. P. 1–8.
14. Golovkina E. L., Kovaleva E. G., Molochnikov L. S., Hartmann M., Govindasamy Ch., Grigor’ev I. A., Kirilyuk I. A. // Sorption Chromatogr. Processes 2008. Vol. 8. No. 6. P. 971–985.
15. Khlestkin V. K., Polienko J. F., Voinov M. A., Smirnov A. I., Chechik V. // Langmuir 2008. Vol. 24. P. 609–612.
16. Voinov M. A., Kirilyuk I. A., Smirnov A. I. J. // Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. P. 3453–3460.
17. Voinov M. A., Rivera-Rivera I., Smirnov A. I. // Biophys. J. 2013. Vol. 104. P. 106–116.
18. Healy T. W., Lovelock B., Grieser F. // Solid/Liquid Dispersions. Academic Press, London. 1987. No. 12. P. 275–282.
19. Hartley G.S., Roe J.W. // Trans. Faraday Soc. 1940. Vol. 36. P. 101–109.
20. Mukerjee P., Banerjee K. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. No. 12. P. 3567–3574.
21. Tanford C. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. P. 788–793.
22. Tokiwa F., Ohki K. // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70. No. 11. P. 3437–3441.
23. Moller J.V., Kragh-Hansen U. // Biochemistry. 1975. Vol. 14. No. 11. P. 2317–2322.
24. Mille M., Vanderkooi G. // J. Colloid a. Interface Sci. 1977. Vol. 61. No. 3. P. 455–474.
25. Pshezhetskiy V. S., Udaltsov A. V. // Vysokomolek. Soed. 1988. Vol. 30 (A). No. 7. P. 1470–1475.
26. Tokiwa F. // Adv. Coll. Int. Sci. 1972. Vol. 3. P. 389–424.
27. Mille M. // J. Coll. Int. Sci. 1981. Vol. 81. P. 169–179.
28. Fromherz P. // Biochem. Biophys. Acta. 1973. Vol. 323. P. 326–334.
29. Fromherz P., Masters B. // Biochem. Biophys. Acta. 1974. Vol. 356. P. 270–275.
30. Caspers J., Goormaghtigh E., Ferreira J., Brasseur R., Vandenbranden M., Ruyschaert J.-M. // J. Colloid Interface Sci. 1983. Vol. 91. No. 2. P. 546–551.
31. Non J. S., Schwarz J. A. // J. Colloid Interface Sci. 1990. Vol. 139. No. 1. P. 139–148.

32. Petrov J. G., Möbius D. // *Langmuir*. 1990. Vol. 6. No. 4. P. 746–751.
33. Frahm J., Diekmann S., Haase A. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1980. Vol. 84. P. 566–571.
34. Lukac S. // *J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 87. P. 5045–5050.
35. Bates R. G. *Determination of pH*. John Wiley & Sons Inc.: N. Y. – London – Sydney, 1964.
36. Khaula E. V., Zaitsev N. K., Galashin A. E., Goldfeld M. G., Alfimov M. V. // *Zh. Fiz. Khim.* 1990. Vol. 64. P. 2485–2492.
37. Mchedlov-Petrosyan N. O., Loginova L. P., Kleshchevnikova V. N. // *Zh. Fiz. Khim.* 1993. Vol. 67. P. 1649–1653.
38. Mchedlov-Petrosyan N. O., Kleshchevnikova V. N. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994. Vol. 90. P. 629–640.
39. Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W. // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1986. Vol. 81. P. 95–106.
40. Mchedlov-Petrosyan N. O., Kleshchevnikova V. N., Rubtsov M. I., Lukatskaya L. L., Salinas Mayorga R., Kukhtik V. I. // *Doklady AN SSSR*. 1989. Vol. 308. P. 122–126.
41. Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1989. Vol. 85. P. 521–535.
42. Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1989. Vol. 85. P. 537–550.
43. Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1989. Vol. 85. P. 551–560.
44. Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1989. Vol. 85. P. 561–578.
45. Drummond C. J., Grieser F. // *J. Photochem. Photobiol.* 1987. Vol. 45. P. 19–34.
46. Moller J. V., Kragh-Hansen U. // *Biochem.* 1975. Vol. 14. P. 2317–2322.
47. Mashimo T., Ueda I., Shieh D. D., Kamaya H., Eyring H. // *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1979. Vol. 76. No. 10. P. 5114–5118.
48. Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W. // *J. Phys. Chem.* 1988. Vol. 92. P. 2604–2613.
49. Saha S. K., Tiwari P. K., Dogra S. K. // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. P. 5953–5955.
50. Yamaguchi S., Bhattacharyya K., Tahara T. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 4168–4173.
51. Kalidas C., Hefner G., Marcus Y. // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100. P. 819–852.
52. Grieser F., Drummond C.J. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. No. 20. P. 5580–5593
53. Hartland G.V., Grieser F., White L.R. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1987. Vol. 83. No. 3. P. 521–578.
54. Mchedlov-Petrosyan N. O., Plichko A. V., Shumakher A. S. // *Chem. Phys. Reports*. 1996. Vol. 15. P. 1661–1678.
55. Loginova L. P., Samokhina L. V., Mchedlov-Petrosyan N. O., Alekseeva V. I., Savvina L. P. // *Colloids Surf. A*. 2001. Vol. 193. P. 207–219.
56. Whiddon C.R., Bunton C.A., Söderman O. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107. No. 4. P. 1001–1005.
57. Drummond C.J., Warr G.G., Grieser F., Ninham B.W., Evans D.F. // *J. Phys. Chem.* 1985. Vol. 89. No. 10. P. 2103–2109.
58. Bissell R. A., Bryan A. J., de Silva A. P., McCoy C. P. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. P. 405–407.
59. Souza T. P., Zanette D., Kawanami A. E., de Rezende L., Ishiki H. M., do Amaral A. T., Chaimovich H., Agostinho-Neto A., Cuccovia I. M. // *J. Coll. Int. Sci.* 2006. Vol. 297. P. 292–302.
60. Warr G. G., Grieser F. // *Chem. Phys. Lett.* 1985. Vol. 116. No. 6. P. 505–509. ;
61. Fornasiero D., Grieser F., Sawyer W. J. // *Phys. Chem.* 1988. Vol. 92. No. 8. P. 2301–2305.
62. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Yakubovskaya A. G., Grigorovich A. V., Alekseeva V. I., Savvina L. P. // *J. Phys. Org. Chem.* 2007. Vol. 20. P. 332–344.
63. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Bezkrovnyaya O. N., Yakubovskaya A. G., Tolmachev A. V., Grigorovich A. V. // *Spectrochim. Acta. Part A*. 2008. Vol. 69. P. 1125–1129.
64. Gamboa C., Sepúlveda L. // *J. Coll. Int. Sci.* 1986. Vol. 113. No. 2. P. 566–576.
65. Timiy A. B., Mchedlov-Petrosyan N. O., Glazkova E. N., Pinchukova N. A., Zhivotchenko O. E. // *Kharkov University Bull.* 1998. No. 420. Chemistry. Issue 2. P. 235–243.

66. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Reichardt C. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspect.* 2002. Vol. 205. P.215-229.
67. Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kornienko A. A., Karyakina E. L., Reichardt C. // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. No. 16. P. 7090–7096.
68. Bell G. R., Bain C. D., Li Z. X., Thomas R. K., Duffy D. C., Penfold J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. P. 10227–10228.
69. Bachofer S. J., Simonis U. // *Langmuir* 1996. Vol. 12. P. 1744–1754.
70. Sepúlveda L. // *J. Coll. Int. Sci.* 1974. Vol. 46. No. 3. P. 372–379.

*Поступила в редакцию 07 октября 2013 г.*

Н. О. Мчедлов-Петросян, Н. Н. Камнева, А. Ю. Харченко, Н. А. Водолазкая, В. И. Алексеева. Определение поверхностных потенциалов мицелл ПАВ с использованием кислотно-основных индикаторов. Результаты и ограничения.

В статье рассмотрены и сопоставлены различные методы оценки электростатического потенциала  $\Psi$  мицелл ПАВ при помощи кислотно-основных индикаторов. Все эти методы основаны на определении показателей так называемых «кажущихся» констант ионизации,  $pK_a^{app}$ . Развитый авторами подход, основанный на использовании индикатора *N,N'*-ди-*n*-октадецилпроамина, использован для определения значения  $\Psi$  слоя Штерна в мицеллах на основе цетилтриметиламмония в присутствии иона тозилата.

**Ключевые слова:** мицелла ПАВ, электростатический потенциал, индикаторный краситель, кажущаяся константа ионизации, цетилтриметиламмоний, тозилат.

М. О. Мчедлов-Петросян, Н. М. Камнева, А. Ю. Харченко, Н. О. Водолазкая, В. И. Алексеева. Визначення поверхневих потенціалів мицел ПАР з використанням кислотно-основних індикаторів. Результати та обмеження.

В статті розглянуті та співставлені різні методи оцінки електростатичного потенціалу  $\Psi$  мицел ПАР за допомогою кислотно-основних індикаторів. Всі ці методи ґрунтуються на визначенні показників так званих «уявних» констант іонізації,  $pK_a^{app}$ . Розвинутий аторами підхід, пов'язаний з використанням індикатора *N,N'*-ди-*n*-октадецилпроамина, використаний для визначення потенціалу  $\Psi$  шару Штерна в мицелах на основі цетилтриметиламонію в присутності іону тозилату.

**Ключові слова:** мицела ПАР, електростатичний потенціал, індикаторний барвник, уявна константа іонізації, цетилтриметиламоній, тозилат.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

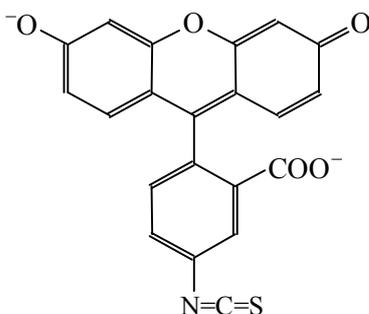
УДК 543.42.062+544.77+547.633.6

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЛУОРЕСЦЕИНИЗОТИОЦИАНАТА В РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ****Н. А. Водолазкая**

В работе изучены протолитические равновесия флуоресцеинизотиоцианата в водных растворах бутирилхолинэстеразы и в 50%-ной (по массе) смеси вода-этанол. Рассчитаны значения  $pK_a$  ступенчатой диссоциации красителя в изученных жидких средах. Получены спектральные характеристики предельных форм индикатора и сделаны выводы о характере таутомерии флуоресцеинизотиоцианата.

**Ключевые слова:** флуоресцеинизотиоцианат, водно-этанольная смесь, протолитическое равновесие, константа диссоциации, спектры поглощения.

В последние годы производное флуоресцеина – флуоресцеинизотиоцианат (ФИТЦ) (рис. 1) – находит широкое применение в биохимии, благодаря его ценным оптическим свойствам, а также возможности осуществления ковалентной привязки флуорофора к биомолекулам через группу NCS.



**Рисунок 1.** Структурная формула дианиона ( $R^{2-}$ ) флуоресцеинизотиоцианата, изомер I.

Например, имеется ряд работ [1–5], в которых ФИТЦ прививают к молекуле белка, а затем по люминесценции метчика судят о путях распространения антител в организме. Появились также работы, в которых по тушению флуоресценции ФИТЦ определяют активность белка холинэстеразы в плазме крови [6–8]. Однако во всех вышеуказанных работах количественные характеристики кислотно-основных равновесий флуоресцеинизотиоцианата в растворах биомолекул, как и в других жидких средах, определены не были. Ранее нами исследованы протолитические равновесия ФИТЦ в воде и в мицеллах цетилпиридиний хлорида [9].

Поэтому цель настоящего исследования состояла в определении значений  $pK_a$  флуоресцеинизотиоцианата в водных растворах бутирилхолинэстеразы при ее концентрации 1 г/л, а также в 50%-ной (по массе) смеси вода-этанол ( $\epsilon = 49$  [10]), которая позволяет увеличить растворимость нейтральных форм флуоресцеиновых красителей и улучшить разрешение полос поглощения моно- и дианионов, в то же время сопоставить полученные данные с параметрами протолитических равновесий ФИТЦ в катионных мицеллах [9], благодаря близкой полярности этих сред.

**Экспериментальная часть**

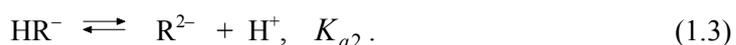
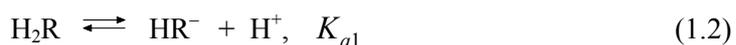
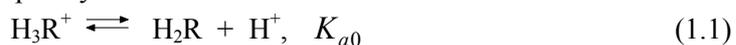
Нами использован препарат флуоресцеинизотиоцианата (изомер I) фирмы Sigma (98% основного вещества), любезно предоставленного проф. Г.П. Горбенко. Препарат бутирилхолинэстеразы (сыворотки крови лошади), предоставленный нам С.В. Малеваным, ранее уже использовался в проводимых на кафедре исследованиях [11].

Хлорид натрия, фосфорная, уксусная и хлороводородная кислоты были квалификации ХЧ; тетраборат натрия перекристаллизовывали из воды при температуре 60 °С, затем сушили на воздухе. Ацетон перегоняли, после чего подвергали осушке прокаленным поташом. Затем растворитель снова перегоняли, собирая фракцию с  $t_{кип.}$  56 – 56.5 °С. При исследовании свойств ФИТЦ в водно-этанольной смеси с массовой долей спирта 50% (мольная доля 0.28) количество вносимого этилового спирта уточняли весовым методом. Растворы с содержанием этилового спирта готовились из 96%-ного азеотропа высокой чистоты; отсутствие альдегидов контролировали по ультрафиолетовым спектрам. Для приготовления буферных растворов использовался раствор NaOH, защищенный от CO<sub>2</sub>. Значения pH ( $pa_{H^+}^*$ ) варьировали при помощи боратных, фосфатных и ацетатных буферных растворов, а также растворов HCl и NaOH. Ионная сила во всех системах составляла 0.05 М (NaCl + компоненты буферного раствора или HCl). Кислотность варьировали от pH = 12 до 3 М HCl, при pH < 1.3 ионная сила превышала значение 0.05 М. Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании (25.0±0.1 °С). Спектры поглощения измеряли на приборе СФ-46 в 1- и 5-сантиметровых кюветах. Исходные растворы красителя готовили в воде, в ацетоне и в 96%-ном этаноле для исследования в соответствующих средах.

Значения pH ( $pa_{H^+}^*$ ) определяли при 25 °С с помощью стеклянного электрода в цепи с переносом, градуированной по стандартным буферным растворам (1.68, 4.01, 6.86, 9.18). В водно-этанольной смеси использовалась шкала  $pa_{H^+}^*$  ( $pa_{H^+}^* = -\lg a_{H^+}^*$ ); здесь  $a_{H^+}^* = (H^+)$  – активность ионов лиония, стандартизованная с использованием представлений о гипотетическом растворе в данном растворителе с активностью ионов лиония, равной единице, и со свойствами бесконечно разбавленного раствора. Значения  $pa_{H^+}^*$  в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50% оценивали, внося поправку в инструментальное значение,  $pH_{инстр}: pa_{H^+}^* = pH_{инстр} - 0.20$  [12].

### Результаты и обсуждение

Диссоциация флуоресцеиновых индикаторов в растворах (за исключением экстремально кислых и щелочных сред) протекает в три ступени:



Значения  $pK_a$ , отвечающие данным равновесиям ступенчатой диссоциации красителя, были определены по стандартной спектрофотометрической методике с потенциометрическим контролем pH водной фазы [9]. Для описания кислотно-основных свойств ФИТЦ в растворах бутирилхолинэстеразы использовали так называемую «кажущуюся» константу диссоциации,  $K_a^a$  [9].

На схеме 1 приведены возможные структуры ФИТЦ в растворах.

Основное уравнение, связывающее поглощение  $A$  при текущем значении pH ( $pa_{H^+}^*$ ) со значениями констант диссоциации и поглощением индивидуальных ионных и молекулярной форм при фиксированной длине волны  $\lambda$ , концентрации красителя  $C$  и толщине поглощающего слоя  $l$ , имеет следующий вид:

$$A = \frac{A_{H_3R^+} h^3 + A_{H_2R} h^2 K_{a0} + A_{HR^-} h K_{a0} K_{a1} + A_{R^{2-}} K_{a0} K_{a1} K_{a2}}{h^3 + h^2 K_{a0} + h K_{a0} K_{a1} + K_{a0} K_{a1} K_{a2}}, \quad (1.4)$$

где  $A$  – поглощение при соответствующем значении pH ( $pa_{H^+}^*$ );  $A_{R^{2-}}$ ,  $A_{HR^-}$ ,  $A_{H_2R}$  и  $A_{H_3R^+}$  – поглощения в условиях полного превращения красителя в соответствующую форму;  $h = 10^{-pH}$ .

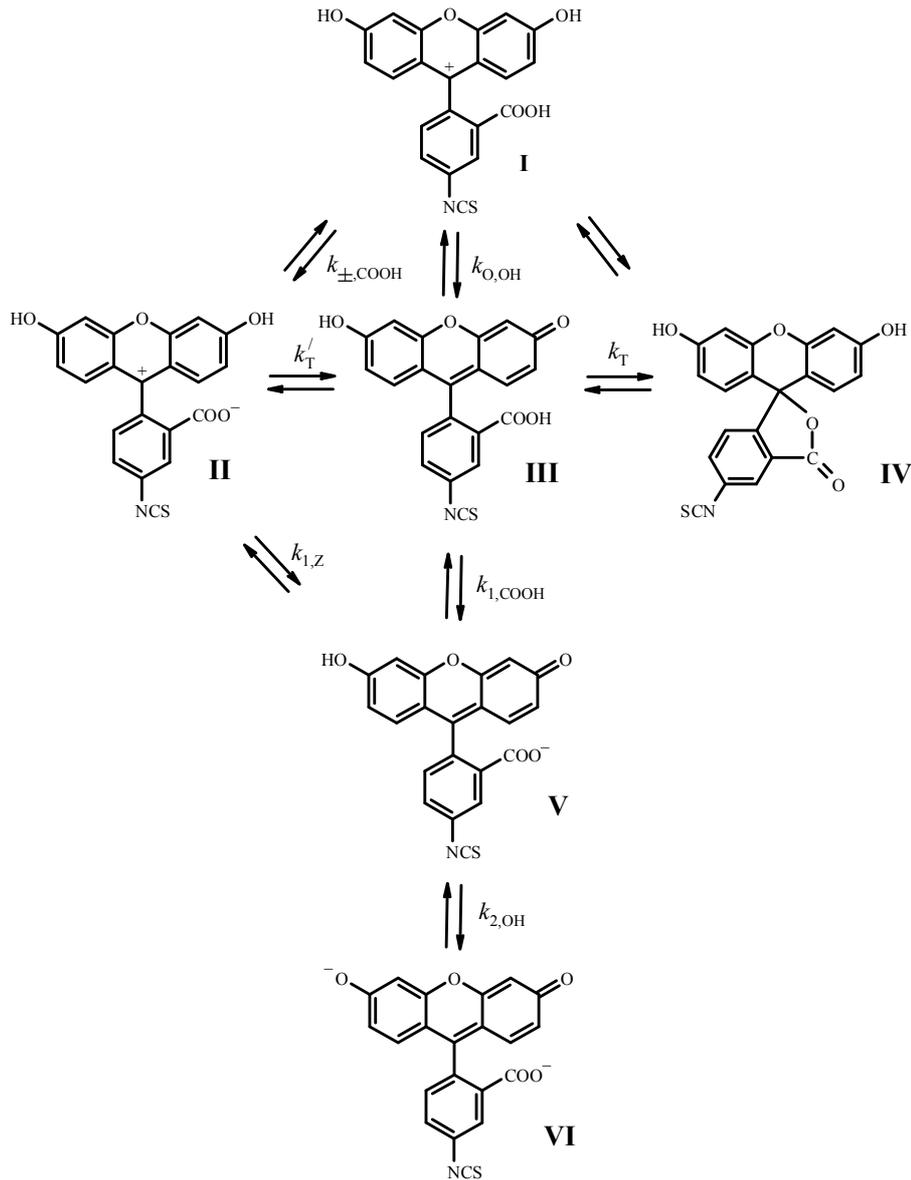


Схема 1. Возможные структуры (I–VI) ФИТЦ в растворах.

$$K_T = [IV]/[III]; K_T' = [II]/[III]; K_T'' = K_T / K_T' = [IV]/[II]; k_{\pm,COOH} = a_{H^+} a_{II} / a_I; k_{O,OH} = a_{H^+} a_{III} / a_I; k_{1,Z} = a_{H^+} a_V / a_{II}; k_{1,COOH} = a_{H^+} a_V / a_{III}; k_{2,OH} = a_{H^+} a_{VI} / a_V.$$

При рассмотрении только двух равновесий 1.2 и 1.3 уравнение (1.4) упрощается и принимает следующий вид:

$$A = \frac{A_{H_2R} h K_{a1}^{-1} + A_{HR^-} + A_{R^{2-}} (h)^{-1} K_{a2}}{h K_{a1}^{-1} + 1 + (h)^{-1} K_{a2}}. \quad (1.5)$$

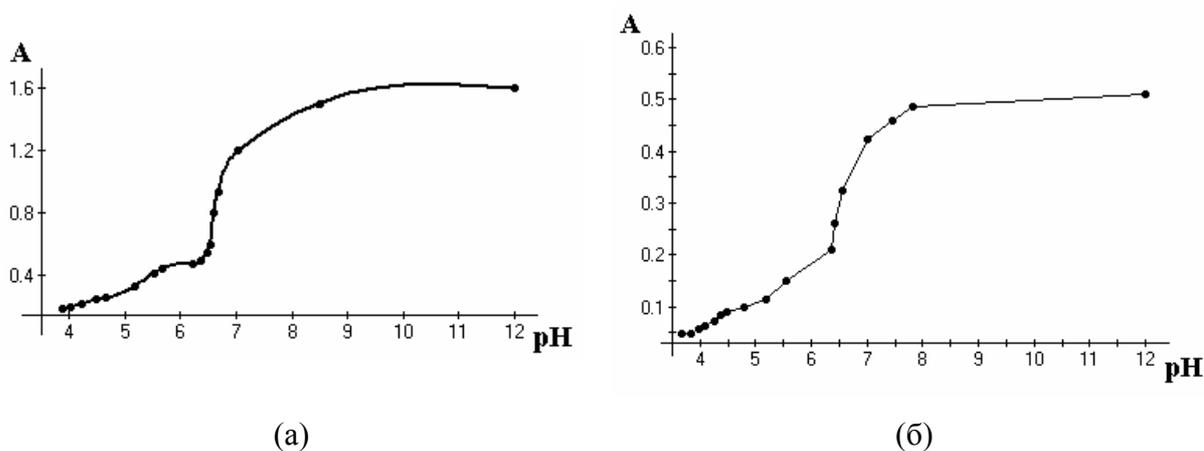
Спектры различных форм флуоресцеиновых красителей в смешанных или чистых растворителях измеряются непосредственно ( $H_3R^+$  и  $R^{2-}$ ) или уточняются путем последовательных приближений ( $H_2R$  и  $HR^-$ ). В этом случае используются уравнения:

$$A_{HR^-} = A + (A - A_{H_2R}) h (K_{a1})^{-1} + (A - A_{R^{2-}}) (h)^{-1} K_{a2}; \quad (1.6)$$

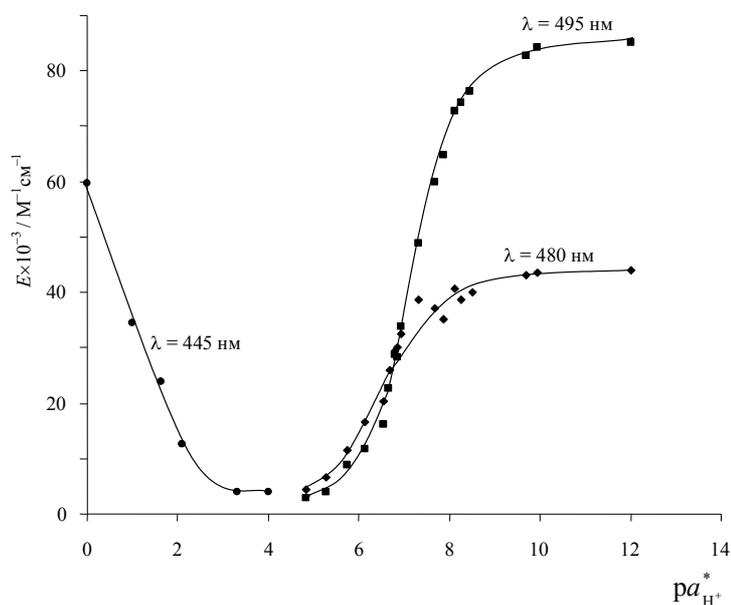
$$A_{H_2R} = A + (A - A_{H_3R^+}) h (K_{a0})^{-1} + (A - A_{HR^-}) (h)^{-1} K_{a1} + (A - A_{R^{2-}}) h^{-2} K_{a1} K_{a2}. \quad (1.7)$$

Для расчетов значений  $pK_a$  использовались 16 растворов с переменными значениями pH в 3%-ном ацетоне, 24 раствора в системе вода-этанол (50% по массе) и 14 растворов в присутствии бутирилхолинэстеразы.

Зависимости поглощения от pH ( $pa_{H^+}^*$ ) ФИТЦ в различных средах представлены на рисунках 2 и 3.



**Рисунок 2.** Зависимость поглощения от pH флуоресцеинизотиоцианата в растворах бутирилхолинэстеразы при  $\lambda = 490$  нм (а) и в 3%-ном водном ацетоне при  $\lambda = 495$  нм (б).



**Рисунок 3.** Зависимость молярного коэффициента поглощения флуоресцеинизотиоцианата от  $pa_{H^+}^*$  в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50% при разных длинах волн.

Расчеты значений  $pK_a$  проводились с использованием компьютерной программы CLINP [13] при постоянных значениях концентрации ФИТЦ и длине поглощающего слоя на широком диапазоне длин волн на основании уравнения (1.5). Значения  $pK_{a0}$ , характеризующее равновесие 1.1 флуоресцеиновых красителей, рассчитывают изолированно по уравнению:

$$pK_{a0} = pH + \lg \frac{A_{H_2R} - A}{A - A_{H_3R^+}}, \quad (1.8)$$

где  $A$  – поглощение красителя при соответствующем значении pH ( $pa_{H^+}^*$ );  $A_{H_2R}$ ,  $A_{H_3R^+}$  – значения  $A$  при полном превращении красителя в форму  $H_2R$  и  $H_3R^+$ . Для расчетов использовали растворы со значениями pH ( $pa_{H^+}^*$ ) = 1.6–3.6 (HCl + NaCl).

О полном превращении красителя в форму  $H_3R^+$  судят по совпадению спектров при варьировании кислотности растворов.

Полученные значения  $pK_a$  флуоресцеинизотиоцианата в различных жидких средах приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Значения  $pK_a$  флуоресцеинизотиоцианата в различных жидких средах ( $I = 0.05$  М), 25°C

Система	$pK_a$		
	$pK_{a0}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
Вода [9]	2.05 ± 0.03	4.35 ± 0.02	6.62 ± 0.01
3%-ный водный ацетон	2.06 ± 0.03	4.40 ± 0.05	6.68 ± 0.10
50%-ный по массе водный этанол	1.34 ± 0.09	6.80 ± 0.08	7.63 ± 0.10
Раствор бутирилхолинэстеразы	1.83 ± 0.09	4.26 ± 0.11	6.79 ± 0.09
Катионные мицеллы цетилпиридиний хлорида ( $C_{ПАВ} = 0.003$ М) [9]	1.36 ± 0.18	4.31 ± 0.01	6.00 ± 0.01

Из данных таблицы 1 видно, что значения показателей констант диссоциации ФИТЦ в растворах бутирилхолинэстеразы мало отличаются от таковых в воде. Следовательно, присоединение данного индикатора к молекуле фермента лишь незначительно сказывается на протолитических свойствах ФИТЦ. Полученные данные для красителя в 3%-ном водном ацетоне практически совпадают со значениями  $pK_a$  в воде, что говорит об отсутствии гидролиза тиоцианатной группы красителя.

При переходе от воды к смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50% наблюдается снижение величины  $pK_{a0}$  и возрастание  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  индикаторов (табл. 1), что обусловлено типом заряда кислотно-основной пары [14] (+/0; 0/- и -/2- соответственно).

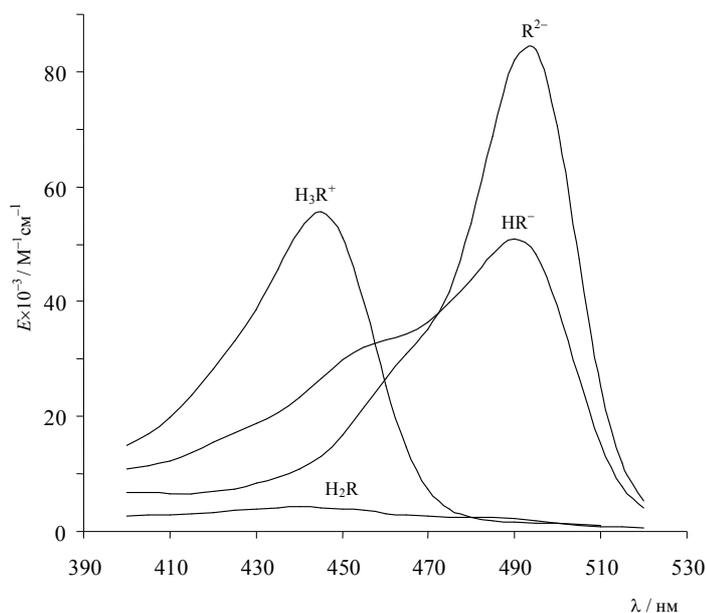
В таблице 2 даны спектральные характеристики сопряженных форм флуоресцеинизотиоцианата в различных жидких средах. На рисунке 4 приведены спектры поглощения сопряженных форм ФИТЦ в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50%.

Давно известно, что для флуоресцеина и его галогенпроизводных характерен заметный сдвиг положения равновесия нейтральной формы  $H_2R$  в сторону лактона, бесцветного вследствие  $sp^3$ -гибридизации (структура IV, схема 1), при переходе от воды к водно-органическим смесям или мицеллярным средам [14]. Так, небольшое снижение значений  $E_{max}$  нейтральной формы ФИТЦ в растворах бутирилхолинэстеразы и в 3%-ном водном ацетоне по сравнению с водным раствором (таблица 2) связано с увеличением доли лактонного таутомера IV. В водно-этанольной среде наблюдается резкое снижение интенсивности поглощения света ФИТЦ при переходе от катионной и анионной форм к нейтральной (табл. 2, рис. 4). Это указывает на образование бесцветных лактонных молекулярных структур в этой среде вследствие дефицита во-

дородных связей по сравнению с водой [14]. Характерным для изученной смеси вода-этанол является также исчезновение цвиттер-иона (структура II) из равновесной смеси таутомеров как для флуоресцеина [14], так и для ФИТЦ (табл. 2). Этот факт находит объяснение с учетом типов зарядов [14]. Цвиттер-ион для этих соединений наблюдается лишь в водных растворах или водно-органических смесях с высоким содержанием воды [14], например, как в 3%-ном водном ацетоне или в растворе бутирилхолинэстеразы (табл. 2).

**Таблица 2.** Спектральные характеристики сопряженных форм флуоресцеинизотиоцианата в различных жидких средах, 25°C

Система	$\lambda_{\max}$ , нм ( $E_{\max} \cdot 10^{-3}, \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )			
	$\text{H}_3\text{R}^+$	$\text{H}_2\text{R}$	$\text{HR}^-$	$\text{R}^{2-}$
Вода [9]	441 (59.8)	435 (24.0); 475 (19.0)	455 (35.0); 475 (35.0)	488 (86.5)
3%-ный водный ацетон	435 (51.0)	445 (17.0); 485 (13.0)	455 (25.0); 485 (25.0)	495 (69.0)
50%-ный (по массе) водный этанол	445 (56.0)	440 (3.7); 480 (2.5)	490 (51.0)	494 (84.0)
Раствор бутирилхолинэстеразы	440 (62.9)	435 (15.2)	455 (25.0); 475 (25.0)	489 (84.8)
Катионные мицеллы цетилпиридиний хлорида ( $C_{\text{ПАВ}} = 0.003 \text{ M}$ ) [9]	441 (54.0)	455-460 (3.0); 485 (2.5)	455-460 (32.0); 485 (29.0)	504 (82.0)



**Рисунок 4.** Спектры поглощения молекулярной и ионных форм флуоресцеинизотиоцианата в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50%.

Характер спектра моноаниона  $\text{HR}^-$  во всех изученных средах показывает, что моноанион существует в растворах в виде таутомера V (схема 1, табл. 2, рис. 4), так как не наблюдается bathochromic смещения полосы поглощения  $\text{HR}^-$  относительно полосы  $\text{R}^{2-}$ , характерного для таутомера моноаниона с протонированной карбоксильной группой ( $\text{COO}^- \rightarrow \text{COOH}$ ) [14]. Такой характер таутомерии присущ и флуоресцеину в растворах [14].

Таким образом, присоединение молекулы флуоресцеинизотиоцианата к молекуле бутирилхолинэстеразы не приводит к заметным изменениям протолитических свойств красителя.

В ходе исследования ступенчатой диссоциации флуоресцеинизотиоцианата в растворах бутирилхолинэстеразы реально существуют следующие частицы (схема 1):



в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50% –



### Благодарность

Автор выражает благодарность кандидату химических наук Н.В. Саламановой за определение значений констант диссоциации индикатора в водных средах, содержащих бутирилхолинэстеразу, и в 3%-ном водном ацетоне, а также профессору Н.О. Мchedлов-Петросяну за плодотворное обсуждение результатов.

### Литература

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – 336с.
2. Metallo S.J., Kane R.S., Holmlin R.E., Whitesides G.M. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125. – P. 4534-4540.
3. Gök E., Olgaz S. // J. Fluorescence. – 2004. – Vol. 14. – P. 203-206.
4. Kim T.H., Park T.G. // Int. J. Pharmaceutics. – 2004. – Vol. 271. – P.207-214.
5. Haugland R.P. Handbook of Fluorescent Probes and Research Products, 9th ed. – Eugen, OR: Molecular Probes, Inc., 2002. – 966 p.
6. Tsai H.C., Doong R.A. // Water Science and Technology. – 2000. – Vol.42. – P. 283-290.
7. Monteith D.K., Theiss J.R., Haskins J.R. // Archives of Toxicology. – 1998. – Vol.72. – P. 147-156.
8. Rogers K.R., Cao C.J., Valdes J.J., Eldefrawi A.T., Eldefrawi M.E. // Fundamental and Applied Toxicology. – 1991. – Vol.16. – P. 810-820.
9. Mchedlov-Petrossyan N.O., Isaenko Y.V., Vodolazkaya N.A., Goga S.T. // Вісник Харківського національного університету. – 2006. – № 731, Вип. 14 (37). – С. 188-194.
10. Мchedлов-Петросян Н.О. // Теоретические методы описания свойств растворов. – Иваново, 1987. – С. 93-103.
11. Малеваний С.В., Водолазкая Н.А., Мchedлов-Петросян Н.О., Орлов В.Д. // Доповіді Національної академії наук України. –2003. – №1. – С. 145–148.
12. Бейтс Р. Определение рН / Р. Бейтс. – Л.: Химия, 1972. – 400 с.
13. <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.
14. Мchedлов-Петросян Н.О. // Вестник Харьковского национального университета. Химия. – 2004. – № 626, Вып.11 (34). – С. 221-312.

### References

1. Krasovitskiy B.M., Bolotin B.M. Organicheskie ljuminofory. M.: Chimija, 1984. – 336 s.
2. Metallo S.J., Kane R.S., Holmlin R.E., Whitesides G.M. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125. – P. 4534-4540.
3. Gök E., Olgaz S. // J. Fluorescence. – 2004. – Vol. 14. – P. 203-206.
4. Kim T.H., Park T.G. // Int. J. Pharmaceutics. – 2004. – Vol. 271. – P.207-214.
5. Haugland R.P. Handbook of Fluorescent Probes and Research Products, 9th ed. – Eugen, OR: Molecular Probes, Inc., 2002. – 966 p.
6. Tsai H.C., Doong R.A. // Water Science and Technology. – 2000. – Vol.42. – P. 283-290.
7. Monteith D.K., Theiss J.R., Haskins J.R. // Archives of Toxicology. – 1998. – Vol.72. – P. 147-156.
8. Rogers K.R., Cao C.J., Valdes J.J., Eldefrawi A.T., Eldefrawi M.E. // Fundamental and Applied Toxicology. – 1991. – Vol.16. – P. 810-820.
9. Mchedlov-Petrossyan N.O., Isaenko Y.V., Vodolazkaya N.A., Goga S.T. // Visnyk Kharkivs'kogo Natsional'nogo universytetu. – 2006. – № 731, Vyp. 14 (37). – S. 188-194.

10. Mchedlov-Petrossyan N.O. // Teoreticheskie metody opisaniia svojstv rastvorov. – Ivanovo, 1987. – S. 93-103.
11. Maljovany S.V., Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrossyan N.O., Orlov V.D. // Dopovidi Natsional'noj akademii nauk. –2003. – №1. – S. 145–148.
12. Bejts R. Opredelenie pH. – L.: Chimija, 1972. – 400 s.
13. <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.
14. Mchedlov-Petrossyan N.O. // Visnyk Kharkivs'kogo Natsional'nogo universytetu. – 2004. – № 626, Вып. 11 (34). – С. 221-312.

*Поступила в редакцию 25 декабря 2012 г.*

Н. О. Водолазья. Протолітичні рівноваги та спектральні характеристики флуоресцеїнізотіоціанату у різних рідких середовищах.

У роботі вивчено протолітичні рівноваги флуоресцеїнізотіоціанату у водних розчинах бутирилхолінестерази та у 50%-ній (за масою) суміші вода-етанол. Розраховано значення  $pK_a$  ступінчастої дисоціації барвника у досліджених рідких середовищах. Одержано спектральні характеристики граничних форм індикатора та зроблено висновки щодо характеру таутомерії флуоресцеїнізотіоціанату.

**Ключові слова:** флуоресцеїнізотіоціанат, водно-етанольна суміш, протолітична рівновага, константа дисоціації, спектри поглинання.

N. A. Vodolazkaya. Protolytic equilibria and spectral characteristics of fluorescein isothiocyanate in different liquid media.

Protolytic equilibria of fluorescein isothiocyanate in butyrylcholin esterase solutions and in ethanol-water mixture (50% wt) have been studied. The  $pK_a$  values of stepwise dissociation of dye are calculated in investigated liquid media. Spectral characteristics of indicator conjugate forms have been obtained and conclusions were drawn regarding the nature of tautomerism of fluorescein isothiocyanate.

**Key words:** fluorescein isothiocyanate, water-ethanol mixture, protolytic equilibrium, dissociation constant, absorption spectra.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 544.354+543.424.2

## МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ [BmIm][PF<sub>6</sub>] С $\gamma$ -БУТИРОЛАКТОНОМ

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

С использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) в сочетании с методами квантовой химии исследованы межмолекулярные и ион-молекулярные взаимодействия в бинарных смесях гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия, [BmIm][PF<sub>6</sub>], с  $\gamma$ -бутиролактоном,  $\gamma$ -БЛ. Установлено, что КР-спектры в области валентных колебаний C=O группы  $\gamma$ -БЛ ( $\sim 1770 \text{ см}^{-1}$ ) в зависимости от концентрации могут быть представлены двумя или тремя вкладками, которые относятся к колебаниям мономеров и димеров молекул растворителя, а также молекул, сольватирующих катион ионной жидкости. Результаты анализа в области C-H колебаний имидазольного кольца катиона [BmIm]<sup>+</sup> ( $\sim 3000\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$ ) показывают отсутствие значимых концентрационных изменений в положении индивидуальных полос. Это может быть интерпретировано в терминах конкурирующего взаимодействия соответствующих атомов водорода с анионом [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> и карбонильной группой молекулы растворителя.

**Ключевые слова:** гексафторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолия,  $\gamma$ -бутиролактон, КР-спектры, квантово-химические расчеты, межчастичные взаимодействия.

### Введение

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой низкотемпературные расплавы солей, в состав которых входит объемный органический катион и, чаще всего, многоатомный неорганический анион [1], являются перспективным классом функциональных материалов, нашедшим широкое применение в химической практике и технологии. Особенности строения ИЖ определяют их уникальные свойства (широкий интервал жидкого состояния, низкое давление насыщенных паров, термическая устойчивость, высокая вязкость и полярность и др. [2-6]), что делает их одновременно востребованными для многих областей применения: от растворителей в органическом синтезе [7-9] до реакционных сред для биологических процессов [10].

Однако, несмотря на ряд уникальных свойств ИЖ, их широкое повсеместное применение затруднено, прежде всего, из-за высокой вязкости чистых ИЖ (значение вязкости при комнатной температуре лежит в диапазоне от 10 мПа до 500 мПа [4, 11]). Поэтому в химической технологии, в частности, для разработки и оптимизации электрохимических накопителей энергии, ИЖ почти всегда применяются в смесях с диполярными апротонными растворителями (ДАР), такими как ацетонитрил, пропиленкарбонат,  $\gamma$ -бутиролактон ( $\gamma$ -БЛ) и др., что позволяет снизить вязкость ИЖ и увеличить электропроводность смеси.

Многие практически важные макроскопические свойства (электропроводность, вязкость и др.) в системах ДАР-ИЖ обуславливаются совокупностью межчастичных взаимодействий, которые определяют особенности микроскопической структуры и динамики. На микроскопическом уровне эти особенности для систем ДАР-ИЖ интерпретируются как отражение явлений ионной и межмолекулярной ассоциации, а также сольватации [12]. Исходя из этого, для эффективного использования подобных систем и возможности прогнозирования изменения их макроскопических свойств как функций состава смеси и природы составляющих компонент необходимо детальное микроскопическое представление о доминирующих межчастичных взаимодействиях.

В данной работе с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) в сочетании с методами квантовой химии (DFT) исследованы основные типы межчастичных взаимодействий в бинарных смесях гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия [BmIm][PF<sub>6</sub>] с  $\gamma$ -

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков 61022, Украина

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

© В. А. Коверга, Б. А. Мареха, О. Н. Калугин, А. Идрисси, 2013

бутиролактоном ( $\gamma$ -БЛ). Целью настоящей работы было установление взаимосвязи между характером и интенсивностью межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий и их проявлением в колебательных спектрах в исследуемых системах. Структурные формулы исследуемых соединений представлены на рисунке 1 вместе с нумерацией соответствующих атомов.

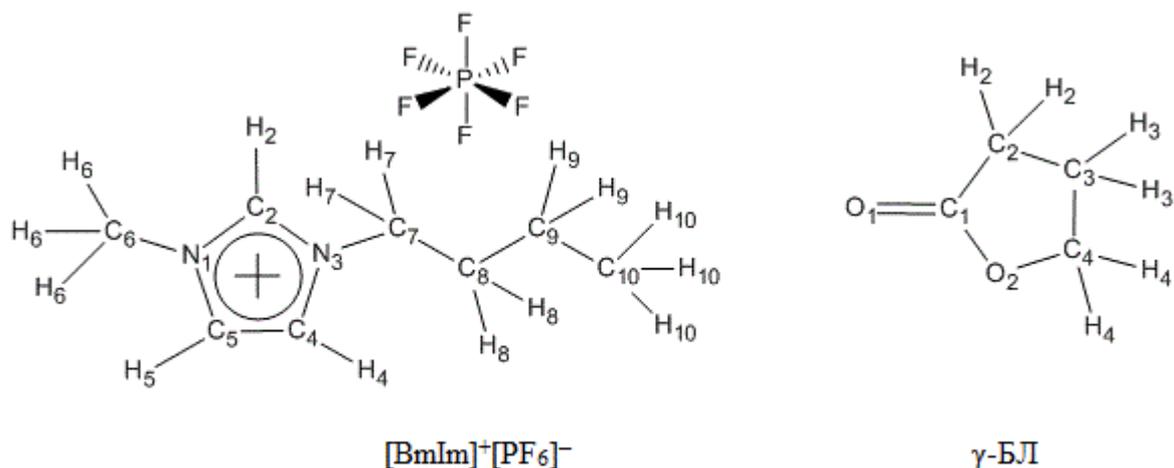


Рисунок 1. Структурные формулы  $[BmIm]^+[PF_6]^-$  и  $\gamma$ -БЛ.

### Методы исследования

КР-спектры объемных образцов (помещенных в герметичные 2-х мл виалы из прозрачного стекла) были получены при комнатной температуре ( $24 \pm 1$  °C) на спектрометре LabRam HR visible, оснащенный конфокальным микроскопом (использовался объектив с 10-кратным увеличением), в геометрии обратного рассеяния в диапазоне  $50$ – $3500$   $\text{cm}^{-1}$ .

Возбуждение осуществлялось He-Ne лазером ( $\lambda = 632.81$  нм). Сигнал КР поступал на ПЗУ-детектор ( $1024 \times 256$  пикселей) через дифракционную решетку ( $1800$  штрихов/мм), давая разрешение конечного спектра  $\sim 0.25$   $\text{cm}^{-1}$ . Точность измерения длин волн контролировали перед каждой серией измерений по стандартному образцу кремния ( $520.7$   $\text{cm}^{-1}$ ). Спектры записывались за одно сканирование со временем накопления 5 минут на одну ориентацию дифракционной решетки (покрывает спектральный диапазон  $\sim 400$   $\text{cm}^{-1}$ ), что позволяло максимально полезно использовать чувствительность детектора и снизить фоновый шум.

Для подтверждения отнесения наблюдаемых экспериментально полос различным модельным молекулярным структурам были выполнены квантово-химические расчеты с использованием программного пакета Gaussian 09W [13]. Ранее  $\gamma$ -БЛ исследовался различными методами квантовой химии [14–18], и было показано, что уровень теории, сочетающий функционал плотности B3LYP и валентно-расщепленный базисный набор с поляризационными орбиталями 6-31G(d), является достаточным для установления основных спектральных и структурных характеристик молекулы  $\gamma$ -БЛ и различных молекулярных ассоциатов. Для каждой исследованной структуры был выполнен расчет оптимальной геометрии и частот нормальных колебаний в гармоническом приближении. Все структуры не имели мнимых колебательных частот, что подтверждает их принадлежность к минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии. Для приведения рассчитанных значений частот к экспериментальным использован масштабирующий множитель  $0.961$  [19–21].

Учет эффектов среды произведен в рамках модели самосогласованного реактивного поля (Self-Consistent Reaction Field, SCRF) [22]. Одним из вариантов SCRF является классическая модель Онзагера [23], согласно которой рассматривается взаимодействие общего дипольного момента исследуемой системы, помещенной в сферическую полость, с окружающим ее диэлектрическим континуумом с заданной диэлектрической проницаемостью (ДП). Согласно литературным данным [15], ДП для  $\gamma$ -БЛ равна  $41.63$  при  $25$  °C.

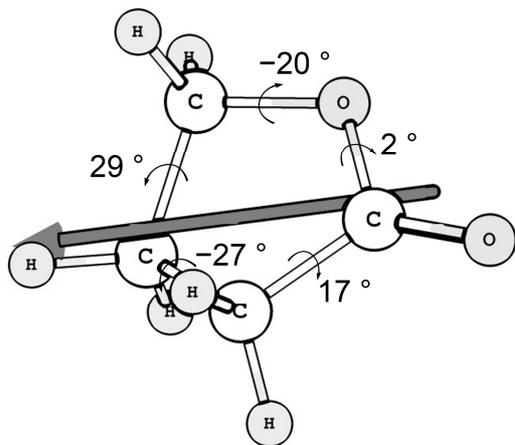
Для расчета ионной пары  $[BmIm]^+[PF_6]^-$  использован гибридный функционал M06-2X [24] с базисным набором 6-31++G(d). Данный функционал был специально параметризован для эф-

фактивного учета слабых межмолекулярных взаимодействий на значительных расстояниях, что в сочетании с базисным набором, содержащим, диффузные орбитали на всех атомах обеспечивает адекватное описание всех особенностей взаимодействия в структуре ионной пары. Также произведен расчет [BmIm]<sup>+</sup> на уровне теории B3LYP/6-31G(d).

### Результаты и их обсуждение

#### Квантово-химический расчет молекулы $\gamma$ -бутиролактона

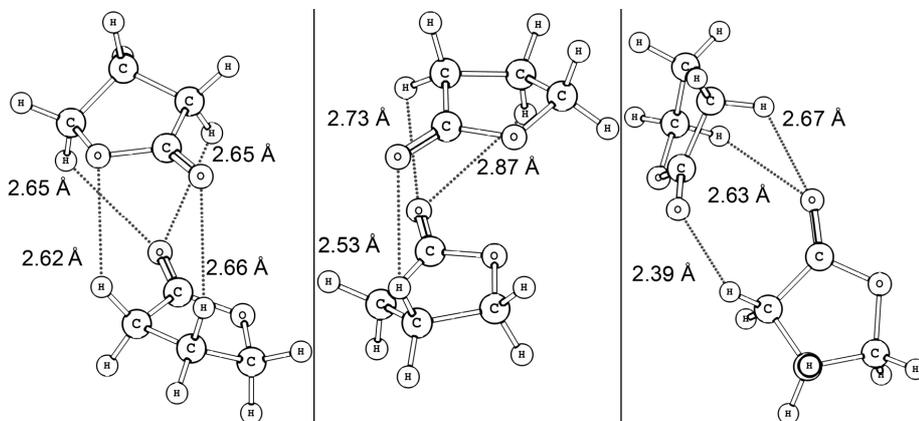
Спектральные полосы жидкого  $\gamma$ -БЛ, особенно в области валентных колебаний полярных групп (C=O, C–O), как показано в литературе [13, 15, 26], достаточно чувствительны как к изменению полярности окружающей среды, так и к межмолекулярным и ион-молекулярным взаимодействиям.



**Рисунок 2.** Молекулярная структура  $\gamma$ -БЛ в вакууме по результатам квантово-химического расчета на уровне теории B3LYP/6-31G(d). Направление вектора дипольного момента показано прямой стрелкой. Приведенные значения двугранных углов относятся к эндоциклическим связям.

Выполненные расчеты молекулы  $\gamma$ -БЛ на уровне теории B3LYP/6-31G(d) показывают, что вектор дипольного момента лежит практически в плоскости квазипланарного кольца (Рис. 2). Такая ориентация дипольного момента способствует эффективной упаковке молекул в жидкой фазе с образованием молекулярных ассоциатов с антипараллельной ориентацией диполей. В связи с этим следует также учитывать большие отрицательные заряды на атомах кислорода в полярных C=O и C–O группах, создающие условия для участия в образовании слабых межмолекулярных водородных связей с метиленовыми группами соседних молекул. Действительно, расчет димера молекулы растворителя в вакууме (Рис. 3) показывает образование межмолекулярных водородных связей C–H...O как с эфирным, так и с карбонильным атомами кислорода. Предпочтительным является образование таких связей с карбонильным атомом кислорода, несущим более отрицательный

заряд. Так в структуре наиболее устойчивой найденной конфигурации димера  $\gamma$ -БЛ длины водородных связей с карбонильным атомом кислорода равны 2.532 и 2.732 Å (сумма соответствующих ван-дер-Ваальсовских радиусов составляет 2.6–2.75 Å), тогда как для связи с эфирным атомом кислорода длина связи составляет 2.866 Å, что следует скорее признать как близкий контакт.



**Рисунок 3.** Наиболее устойчивые конфигурации молекулы димера  $\gamma$ -БЛ, рассчитанной на уровне теории B3LYP/6-31G(d) в вакууме.

Установлено, что молекулы  $\gamma$ -БЛ образуют димеры с тремя устойчивыми конфигурациями (рис. 3), с разницей в энергии образования 1.58 и 2.63 кДж/моль по отношению к минимальной, соответственно. С учетом того, что разница в энергиях образования димеров сопоставима с тепловой энергией ( $RT$ ), в жидком  $\gamma$ -БЛ возможно сосуществование всех установленных конфигураций и, соответственно, можно ожидать появление лишь одной дополнительной спектральной полосы.

Учет эффектов полярной среды растворителя осуществлялся в рамках модели Онзагера. Целью такого расчета было создание электростатического эквивалента поля межмолекулярных сил, и результаты которого могли бы содержать как макроскопические, так и микроскопические характеристики молекул среды. Анализ изменения колебательных частот с учетом эффектов среды также был выполнен для мономера и димера молекулы растворителя (табл. 1). Учет эффектов среды для  $\gamma$ -БЛ приводит к сдвигу частоты колебания в низкочастотную область для С=О группы на  $\sim 30$   $\text{см}^{-1}$ . В области С–Н валентных колебаний сдвиг осуществляется в высокочастотную область на  $\sim 9$   $\text{см}^{-1}$ . Примечательно, что для димера эффект среды практически незначим (С–Н область валентных колебаний), при этом образование дипольного ассоциата приводит к низкочастотному сдвигу колебания С=О группы, как и эффект среды.

Наличие двух вкладов в экспериментальных спектральных контурах рассмотренных колебаний следует ожидать лишь при значительной разности рассчитанных значений колебательных частот мономеров и димеров. Минимальная разность колебательных частот, предположительно, должна составлять  $\sim 7$   $\text{см}^{-1}$ .

**Таблица 1.** Положения максимумов валентных колебаний С=О и С–Н молекулы  $\gamma$ -БЛ по результатам эксперимента и квантово-химических расчетов.

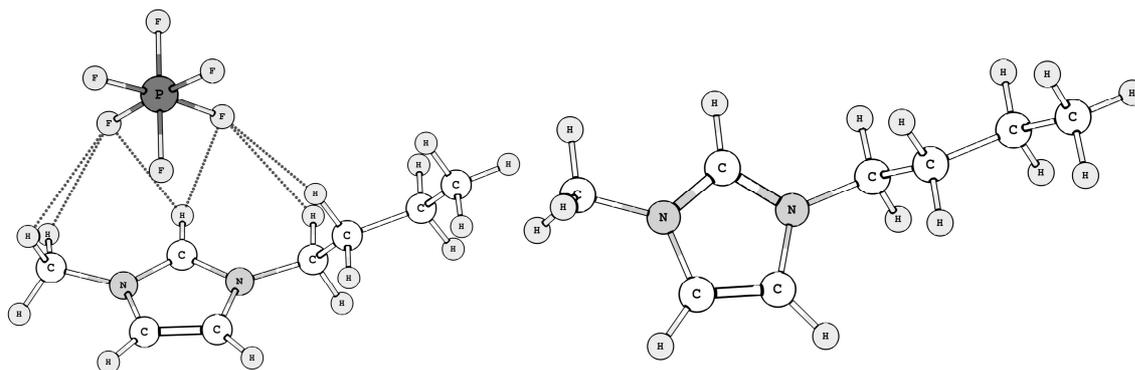
B3LYP/6-31G(d)				Эксперимент	Тип валентных колебаний
Вакуум		Среда (модель Онзагера)			
Мономер	Димер	Мономер	Димер		
	1777			1761.00	$\text{C}_1=\text{O}_1$ *
	1796			1771.20	$\text{C}_1=\text{O}_1$
1816	2937	1783	1776		2- $\text{CH}_2$ сим. *
	2941		1788		4- $\text{CH}_2$ сим. *
2938	2953	2943	2938	2900.20	3- $\text{CH}_2$ сим.
	2963		2939		2- $\text{CH}_2$ сим.
2945	2971	2953	2954	2916.94	4- $\text{CH}_2$ сим.
	2973		2963	2929.26	3- $\text{CH}_2$ сим. *
2958	3007	2967	2972	2942.14	3- $\text{CH}_2$ асим.
	3013		2972		3- $\text{CH}_2$ асим. *
3005	3023	3018	3008	2966.22	2- $\text{CH}_2$ асим.
	3025		3011	2881.46	3,4- $\text{CH}_2$ асим. *
3015	3029	3022	3022		3,4- $\text{CH}_2$ асим.
	3040		3023	2993.31	2- $\text{CH}_2$ асим. *
3024		3030	3030		
			3041	3002.84	
				3036.70	

\* спектральные частоты, отвечающие, предположительно, ассоциированным молекулам  $\gamma$ -БЛ

### **Квантово-химический расчет ионной пары гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия**

Расчет колебательных частот  $[\text{BmIm}]^+[\text{PF}_6]^-$  производился для предварительно оптимизированной ионной пары в вакууме на уровне теории M06-2X/6-31++G(d). Выбранная комбинация функционал электронной плотности и базисного набора позволяет эффективно учесть слабые дальнедействующие взаимодействия, а именно слабые водородные связи между атомами водорода имидазолиевого кольца [28-30], а также прилегающих алкильных атомов водорода и электроотрицательными атомами противоионов (рис. 4). Прочность этих водородных связей зависит от природы и расположения аниона ИЖ [31-33].

Анализ рассчитанной структуры ИЖ подтверждают локализацию аниона в непосредственной близости от атома 2Н.



**Рисунок 4.** Молекулярные структуры [BmIm]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> и [BmIm]<sup>+</sup>, рассчитанные на уровне M06-2X/6-31++G(d) и B3LYP/6-31G(d), соответственно. Водородные связи H...F показаны пунктиром. Соответствующие расстояния лежат в пределах 2.57-2.81 Å

Принимая во внимание многочисленные литературные данные [28-30, 34-36] об отсутствии вклада аниона в область 2800-3200 см<sup>-1</sup>, целесообразно исследовать смещение спектральных полос катиона и комплекса ионной пары, в зависимости от уровня теории. Оптимизация и расчет колебательных частот катиона ИЖ был произведен на уровне теории B3LYP/6-31G(d). Из таблицы 2 видно, что смещение в высокочастотную область спектральных частот для B3LYP составляет ~26 см<sup>-1</sup>; для уровня теории M06-2X – ~174 см<sup>-1</sup>.

**Таблица 2.** Положения максимумов валентных колебаний С-Н катиона [BmIm]<sup>+</sup> по результатам эксперимента и квантово-химических расчетов.

[BmIm] <sup>+</sup> B3LYP/ 6-31G(d)	[BmIm] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> M06-2X/ 6-31++G(d)	Эксперимент	Тип колебания
2918	3056	2871.70	8,9-CH <sub>2</sub> сим.
2928	3073	2879.80	10-CH <sub>3</sub> сим.
2937	3084	2894.90	8-CH <sub>2</sub> сим., пропил НСН сим.
2946	3089	2916.10	9-CH <sub>2</sub> асим., Et НСН асим.
2969	3112	2937.10	7-CH <sub>2</sub> сим., 8,9-CH <sub>2</sub> асим.
2974	3118	2944.60	6-CH <sub>3</sub> сим.
2975	3129	2947.40	7-CH <sub>2</sub> сим., пропил НСН асим.
3000	3145	2970.70	10-CH <sub>3</sub> асим., 8,9-CH <sub>2</sub> асим.
3015	3153	2987.80	10-CH <sub>3</sub> асим.
3025	3182	3004.10	7-CH <sub>2</sub> асим.
3055	3212	3025.40	6-CH <sub>3</sub> асим.
3070	3223	3114.90	6-CH <sub>3</sub> асим.
3177	3309	3137.10	4,5-СН ароматические асим.
3182	3328	3158.60	4,5-СН ароматические асим.
3193	3367	3181.00	2-СН ароматические

#### Анализ экспериментальных КР-спектров

Наиболее часто для интерполяции пиков, составляющих колебательный спектр, используют функцию Фойгта (1),

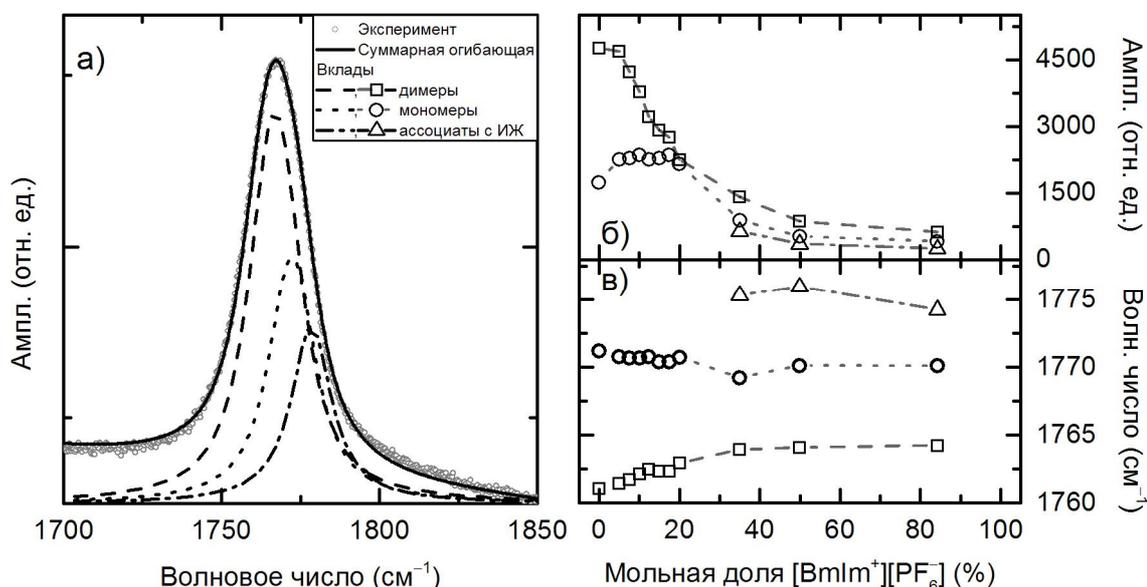
$$I(\nu) = \frac{a_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\nu^2)}{\left( \frac{\nu_{1/2}^{Lorentz}}{\nu} \right)^2 + \left( \frac{\nu - \nu_{max}}{\sqrt{2}\nu_{1/2}^{Gauss}} - \nu \right)^2} d\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\nu^2)}{\left( \frac{\nu_{1/2}^{Lorentz}}{\nu} \right)^2 + \nu^2} d\nu} \quad (1)$$

где  $a_0$  – амплитуда;  $\nu_{\max}$  – частота максимума (положение),  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu_{\frac{1}{2}}^{\text{Gauss}}$  – гауссова полуширина пика,  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu_{\frac{1}{2}}^{\text{Lorentz}}$  – лоренцева полуширина пика,  $\text{см}^{-1}$ . Функция Фойгта представляет собой интегральную свертку функций Гаусса и Лоренца. В настоящей работе разложение экспериментальных полос на индивидуальные компоненты производили с помощью программного пакета PeakFit версии 4.12.

Основываясь на том, что экспериментальная кривая представляет собой суперпозицию отдельных спектральных линий, а также на результатах квантово-химических расчетов, произведено разложение выбранных участком спектров, соответствующих чистому молекулярному растворителю (табл. 1) и бинарной смеси ИЖ-молекулярный растворитель в диапазоне концентраций 0.6-4.2 моль/ $\text{дм}^3$  (табл. 2).

#### **C=O и C-H колебания молекулы растворителя**

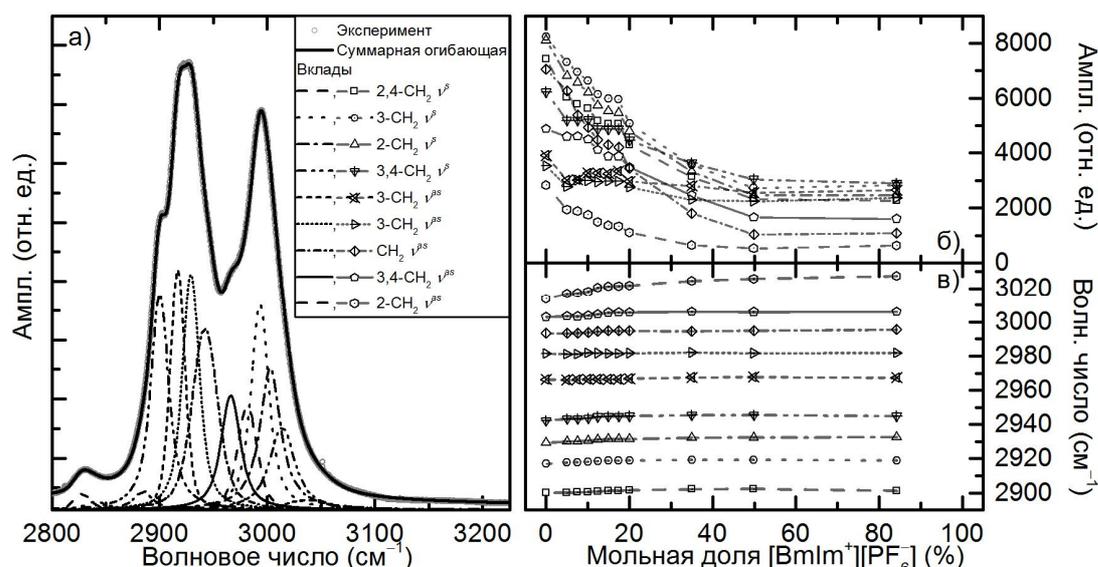
Анализ формы спектральной полосы в области валентных колебаний C=O-группы молекулы  $\gamma$ -БЛ показывает наличие вкладов мономеров и димеров во всем исследованном концентрационном диапазоне (рис.5, таблица 1). Начиная с мольной доли ИЖ более 30% появляется новая полоса в более высокочастотной области ( $\sim 1775 \text{ см}^{-1}$ ), которую можно отнести к молекулам  $\gamma$ -БЛ, вовлеченным во взаимодействие с катионом ИЖ (рис. 5).



**Рисунок 5.** Пример разложения КР-спектра смеси  $\gamma$ -БЛ/ $[\text{Vmlm}]^+[\text{PF}_6]^-$  на индивидуальные составляющие в области валентных колебаний карбонильной группы  $\gamma$ -БЛ (а); концентрационные зависимости амплитуд (б) и волновых чисел (в) индивидуальных вкладов.

Разложение спектра чистого растворителя в области C–H валентных колебаний (табл. 1) предполагает наличие девяти индивидуальных полос. По результатам квантово-химического расчета можно заметить, что только для валентных колебаний 3- $\text{CH}_2$ -группы наблюдается заметное смещение ( $\Delta\nu \sim 15 \text{ см}^{-1}$ ) частот при переходе от мономера к димеру. Таким образом, в экспериментальном спектре только для этого колебания можно предположить наличие двух вкладов (рис. 6).

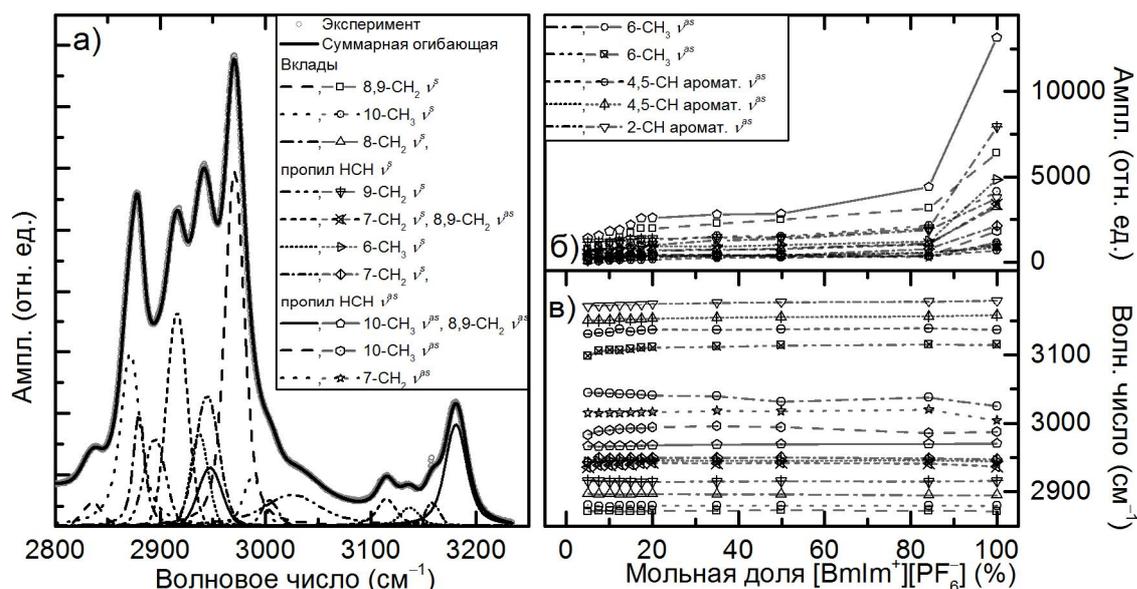
Анализ концентрационных зависимостей показывает закономерное падение амплитуды спектральных полос  $\gamma$ -БЛ с ростом мольной доли ИЖ, при этом сдвиг частот пренебрежимо мал. Таким образом, метиленовые группы молекулы растворителя оказываются нечувствительными к межмолекулярным и ион-молекулярным взаимодействиям в исследуемой бинарной смеси.



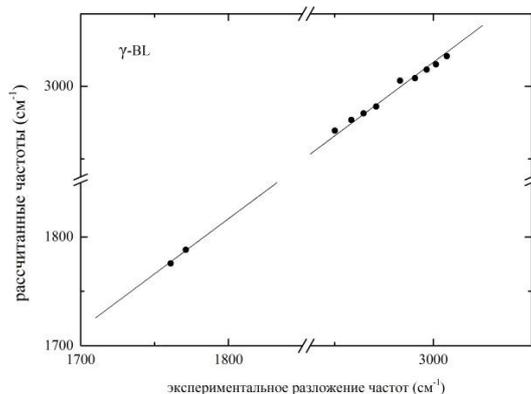
**Рисунок 6.** Пример разложения КР-спектра  $\gamma$ -БЛ в области валентных С-Н колебаний на индивидуальные составляющие (а); концентрационные зависимости амплитуд (б) и волновых чисел (в) соответствующих вкладов в спектрах смесей  $\gamma$ -БЛ/[BmIm]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

### С-Н колебания катиона [BmIm]<sup>+</sup>

Учитывая данные, полученные из квантово-химических расчетов (табл. 2), экспериментальный спектр ИЖ в области валентных колебаний С-Н включает в себя пятнадцать индивидуальных полос (рис. 7). Особое внимание было уделено спектральным полосам с участием 2,4,5-СН ароматических валентных колебаний катиона [BmIm]<sup>+</sup> (~3000-3200 см<sup>-1</sup>). Исходя из результатов анализа концентрационных изменений в области валентных С=О колебаний молекулы  $\gamma$ -БЛ можно было бы ожидать заметных сдвигов в положении полос С-Н колебаний имидазольного кольца [BmIm]<sup>+</sup>. Как и в случае  $\gamma$ -БЛ, анализ концентрационных зависимостей параметров спектральных полос ИЖ показывает закономерное возрастание амплитуды с повышением мольной доли [BmIm]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> при этом сдвиг частот 4,5- и 2-Н ароматических валентных колебаний практически не наблюдается. Отсутствие существенных изменений, наблюдаемых в эксперименте (рис. 7), является следствием конкуренции за соответствующие атомы водорода со стороны анионов [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> и карбонильной группы молекул растворителя по механизму образования слабых водородных связей.



**Рисунок 7.** Пример разложения КР-спектра [BmIm][PF<sub>6</sub>] в области валентных С-Н колебаний на индивидуальные составляющие (а); концентрационные зависимости амплитуд (б) и волновых чисел (в) соответствующих вкладов в спектрах смесей  $\gamma$ -БЛ/[BmIm]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

**Валидация процедуры разложения экспериментальных спектров на индивидуальные полосы**

**Рисунок 8.** Корреляция колебательных частот  $\gamma$ -БЛ, полученных из разложения на индивидуальные полосы и из квантово-химических расчетов для С=О и С–Н валентных колебаний.

отношения к соответствующим молекулярным колебаниям. Тангенс угла наклона соответствующей прямой близок к единице, что подтверждает разумность использования масштабирующего множителя при сравнении экспериментальных колебательных частот с результатами квантово-химических расчетов в гармоническом приближении.

Для оценки правильности разложения экспериментальных спектров на индивидуальные полосы на примере  $\gamma$ -БЛ была построена зависимость положений максимумов полос, полученных из квантово-химических расчетов, от соответствующих экспериментальных величин (таблица 1, рис. 8). Из представленной корреляции видно, что рассчитанные значения спектральных частот хорошо согласуются с экспериментальным разложением как в области С=О так и С–Н валентных колебаний. Коэффициент корреляции для B3LYP/6-31G(d) и экспериментальных данных составляет 0.999. Этот результат подтверждает не только правильность процедуры выделения индивидуальных полос, но и корректность их

**Выводы**

Методом КР-спектроскопии проведено исследование межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий в бинарной смеси [BmIm][PF<sub>6</sub>]- $\gamma$ -БЛ во всей области составов. Для детальной интерпретации экспериментальных спектров в области С=О и С–Н колебаний выполнены квантово-химические расчеты индивидуальных молекул  $\gamma$ -БЛ и их димеров в вакууме и в среде растворителя в рамках модели самосогласованного реактивного поля.

Результаты DFT расчета показывают возможность образования трех стабильных конфигураций димера  $\gamma$ -БЛ с плоскопараллельной ориентацией молекул друг относительно друга и антипараллельной диполь-дипольной корреляцией. Показано, что катион-анионные взаимодействия локализованы на имидазолиевом кольце катиона, в частности, в положении 2-Н.

Разложение экспериментальных полос на индивидуальные компоненты производили с использованием функции Фойгта, представляющей собой интегральную свертку функций Гаусса и Лоренца.

Анализ спектральных полос С=О валентных колебаний ( $\sim 1770$  см<sup>-1</sup>) показывает наличие двух (молярная доля ИЖ < 30%) и трех (молярная доля ИЖ > 30%) типов молекул  $\gamma$ -БЛ, которые относятся к мономерам, димерам и ион-молекулярным образованиям.

Спектральные полосы  $\gamma$ -БЛ и [BmIm]<sup>+</sup> в области С–Н валентных колебаний (2800-3200 см<sup>-1</sup>) мало меняются с изменением состава исследуемой смеси, что объяснено конкуренцией межмолекулярной ассоциации ИЖ и сольватацией катиона молекулами растворителя.

**Литература**

1. Выгодский Я. С., Лозинская Е. И., Шаплов А. С. Синтез полимеров в ионных жидкостях // Рос. хим. ж. (Ж.Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева) – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – с. 40-50.
2. Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонтов В. А. Ионные жидкости как каталитические среды // Рос. хим. ж. (Ж.Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева) – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – с. 13-35.
3. Hallett J. P., Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. 2. // Chem. Rev. – 2011. – Vol. 111. No. 5. – P.3508-3576.

4. Enders F., Zein El Abedin S. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. No. 18. – P. 2101-2116.
5. Galiński M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. No. 26. – P. 5567-5580.
6. Marsh K. N., Boxall J. A., Lichtenhaler R. Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – Vol. 219. No. 1. – P. 93-98.
7. Ionic liquids as green solvents. Progress and prospects [ed.: R. D. Rogers, K. R. Seddon]. – Washington, DC: American Chemical Society, 2003. – 616 p.
8. Martins M. A. P., Frizzo C. P., Moreira D. N., Zanatta N., Bonacorso H. G. Ionic liquids in heterocyclic synthesis // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, No. 6. – P. 2015-2050.
9. Ionic liquids in synthesis/ [ed.: T. Welton, P. Wasserscheid, 2nd ed.] – Weinheim: VCH-Wiley, 2007. – 776 p.
10. Liu Q., Janssen M. H. A., van Rantwijk F., Sheldon R. A. Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations // *Green Chem.* – 2005. – Vol. 7, No. 1. – P. 39-42.
11. Jacquemim 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. No. 2. – P. 172-180.
12. Мареха Б.А., Калугин О.Н., Идриси А., Бриа М. Проблемы экспериментального и теоретического исследования межчастичных взаимодействий в смесях имидазольевых ионных жидкостей с молекулярными растворителями // *Вісн. Харк. нац. унів.* – 2012. – № 1026. Сер. Хім. Вип. 21 (44). – с. 134-146.
13. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. J., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian 09, Revision B.01. 2010.
14. Hesse S., Suhm M. A. On the low volatility of cyclic esters: an infrared spectroscopy comparison between dimers of  $\gamma$ -butyrolactone and methyl propionate // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. No. 47. – P. 11157-11170.
15. Aparicio S., Alcalde R. Characterization of two lactones in liquid phase: an experimental and computational approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. No. 30. – P. 6455-6467.
16. Marsia M., Rey R. 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.
17. McDermott D. P. Vibrational assignments and normal-coordinate analyses of  $\gamma$ -butyrolactone and 2-pyrrolidinones // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90. No. 12. – P. 2559-2574.
18. Ikezawa Y., Atobe K. In situ FTIR spectra at the Pt electrode/  $\gamma$ -butyrolactone solution interface // *Electrochimica Acta.* – 2011. – Vol. 56. No. 20. – P. 7078-7083.
19. Jansson P. A. Deconvolution with application in spectroscopy. – London: Academic Press., 1984. – 245 p.
20. Wong M. W. Vibrational frequency prediction using density functional theory // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 256. No. 4-5. – P. 391-399.
21. Scott A. P., Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. No. 41. – P. 16502-16513.
22. Wong M. W., Wiberg K. B., Frisch M. J. Solvent effects. 3. Tautomeric equilibria of formamide 2-pyridone in gas phase and solution. An ab initio SCRF study // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. No. 5. – P. 1645-1652.
23. Foresman J. B., Keith T. A., Wiberg K. B., Snoonian J., Frisch M. J. Solvent effects 5. The influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron Correlation on ab initio reaction field calculations // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. No. 40. – P. 16098-16104.

24. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* – 2007. – Vol. 120. No. 1-3. – P. 215-241.
25. Wang J., Xuan X., Lu J., Pei N., Mo Y. A Vibrational spectroscopic study of ion solvation and association in lithium perchlorate/ $\gamma$ -butyrolactone electrolyte // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 2001. – Vol. 215. No. 4. – P. 437-446.
26. Breneman C. M., Wiberg K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis // *J. Comput. Chem.* – 1990. – Vol. 11, No. 3. – P. 361-373.
27. Berg R. W. Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids // *Monatshefte für Chemie.* – 2007. – Vol. 138. No. 1045. – P. 1045-1075.
28. Talaty E. R., Raja S., Storhaug V. J., Dölle A., Carper W. R. Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. No. 35. – P. 13177-13184.
29. Jeon Y., Sung J., Seo C., Lim H., Cheong H., Kang M., Moon B., Ouchi Y., Kim D. Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. Vol. 112. No. 15. – P. 4735-4740.
30. Bonhôte P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. No. 5. – P. 1168-1178.
31. 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., Dupon J. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, Iss. 10, – P. 4341-4349.
32. 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. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. No. 39. – P. 19593-19600.
33. Katsyuba S. A., Zvereva E. E., Vidiš A., Dyson P. Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111. No. 2. – P. 352-370.
34. Heimer N. E., Del Sesto R. E., Meng Z., Wilkes J. S., Carper W. R. Vibrational spectra of imidazolium tetraborate ionic liquids // *J. Mol. Liq.* – 2006. – Vol. 124. No. 1-3. – P. 84-95.
35. Holomb R., Martinelli A., Albinsson I., Lassegues J. C., Johansson P., Jacobsson P. Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF<sub>4</sub>]) // *J. Raman Spectrosc.* – 2008. – Vol. 39. No. 7. – P. 793-805.

### References

1. Vygodskiy Ya. S., Lozinskaya Ye. I, Shaplov A. S. // *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im. D. I. Mendeleeva)* – 2004. – Vol. XLVIII, № 6. – P. 40-50. [<http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2004-6/40.pdf>] [in Russian]
2. Kustov L. M., Vasina T. V., Ksenofontov B. A. // *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im. D. I. Mendeleeva)* – 2004. – Vol. XLVIII, № 6. – P. 13-35. [<http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2004-6/13.pdf>] [in Russian]
3. Hallett J. P., Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. 2. // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 111. No. 5. – P.3508-3576.
4. Enders F., Zein El Abedin S. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. No. 18. – P. 2101-2116.
5. Galiński M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. No. 26. – P. 5567-5580.
6. Marsh K. N., Boxall J. A., Lichtenthaler R. Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – Vol. 219. No. 1. – P. 93-98.
7. Ionic liquids as green solvents. Progress and prospects [ed.: R. D. Rogers, K. R. Seddon]. – Washington, DC: American Chemical Society, 2003. – 616 p.

8. Martins M. A. P., Frizzo C. P., Moreira D. N., Zanatta N., Bonacorso H. G. Ionic liquids in heterocyclic synthesis // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, No. 6. – P. 2015-2050.
9. Ionic liquids in synthesis/ [ed.: T. Welton, P. Wasserscheid, 2nd ed.] – Weinheim: VCH-Wiley, 2007. – 776 p.
10. Liu Q., Janssen M. H. A., van Rantwijk F., Sheldon R. A. Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations // *Green Chem.* – 2005. – Vol. 7, No. 1. – P. 39-42.
11. Jacquemim 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, No. 2. – P. 172-180.
12. Marekha B. A., Kalugin O. N., Idrissi A., Bria M. // *Visn. Khark. nac. univ.* – 2012. – № 1026. Ser. Him. Iss. 21 (44). – P. 134-146. [ISSN 2220-6371026 (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2012/11.pdf>] [in Russian]
13. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. J., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian 09, Revision B.01. 2010.
14. Hesse S., Suhm M. A. On the low volatility of cyclic esters: an infrared spectroscopy comparison between dimers of  $\gamma$ -butyrolactone and methyl propionate // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11, No. 47. – P. 11157-11170.
15. Aparicio S., Alcalde R. Characterization of two lactones in liquid phase: an experimental and computational approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11, No. 30. – P. 6455-6467.
16. Marsia M., Rey R. 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.
17. McDermott D. P. Vibrational assignments and normal-coordinate analyses of  $\gamma$ -butyrolactone and 2-pyrrolidinones // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90, No. 12. – P. 2559-2574.
18. Ikezawa Y., Atobe K. In situ FTIR spectra at the Pt electrode/  $\gamma$ -butyrolactone solution interface // *Electrochimica Acta.* – 2011. – Vol. 56, No. 20. – P. 7078-7083.
19. Jensson P. A. Deconvolution with application in spectroscopy. – London: Academic Press., 1984. – 245 p.
20. Wong M. W. Vibrational frequency prediction using density functional theory // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 256, No. 4-5. – P. 391-399.
21. Scott A. P., Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, No. 41. – P. 16502-16513.
22. Wong M. W., Wiberg K. B., Frisch M. J. Solvent effects. 3. Tautomeric equilibria of formamide 2-pyridone in gas phase and solution. An ab initio SCRF study // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114, No. 5. – P. 1645-1652.
23. Foresman J. B., Keith T. A., Wiberg K. B., Snoonian J., Frisch M. J. Solvent effects 5. The influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron Correlation on ab initio reaction field calculations // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, No. 40. – P. 16098-16104.
24. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* – 2007. – Vol. 120, No. 1-3. – P. 215-241.
25. Wang J., Xuan X., Lu J., Pei N., Mo Y. A Vibrational spectroscopic study of ion solvation and association in lithium perchlorate/ $\gamma$ -butyrolactone electrolyte // *Zeitschrift fur Physikalische Chemie.* – 2001. – Vol. 215, No. 4. – P. 437-446.
26. Breneman C. M., Wiberg K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis // *J. Comput. Chem.* – 1990. – Vol. 11, No. 3. – P. 361-373.

27. Berg R. W. Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids // Monatshefte für Chemie. – 2007. – Vol. 138. No. 1045. – P. 1045-1075.
28. Talaty E. R., Raja S., Storhaug V. J., Dölle A., Carper W. R. Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C2–4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. No. 35. – P. 13177-13184.
29. Jeon Y., Sung J., Seo C., Lim H., Cheong H., Kang M., Moon B., Ouchi Y., Kim D. Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy // J. Phys. Chem. B. – 2008. Vol. 112. No. 15. – P. 4735-4740.
30. Bonhôte P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // Inorg. Chem. – 1996. – Vol. 35. No. 5. – P. 1168-1178.
31. 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., Dupon J. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109, Iss. 10, – P. 4341-4349.
32. 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. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. No. 39. – P. 19593-19600.
33. Katsyuba S. A., Zvereva E. E., Vidiš A., Dyson P. Application of density functional theory and vibrational spectroscopy toward the rational design of ionic liquids // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111. No. 2. – P. 352-370.
34. Heimer N. E., Del Sesto R. E., Meng Z., Wilkes J. S., Carper W. R. Vibrational spectra of imidazolium tetraborate ionic liquids // J. Mol. Liq. – 2006. – Vol. 124. No. 1-3. – P. 84-95.
35. Holomb R., Martinelli A., Albinsson I., Lassegues J. C., Johansson P., Jacobsson P. Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF<sub>4</sub>]) // J. Raman Spectrosc. – 2008. – Vol. 39. No. 7. – P. 793-805.

*Поступила в редакцию 24 октября 2013 г.*

В. А. Коверга, Б. А. Мареха, О. Н. Калугин, А. Идриси. Міжчастинкові взаємодії в сумі-шах [BmIm][PF<sub>6</sub>] з  $\gamma$ -бутиролактоном.

Із застосуванням спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР) у сполученні з методами квантової хімії досліджено міжмолекулярні та іон-молекулярні взаємодії в бінарних сумішах гексафторофосфату 1-бутил-3-метилімідазолію, [BmIm][PF<sub>6</sub>], з  $\gamma$ -бутиролактоном,  $\gamma$ -БЛ. Установлено, що КР-спектри в області валентних коливань С=О групи  $\gamma$ -БЛ ( $\sim 1770 \text{ cm}^{-1}$ ) в залежності від концентрації можуть бути представлені двома або трьома вкладками, які відносяться до коливань мономерів та димерів молекул розчинника, а також молекул, сольватуючих катіон іонної рідини. Результати аналізу в області С-Н коливань імідазольного кільця катіону [BmIm]<sup>+</sup> ( $\sim 3000\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ ) вказують на відсутність значущих концентраційних змін у положенні індивідуальних смуг. Це може бути інтерпретовано в термінах конкуруючої взаємодії відповідних атомів Гідрогену з аніоном [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> та карбонільною групою молекули розчинника.

**Ключові слова:** гексафторофосфат 1-бутил-3-метилімідазолію,  $\gamma$ -бутиролактон, КР-спектри, квантово-хімічні розрахунки, міжчастинкові взаємодії.

V. A. Koverga, B. A. Marekha, O. N. Kalugin, A. Idrissi. Interparticle interactions in mixtures of [BmIm][PF<sub>6</sub>] with  $\gamma$ -butyrolactone.

Intermolecular and ion-molecular interactions in binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [BmIm][PF<sub>6</sub>], with  $\gamma$ -butyrolactone,  $\gamma$ -BL, were studied using Raman spectroscopy combined with quantum-chemical techniques. It was established that Raman spectra in the region of C=O group stretching vibrations ( $\sim 1770 \text{ cm}^{-1}$ ) depending on the concentration could be modeled with two or three contributions which are related to the vibrations of the solvent molecule monomers and dimers, as well as to the molecules solvating cation of the ionic liquid. The results of analysis in the region of C-H stretching vibrations of the imidazolium ring of [BmIm]<sup>+</sup> cation ( $\sim 3000\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ ) point out the absence of significant

concentration-induced changes in the positions of individual bands. This finding can be interpreted in terms of competing interaction of the corresponding hydrogen atoms with [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> anion and with carbonyl group of the solvent molecule.

**Key words:** 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate,  $\gamma$ -butyrolactone, Raman spectra, quantum-chemical calculations, interparticle interactions.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 543.42.062+544.77+547.633.6

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ СУЛЬФОФТАЛЕИНОВЫХ ИНДИКАТОРОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ КАТИОННОГО ДИМЕРНОГО ПАВ****Е. В. Пушкаревская, С. В. Шеховцов, Н. А. Водолазкая**

Изучены кислотно-основные равновесия сульфопфталеиновых индикаторов в мицеллярных растворах димерного бис-четвертичного аммониевого ПАВ (16-4-16). Обнаружено дифференцирующее действие мицелл димерного ПАВ по отношению к кислотной ионизации сульфопфталеинов, выраженное в большей степени, чем в мицеллах обычного катионного ПАВ. Оценено значение электростатического потенциала мицелл димерного катионного ПАВ, которое составляет около 120 мВ.

**Ключевые слова:** кислотно-основное равновесие, сульфопфталеиновый индикатор, мицелла димерного ПАВ, «кажущаяся» константа ионизации, дифференцирующее действие, электростатический потенциал.

Димерные ПАВ (Gemini surfactants) представляют собой новый класс поверхностно-активных веществ, имеющих две углеводородные цепочки и две полярные головные группы, которые связаны между собой спейсерной группой [1-5]. При этом спейсер может быть гидрофобным (алифатическим или ароматическим), гидрофильным (полиэстер), коротким (две метиленовых группы) или длинным (20 и более метиленовых групп), жестким (стильбен) или гибким (полиметиленовая цепочка) [1, 2]. Димерные ПАВ известны в патентной литературе с 1935 года, в то время как первые научные сообщения об исследованиях этих ПАВ появились в 1971 году в работах Бантона и др. [1, 3, 5].

По сравнению с обычными ПАВ димерные аналоги обладают рядом специфических свойств: низкими значениями критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и температуры Крафта, высокой поверхностной активностью и солубилизирующей способностью, многообразием образующихся по форме агрегатов [1-6]. Одной из наиболее изученных, с точки зрения физико-химических свойств, групп димерных ПАВ являются бис-четвертичные аммониевые соли [1, 5, 7].

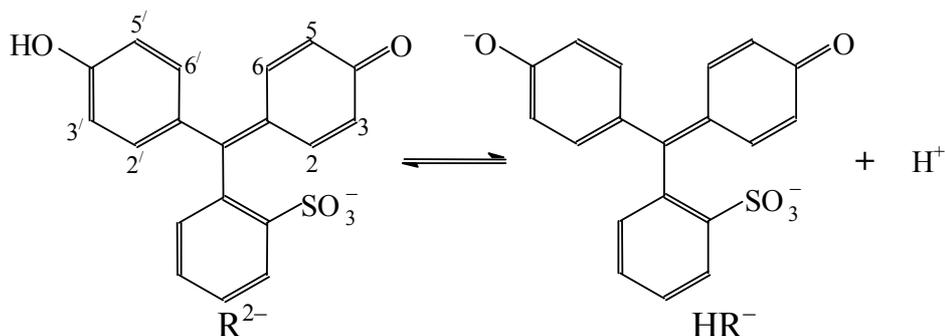
Хорошо известно, что идеальными зондами для исследования сольватационных свойств организованных растворов, в частности мицелл димерных ПАВ, являются индикаторные красители [2, 5, 7-9], спектральные и кислотно-основные свойства которых чувствительно реагирует на локальное окружение. К настоящему времени имеется множество работ, посвященных изучению протолитических равновесий органических электролитов, в частности индикаторов, в мицеллярных растворах обычных ПАВ разных типов [8], и практически отсутствуют данные о таких исследованиях в растворах, содержащих мицеллы димерных ПАВ.

Ключевой характеристикой индикатора в организованных растворах является определяемая спектрофотометрически с потенциометрическим контролем рН так называемая «кажущаяся» константа ионизации,  $K_a^a$  [8]:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \frac{\sum [HR^z]}{\sum [R^{z-1}]}, \quad (1)$$

где значение рН относится к непрерывной водной фазе, а равновесные концентрации сопряженных форм индикатора  $[HR^z]$  и  $[R^{z-1}]$  отнесены к общему объему раствора. Знак суммы означает, что при данном подходе учитываются равновесные концентрации как связанных, так и не связанных псевдофазой форм индикатора.

Таким образом, нами было синтезировано димерное бис-четвертичное аммониевое ПАВ ( $Br^-$ ,  $C_{16}H_{33}(CH_3)_2N^+ - (CH_2)_4 - N(CH_3)_2C_{16}H_{33}$ ,  $Br^-$ , 16-4-16), аналогичное по структуре «мономерному» ПАВ цетилтриметиламмоний бромиду для изучения его влияния на спектральные и кислотно-основные свойства ряда сульфопфталеиновых индикаторов (Рис. 1).

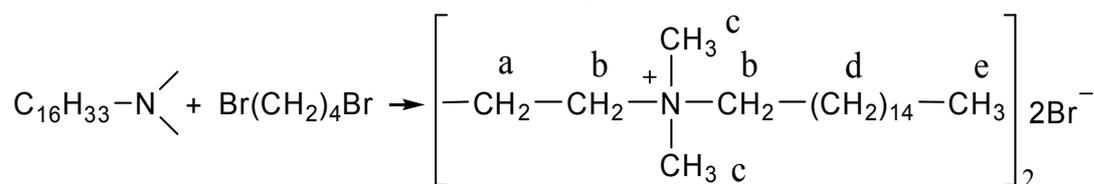


Индикатор	2,2'	3,3'	5,5'	6,6'
Феноловый красный (ФК)	H	H	H	H
Бромфеноловый синий (БФС)	H	Br	Br	–
Бромкрезоловый зеленый (БКЗ)	CH <sub>3</sub>	Br	Br	–
Бромтимоловый синий (БТС)	–	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br	CH <sub>3</sub>

Рисунок 1. Структурные формулы сульфопфталеиновых индикаторов и схема их ионизации.

### Экспериментальная часть

Синтез димерного ПАВ (16-4-16) проводили по следующей методике. Смесь *n*-гексадецилдиметиламина (100 г) и 1,4-дибромбутана (40 г) в *n*-бутаноле (100 мл) нагревали в течение 6 часов при постоянном механическом перемешивании:



Температуру поддерживали постоянной в интервале 95 – 105 °С. Затем теплый раствор перелили в широкогорлую колбу вместимостью 1.5 л и при сильном перемешивании добавили 1 л ацетона. Через 15 с выпал белый осадок димерного ПАВ. Через сутки осадок отфильтровали под вакуумом и промыли ацетоном (100 мл). Выход сухого технического продукта составил 111 г (79%).

Перекристаллизацию проводили два раза. В химическом стакане объемом 0.5 л при нагревании растворили 111 г полученного димерного ПАВ в 150 мл свежеперегнанного хлороформа. Раствор быстро отфильтровали под вакуумом через стеклянный фильтр в широкогорлую колбу вместимостью 2 л и при сильном перемешивании добавили 1.1 л ацетона. Полученный раствор нагрели до кипения и оставили медленно охлаждаться. Через сутки осадок отфильтровали под вакуумом и высушили при температуре 90 – 100 °С и давлении 40 мм. рт. ст. в течение 3 часов. Общий выход продукта составил 103 г (73%).

Химическое строение синтезированного вещества было подтверждено <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопией. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>) был измерен на приборе Mercury Varian VX-200 (200 МГц), м. д.: 0.831 т (6H, eH, *J*=6.5 Гц), 1.215 м (56H, dH), 1.649 м (8H, bH), 2.995 с (12H, cH), 3.213 м (4H, aH).

Сульфопфталеиновые индикаторы (Шосткинский завод химреактивов) использовались без дополнительной очистки.

Хлорид натрия, фосфорная, уксусная и хлороводородная кислоты были квалификации ХЧ; тетраборат натрия перекристаллизовывали из воды при температуре 60 °С, затем сушили на воздухе. Для приготовления буферных растворов использовался раствор NaOH, защищенный от CO<sub>2</sub>. Значения pH варьировали при помощи боратных, фосфатных и ацетатных буферных растворов, а также растворов HCl и NaOH. Ионная сила во всех системах составляла 0.05 М (NaCl + компоненты буферного раствора или HCl). Кислотность варьировали от pH = 12 до 1 М HCl, при pH < 1.3 ионная сила превышала значение 0.05 М.

Известно, что растворы димерных ПАВ при высоких концентрациях электролитов или увеличении концентрации самого ПАВ склонны к мицеллярным перестройкам [6]. Так в нашем случае при концентрации 1 М HCl растворы ПАВ (1·10<sup>-4</sup> М) становились очень вязкими и по-

являлся белый осадок, вероятно, вследствие полиморфных превращений. Также без добавок каких-либо электролитов по мере увеличения концентрации ПАВ (в области  $(0.1-1) \cdot 10^{-3}$  М) растворы становились очень вязкими и гелеподобными.

Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании ( $25.0 \pm 0.1$  °С).

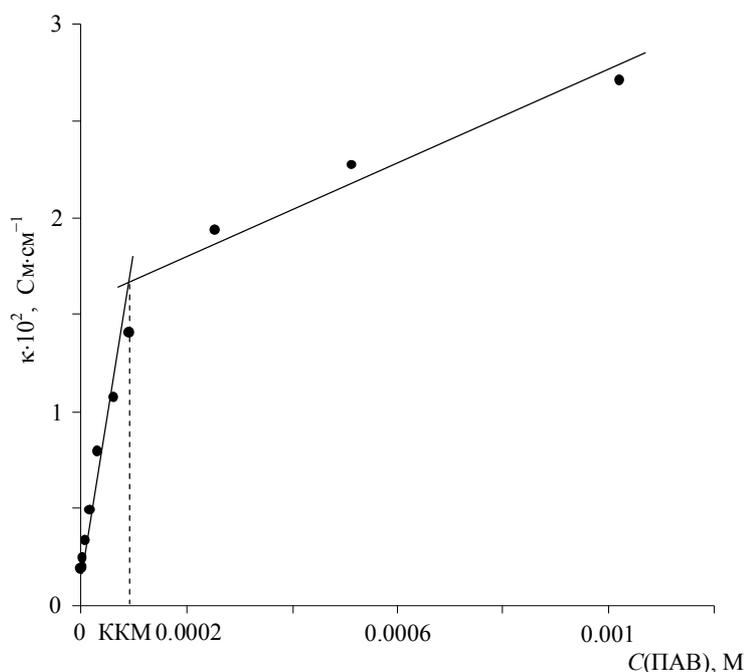
Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре UV-Vis Varian Cary 50 в кварцевых кюветках с длиной поглощающего слоя 1 см и с точностью 1 нм при температуре 25 °С. Исходные растворы красителей готовили в воде; их концентрация в рабочих растворах была порядка  $10^{-5}$  М.

Значения рН определяли при 25 °С с помощью рН-метра Professional Meter PP-20 фирмы Sartorius (градуировка стеклянного электрода была произведена с помощью стандартных буферных растворов 1.68, 4.01, 6.86, 9.18).

Кондуктометрические измерения были выполнены при помощи кондуктометра CyberScan Con11 фирмы 'Eutech instruments' при 20 °С с точностью 0.1  $\mu$ См.

### Результаты и обсуждение

Значение ККМ димерного ПАВ было определено из кондуктометрических данных (эксперимент воспроизводился три раза). Величина ККМ, полученная из зависимости удельной электропроводности от концентрации ПАВ, лежит в области  $(0.9-1) \cdot 10^{-4}$  М (рис. 2).



**Рисунок 2.** Зависимость удельной электропроводности от концентрации димерного ПАВ, 20 °С.

Значение  $pK_a^a$ , характеризующее равновесие ионизации сульфоталеиновых красителей в мицеллярных растворах, рассчитывали по уравнению:

$$pK_a^a = pH + \lg \frac{A_{R^{2-}} - A}{A - A_{HR^-}}, \quad (2)$$

где  $A$  – поглощение красителя при соответствующем значении рН;  $A_{R^{2-}}$ ,  $A_{HR^-}$  – значения  $A$  при полном превращении красителя в форму  $R^{2-}$  и  $HR^-$  соответственно.

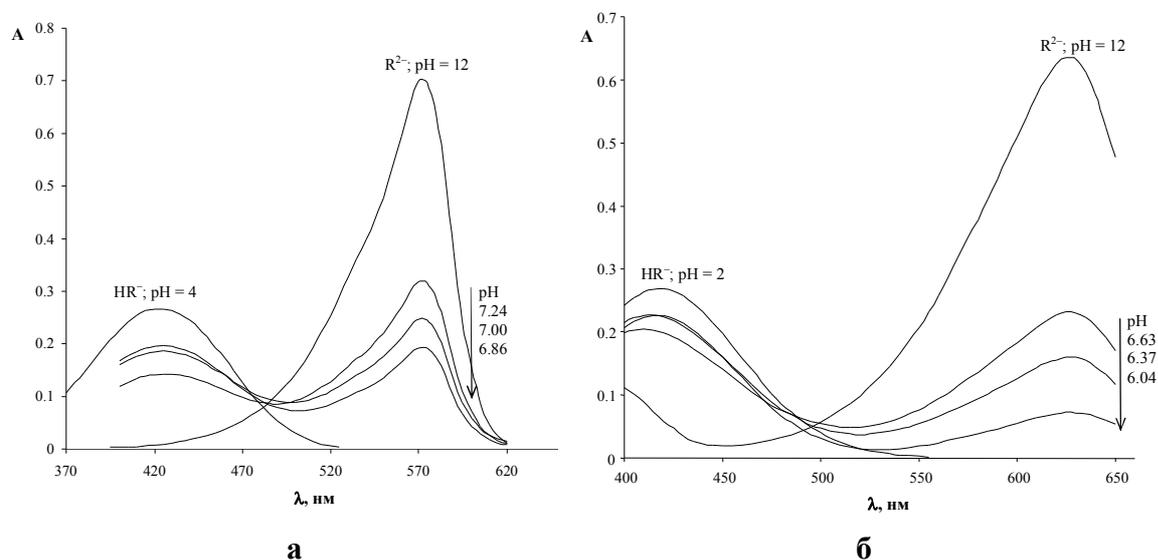
В таблице 1 приведены значения  $pK_a^a$  и  $\lambda_{max}$  изученных красителей в мицеллах димерного ПАВ (16-4-16).

**Таблица 1.** Значения  $pK_a^a$  и  $\lambda_{\max}$  сульфотфалеиновых индикаторов в мицеллах димерного ПАВ ( $1 \cdot 10^{-4}$  М),  $I = 0.05$  М,  $25^\circ\text{C}$

Индикатор	$pK_a^a$ ( $\Delta pK_a^a$ ) <sup>a</sup>	$\Delta pK_a^a$ , ЦТАБ <sup>б</sup> , 0.05 М КВr [8]	$\lambda_{\max}$ , нм ( $\Delta\lambda_{\max}$ ) <sup>a</sup>	
			HR <sup>-</sup>	R <sup>2-</sup>
БТС	6.88±0.05 (-0.42)	-0.35	417 (-18)	627 (11)
ФК	7.29±0.03 (-0.71)	-0.92 <sup>с</sup>	423 (-7)	572 (14)
БКЗ	3.59±0.01 (-1.31)	-0.84	423 (-21)	628 (11)
БФС	2.19±0.06 (-2.01)	-1.37	427 (-11)	604 (13)

<sup>a</sup>  $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$ ;  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}$  (в мицеллах ПАВ) –  $\lambda_{\max}$  (в воде). <sup>б</sup> ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид. <sup>с</sup> в системе ЦПХ (цетилпиридиний хлорид), 0.05 М КСl.

На рис. 3 представлены спектры поглощения сопряженных форм фенолового красного и бромтимолового синего в мицеллах димерного ПАВ. Гипсохромное смещение полосы поглощения моноаниона и bathochromный сдвиг дианиона сульфотфалеинов являются характерными для мицеллярных растворов катионных ПАВ [8]. Во всех случаях положения максимумов спектров поглощения сопряженных форм сульфотфалеиновых индикаторов в мицеллах димерного ПАВ совпадают с величинами, полученными для мицеллярных систем обычных катионных ПАВ [8].



**Рисунок 3.** Спектры поглощения фенолового красного (а) и бромтимолового синего (б) в мицеллах димерного ПАВ ( $1 \cdot 10^{-4}$  М),  $I = 0.05$  М,  $25^\circ\text{C}$

Хорошо известно, что мицеллярные растворы катионных ПАВ проявляют значительное дифференцирующее действие, напоминающее таковое для смесей воды с диполярными апротонными растворителями [8]. Дифференцирующее действие мицелл катионных ПАВ по отношению к ионизации сульфотфалеинов, весьма сходно с действием ДМСО, ацетонитрила, ацетона и их смесей с водой [8]. Как видно из данных таблицы 1, мицеллярные растворы димерного ПАВ проявляют аналогичное влияние на кислотную ионизацию сульфотфалеиновых индикаторов. Однако стоит отметить, что

значения  $\Delta pK_a^a$  в мицеллах димерного ПАВ значительно превышают таковые для мицелл ЦТАБ, то есть связывание сопряженных форм сульфоталеинов мицеллами димерного ПАВ при концентрациях вблизи ККМ приводит к некоторому усилению ионизации моноаниона и смещению кислотно-основного равновесия в сторону дианионной формы. Такое влияние на значения  $pK_a^a$ , объясняется наличием у димерной молекулы ПАВ второй положительно заряженной головной группы, которая дополнительно влияет на связывание анионов красителей, и, таким образом, наблюдается бóльший вклад электростатической составляющей в величины  $pK_a^a$  согласно общепринятой электростатической модели, описывающей протолитические равновесия в мицеллярных системах [8]:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} + \lg \frac{f_R^m}{f_{HR}^m} - \frac{\Psi F}{2.303RT}, \quad (3)$$

где  $pK_a^{ac}$  – значение  $pK_a^a$  в условиях полного («complete») связывания сопряженных форм псевдофазой;  $pK_a^w$  – показатель термодинамической константы ионизации в водном растворе;  $\gamma_i$  – коэффициент активности переноса  $i$ -ой частицы из водной фазы в псевдофазу, который отражает характер её сольватации;  $f_i^m$  – концентрационный коэффициент активности  $i$ -ой частицы; значения  $f_i^m$  обычно принимают равными единице. Фактически это может означать, что эффекты, отражающие изменения ионного состава области Штерна, включаются в значения  $\gamma_i$  [8];  $\Psi$  – электростатический потенциал в области локализации связанных ионов или молекул. Первые три слагаемых правой части уравнения (3) обозначают через  $pK_a^i$  ( $K_a^i$  – «внутренняя» («intrinsic») константа ионизации).

Таким образом, для расчетов значений  $\Psi$  уравнение (3) приобретает следующий вид при 25°C:

$$\Psi = 59.16(pK_a^i - pK_a^a). \quad (4)$$

Так, полагая, что  $pK_a^i$  равно значению  $pK_a^a$  индикаторов (1) в мицеллах неионного ПАВ или (2) в мицеллах ЦТАБ при высокой ионной силе (4 М КСl) [8], можно оценить значение электростатического потенциала мицелл димерного катионного ПАВ. Расчеты с помощью уравнения (4) дают следующие результаты. При первом способе оценки получаем значение  $\Psi$  поверхности мицелл димерных ПАВ (16-4-16) порядка  $150 \pm 20$  мВ, тогда как для мицелл ЦТАБ в этом случае величина  $\Psi$  порядка 130 мВ. Второй способ оценки дает для мицелл димерных ПАВ значение  $\Psi = 124 \pm 4$  мВ, а для мицелл ЦТАБ –  $\Psi \sim 90$  мВ.

В первом случае результаты расчетов показывают довольно большой разброс значений  $\psi$ , несмотря на сходство в строении используемых индикаторов, вследствие неодинакового дифференцирующего действия мицелл катионных и неионных ПАВ по отношению к кислотной ионизации индикаторов. Использование в качестве  $pK_a^i$  значения  $pK_a^{ac}$  того же индикатора в мицеллах ЦТАБ при высокой ионной силе (4 М КСl) дает меньший разброс значений  $\psi$ , из-за локализации индикаторов в слое Штерна одних и тех же мицелл.

Таким образом, в данной работе кондуктометрическим методом определено значение ККМ синтезированного димерного бис-четвертичного аммониевого ПАВ (16-4-16), исследованы кислотно-основные равновесия сульфоталеиновых индикаторов в мицеллярных растворах этого ПАВ и обнаружено сильное дифференцирующее действие мицелл димерного ПАВ по отношению к кислотной ионизации сульфоталеинов, выраженное в бóльшей степени, чем в мицеллах обычного катионного ПАВ. Оценено значение электростатического потенциала мицелл димерного катионного ПАВ, которое составляет около 120 мВ.

### Литература

1. Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications. Surfactant Science Series / Ed. R. Zana, J. Xia. – Marcel Dekker, 2004. – 331 p.
2. Menger F.M., Littau C.A. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 10083-10090.
3. Rosen M.J., Tracy D.J. // J. Surf. Deterg. – 1998. – Vol. 1. – P. 547-554.
4. Shukla D., Tyagi V.K. // J. Oleo Sci. – 2006. – Vol. 55. – P. 381-390.
5. Карпичев Е.А. // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №5. – С. 140-145.
6. Bernheim-Groswasser A., Zana R., Talmon Y. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104. – P. 4005-4009.
7. Tehrani-Bagha A.R., Singh R.G., Holmberg K. // J. Colloid Interface Sci. – 2012. – Vol. 376. – P. 112-118.
8. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Х.: Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2004. – 326с.
9. Shahir A.A., Rashidi-Alavijeh M., Javadian S., Kakeman J., Yousefi A. // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – Vol. 305. – P. 219-226.

### Reference

1. Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications. Surfactant Science Series / Ed. R. Zana, J. Xia. – Marcel Dekker, 2004. – 331 p.
2. Menger F.M., Littau C.A. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 10083-10090.
3. Rosen M.J., Tracy D.J. // J. Surf. Deterg. – 1998. – Vol. 1. – P. 547-554.
4. Shukla D., Tyagi V.K. // J. Oleo Sci. – 2006. – Vol. 55. – P. 381-390.
5. Karpichev E.A. // Voprosy' himii i himicheskoy tehnologii. – 2009. – №5. – S. 140-145.
6. Bernheim-Groswasser A., Zana R., Talmon Y. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104. – P. 4005-4009.
7. Tehrani-Bagha A.R., Singh R.G., Holmberg K. // J. Colloid Interface Sci. – 2012. – Vol. 376. – P. 112-118.
8. Mchedlov-Petrosyan N.O. Differencirovanie sily' organicheskikh kislot v istinny'h i organizovanny'h rastvorah. - H.: Har'kovskiy nacional'ny'y universitet imeni V.N. Karazina, 2004. – 326 s.
9. Shahir A.A., Rashidi-Alavijeh M., Javadian S., Kakeman J., Yousefi A. // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – Vol. 305. – P. 219-226.

*Поступила в редакцию 08 октября 2013 г.*

О. В. Пушкаревська, С. В. Шеховцов, Н. О. Водолазка. Кислотно-основні рівноваги сульфопфталеїнових індикаторів у міцелярних розчинах катіонної димерної ПАР.

Досліджено кислотно-основні рівноваги сульфопфталеїнових індикаторів у міцелярних розчинах димерної біс-четвертинної амонієвої ПАР (16-4-16). Виявлено диференціюючу дію міцел димерної ПАР щодо кислотної іонізації сульфопфталеїнів, яка виражена у більшому ступені, ніж у міцелах звичайної ПАР. Оцінено значення електростатичного потенціалу міцел димерної катіонної ПАР, яке дорівнює близько 120 мВ.

**Ключові слова:** кислотно-основна рівновага, сульфопфталеїновий індикатор, міцела димерної ПАР, «уявна» константа іонізації, диференціююча дія, електростатичний потенціал.

E. V. Pushkarevskaya, S. V. Shekhovtsov, N. A. Vodolazkaya. Acid-base equilibria of sulfonephthalein indicators in micellar solutions of cationic dimeric surfactant.

The acid-base equilibria of sulfonephthalein indicators in micellar solutions of dimeric bis-quaternary ammonium surfactant (16-4-16) have been investigated. A differentiating impact of dimeric surfactant micelles toward acidic ionization of sulfonephthalein indicators has been found. This effect is more expressed than in usual cationic

surfactant micelles. The electrostatic potential value in dimeric surfactant micelles was estimated to be about 120 mV.

**Key words:** acid-base equilibria, sulfonephthalein indicator, micelle of dimeric surfactant, apparent ionization constant, differentiating impact, electrostatic potential.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 544.363

## НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К ОБРАБОТКЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ. РАСЧЕТ СТУПЕНЧАТЫХ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХОСНОВНЫХ ФЛУОРЕСЦЕИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Т. А. Чейпеш

Проанализирована возможность применения некоторых методов, включая разновидность метода факторного анализа, для расчета констант ионизации и спектров индивидуальных ионных форм трех- и четырехосновных красителей на примере флуоресцеина и 4' аминофлуоресцеина.

**Ключевые слова:** константа ионизации, флуоресцеиновые красители, многоволновая спектрофотометрия, метод многофакторного разрешения кривых.

Многоосновные красители широко используются для исследования различных сред, в том числе и организованных растворов. Важным этапом решения некоторых задач является определение констант ионизации красителей, а также оптических характеристик их ионных форм. Очевидно, что для этих целей одним из наиболее удобных экспериментальных методов является метод многоволновой спектрофотометрии, который многократно и успешно применялся, например, в случае флуоресцеиновых красителей [1–6].

Большинство подходов, применяемых при обработке полученных спектрофотометрических данных, позволяют совместно рассчитать спектры ионных форм и константы ионизации красителей. Однако в некоторых случаях более целесообразно применение методов независимого разложения спектров смеси на составляющие, позволяющие оценить равновесный состав смеси без привлечения информации относительно кислотности среды. В последнем случае дальнейший расчет константы ионизации сводится к простейшим арифметическим действиям.

Для модифицированных флуоресцеинов, которые содержат дополнительную функциональную группу, способную участвовать в протолитических превращениях, процесс вычисления констант ионизации и спектров поглощения ионных форм красителей усложняется. Кроме дополнительной четвертой ступени ионизации, следует учесть сложную структуру спектров поглощения индивидуальных форм флуоресцеинов, наложение и низкую интенсивность некоторых из них, а также значительное сближение констант ионизации в неводных средах [2]. Указанные особенности существенно ограничивают набор методов, которые могут адекватно применяться для расчета констант ионизации и спектров поглощения ионных форм, недоступных непосредственному измерению.

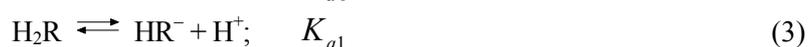
В данной работе оценена целесообразность применения некоторых методов расчета констант ионизации и спектров отдельных ионных форм при обработке как модельных, так и экспериментально полученных спектрофотометрических данных для трех- и четырехосновного флуоресцеиновых красителей – флуоресцеина и 4'-аминофлуоресцеина.

На начальном этапе методы тестировали с помощью модельных данных, полученных путем смешения спектров индивидуальных форм, исходя из известных констант ионизации, на которые были спроецированы указанные ранее особенности трех- и четырехосновных флуоресцеиновых красителей. Кроме того, путем внесения погрешностей, распределенных по закону Лапласа, была учтена возможность появления грубых промахов. При этом оценивалось различие между полученными оценками и исходными параметрами. Далее процедуры расчета были применены к реальным экспериментальным данным – водным растворам флуоресцеина и аминофлуоресцеина.

### Подготовка исследуемых данных

Брутто-схему ионизации флуоресцеина можно описать уравнениями 2 – 4. При наличии в молекуле флуоресцеина дополнительной аминогруппы появляется возможность образования двухзарядного катиона (уравнение 1).



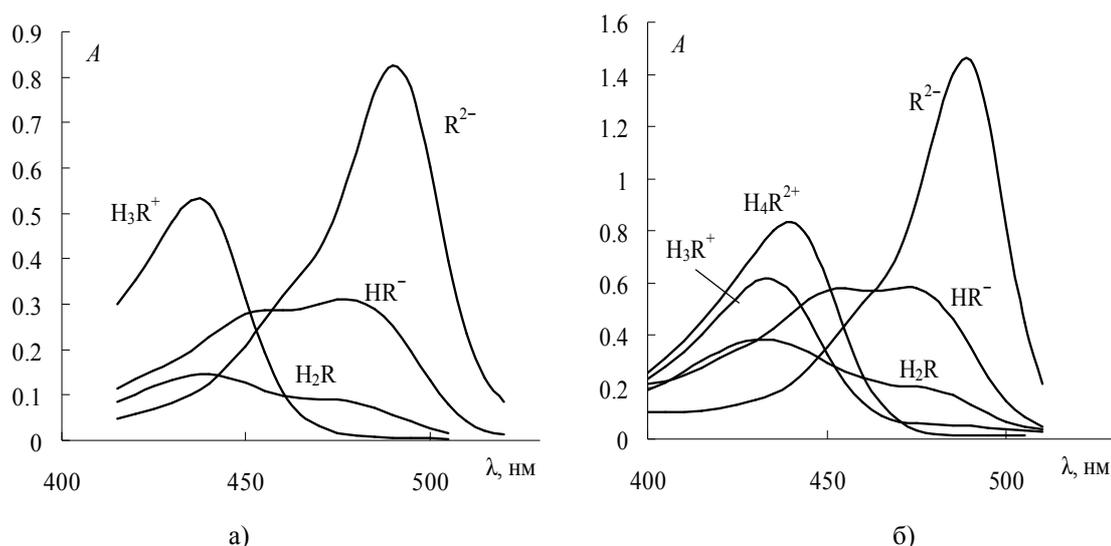


Модельные данные представлены в виде матрицы  $\mathbf{X}$  размера  $m \times n$ , в которой объединены спектры  $m$  смесей индивидуальных форм трех- (**FI**) и четырехосновного (**AFI**) красителей переменного состава при  $n$  длинах волн. Матрицу  $\mathbf{X}$  генерировали, исходя из заданных значений оптического поглощения ионных форм и  $pK_a$ . При фиксированной длине волны поглощение раствора четырехосновного красителя вычисляли по уравнению (5). Для трехосновного красителя уравнение аналогично.

$$A = \frac{A_{\text{H}_4\text{R}^{2+}} h^4 + A_{\text{H}_3\text{R}^+} h^3 K_{a(-1)} + A_{\text{H}_2\text{R}} h^2 K_{a(-1)} K_{a0} + A_{\text{HR}^-} h K_{a(-1)} K_{a0} K_{a1} + A_{\text{R}^{2-}} K_{a(-1)} K_{a0} K_{a1} K_{a2}}{h^4 + h^3 K_{a(-1)} + h^2 K_{a(-1)} K_{a0} + h K_{a(-1)} K_{a0} K_{a1} + K_{a(-1)} K_{a0} K_{a1} K_{a2}} \quad (5)$$

где  $A_{\text{H}_4\text{R}^{2+}}$ ,  $A_{\text{H}_3\text{R}^+}$ ,  $A_{\text{H}_2\text{R}}$ ,  $A_{\text{HR}^-}$ ,  $A_{\text{R}^{2-}}$  – поглощения соответствующих индивидуальных форм,  $h=10^{-\text{pH}}$ .

В качестве исходных спектров поглощения, вообще говоря, можно выбрать любые кривые, например, представляющие собой линейную комбинацию кривых Гаусса. Однако в данном случае, чтобы приблизить модельные данные к реальным исследуемым системам, использовали спектры индивидуальных форм флуоресцеина и 4'-аминофлуоресцеина (рисунок 1), полученные из экспериментальных данных с использованием программы CLINP [7].



**Рисунок 1.** Исходные спектры поглощения трехосновного (а) и четырехосновного красителя (б), используемые для создания массива модельных данных

Значения  $pK_{a2}$ ,  $pK_{a1}$ ,  $pK_{a0}$  и  $pK_{a(-1)}$  принимались равными 5.0, 4.5, 2.0 и 1.5 соответственно. Такие величины приблизительно отвечают экспериментальным значениям  $pK_a$  флуоресцеиновых красителей в водных и водно-органических средах [2]. В значения pH, а также в спектры поглощения методом обратной функции вносились погрешности, распределенные по нормальному закону (**G**) или по закону Лапласа (**L**), характеризующиеся нулевым средним, стандартным отклонением 0.01.

Экспериментальные данные, полученные совместно с проф. Н. А. Водолазкой и Е. С. Загорулько, представляли собой спектры поглощения серии из 23 и 27 растворов флуоресцеина в воде (**FI-Exp**) и аминофлуоресцеина в 50% (масс.) водном этаноле (**AFI-Exp**), измеренные при помощи спектрофотометра СФ-46 в диапазоне длин волн от 415 до 520 нм. Значения pH растворов (диапазон от 8.5 – 1.2) определяли в цепи с переносом со стеклянным электродом при постоянной ионной силе.

### Результаты и обсуждение

Значения рассчитанных показателей констант ионизации красителей, а также их стандартные отклонения (в скобках) представлены в таблице 1. Для сравнения качества оценки разными методами констант и спектров ионных форм сравнивали значения поглощения, найденные из рассчитанных параметров  $A_{i,calc}$ , с исходными значениями  $A_{i,obs}$ , вычисляя величину  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(A_{i,calc} - A_{i,obs})^2}{A_{i,obs}} \quad (6)$$

Расчет констант ионизации по методу Тамера – Фойгта [8] основан на анализе зависимостей поглощения от pH раствора, имеющих экстремум. Данный метод не требует применения специального программного обеспечения, не является итерационным и позволяет вычислить значения двух достаточно близких констант ионизации. Однако при сильном сближении констант ионизации флуоресцеинов или интенсивности полос поглощения ионных форм, когда экстремум зависимости  $A = f(\text{pH})$  выражен слабо, использование этого метода может повлечь за собой значительные ошибки расчета. В исследуемых системах данный метод удалось применить лишь для расчета значений  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  красителей. При этом диссоциацию по уравнениям (3) и (4) предполагали независимой от диссоциации (1) и (2) и определяли положения максимумов 2 – 4 зависимостей при длине волны 430 – 450 нм. В случае флуоресцеина рассчитанное для изолированного равновесия (2) значение  $K_{a0}$  позволило вычесть вклад катиона  $\text{H}_3\text{R}^+$  в поглощение нейтральной формы. Из рассчитанных констант ионизации вычисляли спектры моноаниона красителей.

Для определения спектров неизвестных форм, исходя лишь из спектров смесей переменного состава, в некоторых случаях прибегают к аппроксимации последних определенным набором кривых Гаусса [9]. В исследуемых системах, ввиду сложности полос поглощения, поставленная задача сводится к совместному определению 11 и 14 неизвестных параметров для трех и четырех равновесий соответственно, решить которую в данном контексте не представляется возможным. Лучшие результаты можно ожидать при применении группы методов, основанных на факторном анализе или методе главных компонент [3 – 6], которые также не требуют априорной информации о схеме ионных равновесий и о структуре спектров поглощения неизвестных форм.

На начальном этапе анализа с применением F-теста Малиновского [10, 11] было определено количество независимых компонент для каждой системы. Во всех случаях эта величина совпала с количеством ионных форм, предсказанных схемой диссоциации. Это подтверждает адекватность применения методов факторного анализа для данных красителей.

После линейного преобразования исходной матрицы  $\mathbf{X}$  можно получить совокупность ортонормированных базисных векторов – "матрицу нагрузок", а также "матрицу счетов", содержащую проекции данных на базисные векторы. При вращении базисных векторов элементы двух последних матриц приобретают физический смысл концентраций ионных форм и их спектров.

В работе был использован метод многофакторного разрешения кривых (multivariate curve resolution) с применением переменного метода наименьших квадратов (alternating least-squares) – MCR-ALS [12]. При расчетах для спектров поглощения и концентраций применялся алгоритм неотрицательных наименьших квадратов. Затем, зная спектры поглощения и мольные доли поглощающих частиц в смеси и используя значения pH для каждого раствора, рассчитывали константы ионизации и величину  $\chi^2$ .

В таблице 1 содержатся также оценки констант ионизации и спектров ионных форм, полученные с использованием программы CLINP [7]. Последний метод имеет преимущество перед остальными, так как его итерационная процедура предполагает одновременное определение всех искомых параметров. Это же является причиной значительного снижения значений  $\chi^2$ .

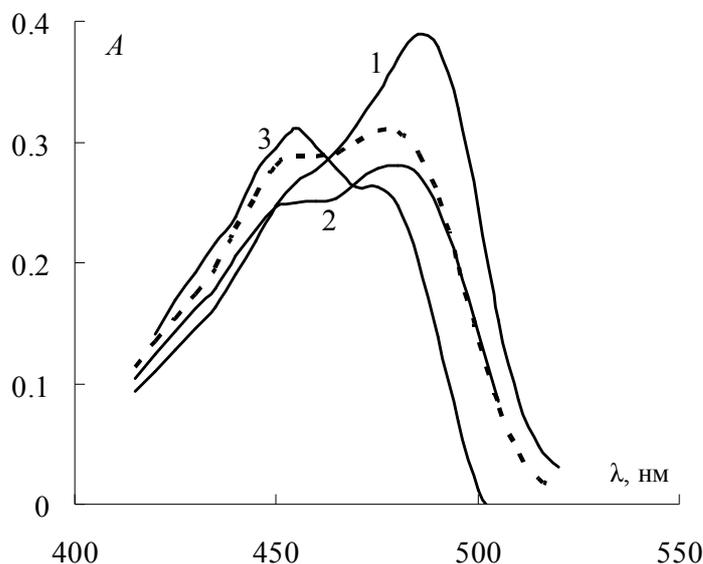
**Таблица 1.** Показатели констант ионизации красителей, рассчитанные с использованием разных подходов

Исходные данные Метод	Трехосновный краситель						Четырехосновный краситель					
	FI-G (14×19)*		FI-L (14×19)		FI-Exp** (20×19)		AFI-G (21×19)		AFI-L (21×19)		AFI-Exp** (22×17)	
	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$
Тамера – Фойгта	5.29 (0.68)	1.0	5.25 (0.56)	0.84	6.47 (0.37)	1.4	4.41 (0.21)	–	4.37 (0.12)	–	6.62 (0.25)	–
	4.23 (0.68)		4.33 (0.56)		4.63 (0.37)		4.25 (0.21)		4.04 (0.12)		4.63 (0.25)	
	2.00 (0.10)		2.06 (0.08)		1.88 (0.05)							
MCR-ALS	4.91 (0.018)	0.27	5.13 (0.012)	0.24	–	–	4.54 (0.006)	0.12	4.48 (0.006)	0.18	–	–
	4.62 (0.027)		4.31 (0.020)				3.85 (0.014)		3.87 (0.012)			
	2.05 (0.013)		2.21 (0.014)				2.67 (0.019)		2.33 (0.020)			
			1.46 (0.015)				1.42 (0.019)					
CLINP	4.72 (0.025)	0.10	5.20 (0.022)	0.060	6.69 (0.012)	0.17	4.55 (0.011)	0.071	4.47 (0.012)	0.088	6.60 (0.010)	0.12
	4.68 (0.048)		4.40 (0.032)		4.25 (0.022)		3.91 (0.025)		3.91 (0.027)		4.81 (0.11)	
	1.98 (0.014)		2.07 (0.011)		2.14 (0.013)		1.97 (0.054)		2.05 (0.045)		3.50 (0.098)	
							1.60 (0.041)		1.27 (0.073)		2.09 (0.026)	

\* В скобках в этой строке дан размер исходной матрицы X

\*\*Экспериментальные данные

Полученные при обработке модельных данных показатели констант ионизации и спектры ионных форм можно сравнить с соответствующими исходными, "истинными" значениями. В спектрах поглощения наибольшие различия наблюдались в случае моноаниона  $\text{HR}^-$  красителей (рисунок 2).



**Рисунок 2.** Спектры поглощения моноаниона флуоресцеина, рассчитанные из модельных данных FI-G по методу Тамера – Фойгта (1), MCR-ALS (2) и с помощью программы CLINP (3). Пунктирной линией обозначен исходный спектр.

Оценки  $pK_a$  по модельным данным, сделанные по методу Тамера – Фойгта, наиболее заметно отличаются от исходных значений. Это проявляется также в рассчитанных спектрах поглощения. Спектр поглощения моноаниона  $\text{HR}^-$  флуоресцеина, представленный кривой (1) на рисунке 2, отражает влияние примеси дианиона  $\text{R}^{2-}$ , для которого характерна интенсивная полоса с максимумом в области 490 нм. Аналогичные результаты дает расчет параметров для четырехосновного красителя. Оценки поглощения ионных форм по методу MCR-ALS удовлетворительно описывают модельные данные даже в случае четырехосновного красителя. Следует отметить, что различия между рассчитанными и исходными значениями  $pK_a$  приблизительно одинаковы для подходов MCR-ALS и CLINP. Однако первый лучше воспроизводит форму спектра.

В случае экспериментальных данных вполне ожидаемо, что матричный подход, реализованный в программе CLINP, дает лучшие оценки искомых параметров, по сравнению с методом Тамера – Фойгта, о чем можно судить, сопоставляя стандартные отклонения этих величин и значения  $\chi^2$ . Попытка применить MCR-ALS для экспериментальных данных была неудачной, ввиду расхождения итерационного процесса. В дальнейшем для решения этой проблемы предполагается использование методов, более эффективно обеспечивающих сходимость.

В заключение следует отметить, что метод многофакторного разрешения кривых, может быть весьма эффективным при обработке спектрофотометрических данных флуоресцеиновых красителей. В дальнейшем предполагается развитие данного подхода для эффективного его применения к различным экспериментальным данным.

Автор выражает благодарность проф. Н. О. Мчедлову-Петросяну за научную идею работы и ряд ценных замечаний.

### Литература

1. Мчедлов-Петросян Н. О. Флуоресцеиновые красители в растворах – хорошо изученные системы? // Вісн. Харк. нац. унів. 2004. №626. Хімія. 11(34). С. 221.

2. Mchedlov-Petrosyan N. O., Kleshchevnikova V. N. Influence of the cetyltrimethylammonium chloride micellar pseudophase on the protolytic equilibria of oxyxanthene dyes at high bulk phase ionic strength // *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*. 1994. 90(4). P. 629.
3. Aschi M., D'Archivio A. A., Fontana A., Formiglio A. Physicochemical properties of fluorescent probes: Experimental and computational determination of the overlapping pKa values of carboxylfluorescein // *J. Org. Chem.* 2008. 73. P. 3411.
4. Batistela V. R., Pellosi D. S., de Souza F. D., da Costa W. F., de Oliveira Santin S. M. de Souza V. R., Caetano W., de Oliveira H. P. M., Scarminio I. S., Hioka N. pKa determinations of xanthene derivatives in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV-Vis spectrophotometric data // *Spectrochim. Acta A*. 2011. 79. P. 889.
5. Niazi A., Yazdanipour A., Ghasemi J., Amini A., Bozorgzad S., Kubista M. Spectrophotometric investigation of the acidity constants of fluorescein in various water-organic solvent media // *Chem. Eng. Comm.* 2008. 195(10). P. 1257.
6. Gholivand M. B., Ghasemi J. B., Saaidpour S., Mohajeri A. Spectrophotometric study of the effects of surfactants and ethanol on the acidity constants of fluorescein // *Spectrochim. Acta A* 2008. 71(3) P.1158.
7. <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
8. Thamer B. J., Voigt A. F. The spectrophotometric determination of overlapping dissociation constants of dibasic acids. The acid constants of isophthalic, terephthalic and chloranilic acids // *J. Phys. Chem.* 1952. 56. P. 225.
9. Hu Y., Li W., Hu J. Resolving overlapped spectra with curve fitting // *Spectrochim. Acta A* 2005. 62. P. 16.
10. Practical guide to chemometrics (2nd ed.) / Ed. P. Gemperline. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006, 520 p.
11. Malinowski, E.R., Statistical F-tests for abstract factor analysis and target testing // *J. Chemom.* 1988. 3. P. 49.
12. Jaumot J., Gargallo R., de Juan A., Tauler R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB // *Chemometr. and Intell. Lab. Systems*. 2005. 76. P. 101.

### References

1. Mchedlov-Petrosyan N. O. Fluoresceinovye krasiteli v rastvorah – horosho izuchenny'e sistemy? // *Visn. Hark. nac. univ.* 2004. № 626, Ser. Him., 11(34), P. 221. [in Russian].
2. Mchedlov-Petrosyan N. O., Kleshchevnikova V. N. Influence of the cetyltrimethylammonium chloride micellar pseudophase on the protolytic equilibria of oxyxanthene dyes at high bulk phase ionic strength // *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*. 1994. 90(4). P. 629.
3. Aschi M., D'Archivio A. A., Fontana A., Formiglio A. Physicochemical properties of fluorescent probes: Experimental and computational determination of the overlapping pKa values of carboxylfluorescein // *J. Org. Chem.* 2008. 73. P. 3411.
4. Batistela V. R., Pellosi D. S., de Souza F. D., da Costa W. F., de Oliveira Santin S. M. de Souza V. R., Caetano W., de Oliveira H. P. M., Scarminio I. S., Hioka N. pKa determinations of xanthene derivatives in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV-Vis spectrophotometric data // *Spectrochim. Acta A*. 2011. 79. P. 889.
5. Niazi A., Yazdanipour A., Ghasemi J., Amini A., Bozorgzad S., Kubista M. Spectrophotometric investigation of the acidity constants of fluorescein in various water-organic solvent media // *Chem. Eng. Comm.* 2008. 195(10). P. 1257.
6. Gholivand M. B., Ghasemi J. B., Saaidpour S., Mohajeri A. Spectrophotometric study of the effects of surfactants and ethanol on the acidity constants of fluorescein // *Spectrochim. Acta A* 2008. 71(3) P.1158.
7. <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
8. Thamer B. J., Voigt A. F. The spectrophotometric determination of overlapping dissociation constants of dibasic acids. The acid constants of isophthalic, terephthalic and chloranilic acids // *J. Phys. Chem.* 1952. 56. P. 225.
9. Hu Y., Li W., Hu J. Resolving overlapped spectra with curve fitting // *Spectrochim. Acta A* 2005. 62. P. 16.

10. Practical guide to chemometrics (2nd ed.) / Ed. P. Gemperline. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006, 520 p. ISBN 1-57444-783-1.
11. Malinowski, E.R., Statistical F-tests for abstract factor analysis and target testing // J. Chemom. 1988. 3. P. 49.
12. Jaumot J., Gargallo R., de Juan A., Tauler R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB // Chemometr. and Intell. Lab. Systems. 2005. 76. P. 101.

*Поступила в редакцию 17 октября 2013 г.*

Т. О. Чейпеш. Деякі підходи до обробки спектрофотометричних даних. Розрахунок ступінчастих констант іонізації трьох- та чотирьохосновних флуоресцеїнових барвників.

Проаналізована можливість застосування деяких методів, включаючи різновид методу факторного аналізу, для розрахунку констант іонізації і спектрів індивідуальних форм трьох- та чотирьохосновних барвників на прикладі флуоресцеїну та 4' амінофлуоресцеїну.

**Ключові слова:** константа іонізації, флуоресцеїнові барвники, багатохвильова спектрофотометрія, метод багатфакторного розділення кривих.

T. A. Cheipesh. Some approaches to spectrophotometric data processing. Calculation of ionization constants of tribasic and tetrabasic fluorescein dyes.

The applicability of certain methods, including a variant of the factor analysis method, for computation of ionization constants and limiting ionic forms spectra of tribasic and tetrabasic dyes was analyzed on the example of fluorescein and 4' aminofluorescein.

**Key words:** ionization constant, fluorescein dyes, multiwavelength spectrophotometry, multivariate curve resolution.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

**Таблица 1.** Показатели констант ионизации красителей, рассчитанные с использованием разных подходов

Исходные данные Метод	Трехосновный краситель						Четырехосновный краситель					
	FI-G (14×19)*		FI-L (14×19)		FI-Exp** (20×19)		AFI-G (21×19)		AFI-L (21×19)		AFI-Exp** (22×17)	
	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$	$pK_{ai}$ ( $\sigma$ )	$\chi^2$
Тамера – Фойгта	5.29 (0.68)	1.0	5.25 (0.56)	0.84	6.47 (0.37)	1.4	4.41 (0.21)	–	4.37 (0.12)	–	6.62 (0.25)	–
	4.23 (0.68)		4.33 (0.56)		4.63 (0.37)		4.25 (0.21)		4.04 (0.12)		4.63 (0.25)	
	2.00 (0.10)		2.06 (0.08)		1.88 (0.05)							
MCR-ALS	4.91 (0.018)	0.27	5.13 (0.012)	0.24	–	–	4.54 (0.006)	0.12	4.48 (0.006)	0.18	–	–
	4.62 (0.027)		4.31 (0.020)				3.85 (0.014)		3.87 (0.012)			
	2.05 (0.013)		2.21 (0.014)				2.67 (0.019)		2.33 (0.020)			
			1.46 (0.015)				1.42 (0.019)					
CLINP	4.72 (0.025)	0.10	5.20 (0.022)	0.060	6.69 (0.012)	0.17	4.55 (0.011)	0.071	4.47 (0.012)	0.088	6.60 (0.010)	0.12
	4.68 (0.048)		4.40 (0.032)		4.25 (0.022)		3.91 (0.025)		3.91 (0.027)		4.81 (0.11)	
	1.98 (0.014)		2.07 (0.011)		2.14 (0.013)		1.97 (0.054)		2.05 (0.045)		3.50 (0.098)	
							1.60 (0.041)		1.27 (0.073)		2.09 (0.026)	

\* В скобках в этой строке дан размер исходной матрицы X

\*\*Экспериментальные данные

УДК 544.421.032.4+544.361.5-143:543.554

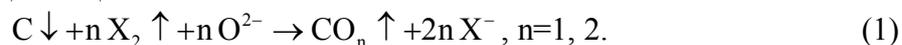
**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ХЛОРИДНОГО РАСПЛАВА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА КАРБОХЛОРИРОВАНИЯ****В. Л. Чергинец\*, В. А. Науменко\*, Т. В. Пономаренко\*, Т. П. Реброва\***

Проведено исследование процесса карбохлорирования (очистки от кислородсодержащих примесей) расплавов эвтектик KCl-NaCl, KCl-BaCl<sub>2</sub> и KCl-LiCl продуктами пиролиза тетрахлорметана при 973 К. Скорость процесса определяли по изменению концентрации оксид-ионов потенциометрическим методом с использованием кислородного электрода Pt(O<sub>2</sub>)ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Процесс карбохлорирования исследованных расплавов характеризуется II порядком по отношению к O<sup>2-</sup>. Значения констант скорости процесса (кг·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>) и пределы очистки  $pO_{lim}$  ( $pO = -\lg m_{O^{2-}}$ ) уменьшаются в последовательности KCl-NaCl ( $k=2.41 \cdot 10^7$ ,  $pO_{lim}=8.8$ ) → KCl-BaCl<sub>2</sub> ( $k=1.08 \cdot 10^5$ ,  $pO_{lim}=6,6$ ) → KCl-LiCl ( $k=6.76 \cdot 10^3$ ,  $pO_{lim}=5.3$ ). Корреляции  $\lg k$  и  $pO_{lim}$  с  $pL$  (концентрационный аналог  $\lg \gamma_{O^{2-}}$ ) практически линейны, что позволяет производить оценку эффективности очистки хлоридных расплавов с различной кислотностью.

**Ключевые слова:** расплавы, хлориды щелочных металлов, хлорид бария, потенциометрия, константа скорости, оксид-ионы.

**Введение**

Расплавы на основе галогенидов щелочных металлов находят широкое применение в науке и технике для различных целей, главным образом, в качестве растворителей или сред для выращивания кристаллов. Для расплавов, используемых для электрохимического выделения металлов или роста сложных галогенидных сцинтилляторов (Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup>, CsBa<sub>2</sub>I<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>, K<sub>2</sub>LaCl<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>), необходима глубокая очистка от примесей, способных поставлять в расплав оксид-ионы. Одним из наиболее удобных способов очистки считается карбогалогенирование, протекающее по следующей общей схеме:



Практически, для реализации процесса в очищаемый расплав в токе инертного газа-носителя подается либо летучее галогенпроизводное с большим содержанием галогена либо свободный газообразный галоген, в последнем случае в расплав вводится мелкодисперсный углерод.

Хотя способ очистки галогенидных расплавов методом карбогалогенирования был известен еще с 1965 года [1], данных, количественно описывающих кинетику этого процесса, до настоящего времени нет. Объяснением этого может служить то, что единственным способом, позволяющим следить за течением процесса в очищаемом расплаве, является измерение потенциометрическим методом равновесной концентрации оксид-ионов, которая может изменяться в очень широких пределах. Использование для этой цели платина-кислородного электрода исключено вследствие растворения в расплаве галогенидов платины, образующихся при контакте галогена с металлом электрода. К моменту появления в арсенале исследователей мембранного кислородного электрода, в котором платина-кислородный электрод изолировался от расплава и реактивной газовой атмосферы твердоэлектролитной мембраной на основе стабилизированного оксида циркония (IV) или тория (IV), был предложен визуальный критерий чистоты расплава - глубоко очищенный расплав перестает смачивать кварц. Такого контроля вполне хватало для целей выращивания кристаллов или очистки эвтектических смесей, используемых для иных целей, в *кварцевых* ампулах. Таким образом, вопрос об исследовании кинетики процессов карбогалогенирования был отложен.

Однако вследствие дороговизны выращивания монокристаллов в кварцевых контейнерах (ампула разбивается после выращивания) этот способ уступил место современным методам выращивания, которые предполагают использование многоразовых контейнеров из инертных

\* Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, пр.Ленина,60, Харьков, 61001  
© В. Л. Чергинец, В. А. Науменко, Т. В. Пономаренко, Т. П. Реброва, 2013

оксидов или металлов. В этих условиях визуальный метод контроля чистоты расплава невозможен. Поэтому вновь приобретают актуальность количественные исследования кинетики процессов очистки галогенидных расплавов в зависимости от катионного состава и температуры. Ранее нами были начаты подобные исследования: изучен процесс очистки расплава CsCl-LiCl-YCl<sub>3</sub> (0.5:0.25:0.25), используемого для выращивания сцинтилляционных монокристаллов CLYC (Cs<sub>2</sub>LiYCl<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup>) [2, 3], и политермическое исследование карбохлорирования расплава эвтектической смеси KCl-NaCl [4].

Целью данной работы является исследование процесса карбохлорирования расплавов эвтектик KCl-NaCl, KCl-BaCl<sub>2</sub> и KCl-LiCl, характеризующихся различными кислотными свойствами, при 973 К.

### Экспериментальная часть

#### 1. Подготовка расплавов и реагентов

Эвтектические смеси KCl-NaCl (0.50:0.50), KCl-BaCl<sub>2</sub> (0.74:0.26) и KCl-LiCl (0.41:0.59) готовили смешиванием безводных хлоридов, взятых в соответствующих пропорциях. Использовались следующие соли: хлорид калия «ос.ч(м) 23-3», хлорид натрия «ос.ч(м) 23-3», хлорид бария «х.ч», хлорид лития «ос.ч» (4N).

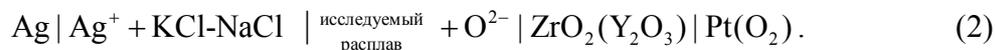
Гидроксид калия «х.ч» плавляли в токе аргона и выдерживали в течение 1 часа при 873 К для удаления влаги, после чего плав охлаждали и измельчали.

Аргон газообразный высокой чистоты перед подачей в ячейку осушивали, пропуская через колонку с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Концентрацию кислорода в аргоне контролировали прибором «Циркон», она составляла 2·10<sup>-3</sup> об. %.

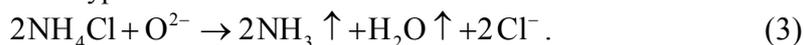
Тетрахлорметан (четырёххлористый углерод «ч») перед проведением экспериментов сушили с помощью P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 2. Методика проведения измерений

Измерения проводили потенциометрическим методом. В работе использовали электрохимическую цепь с индикаторным мембранным кислородным электродом Pt(O<sub>2</sub>) | ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :



Для исследования 50 г смеси солей плавляли в алундовом тигле. После достижения температуры 973 К в расплав в течение 10 мин добавляли 2-3 порции хлорида аммония «х.ч» (на кончике шпателя). Это необходимо для удаления кислородсодержащих примесей перед градуировкой, процесс раскисления протекает по уравнению:



Затем цепь (2) градуировали добавками гидроксида калия, считая, что 2 моль КОН эквивалентны 1 моль O<sup>2-</sup>, поскольку процесс диссоциации количественно протекает по схеме:



По результатам градуировки строили зависимость ЭДС от  $pO$  ( $pO = -\lg m_{\text{O}^{2-}}$ , где  $m_{\text{O}^{2-}}$  – равновесная моляльность оксид-ионов в исследуемом расплаве). После окончания градуировки равновесную моляльность оксид-ионов снижали до  $pO > 3$ , добавляя небольшие количества хлорида аммония.

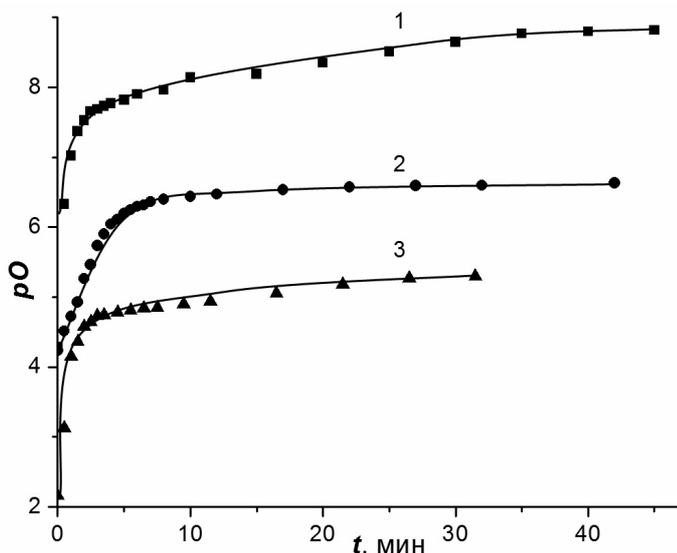
Для исследования кинетики процесса очистки в расплав подавали аргон, насыщенный парами CCl<sub>4</sub> при 293 К, скорость пропускания составляла 150 мл·мин<sup>-1</sup>, что обеспечивало постоянную концентрацию CCl<sub>4</sub> и продуктов его в пиролиза в атмосфере над расплавом и в расплаве. Измерения ЭДС в течение первых 5 минут проводили через каждые 30 с, а затем с интервалом 1, 2 и 5 мин.

Измерения проводили до выхода значений ЭДС на плато.

### Обсуждение результатов

Зависимости  $pO$  от времени в процессе карбохлорирования исследуемых расплавов приведены на рис.1. Подача в расплав CCl<sub>4</sub> приводит к монотонному снижению равновесной моляльности ионов O<sup>2-</sup> вплоть до выхода на плато, которое обусловлено тем, что процесс очистки и

процессы загрязнения расплава (из конструкционных материалов, газовой атмосферы) по истечении некоторого времени приходят в равновесие. Значения  $pO$  при выходе на плато составляют: 8.8 для расплава KCl-NaCl, 6.6 для расплава KCl-BaCl<sub>2</sub> и 5.3 для расплава KCl-LiCl. В соответствии с данными [5] кислотные свойства изученных хлоридных расплавов возрастают в последовательности KCl-NaCl → KCl-BaCl<sub>2</sub> → KCl-LiCl, соответствующие значения индексов окислительности  $pI_L$  ( $-\lg \gamma_{O^{2-}}$ ) равны 0 (KCl-NaCl – стандартный растворитель), 1.83 и 3.50. Очевидно, что чем сильнее кислотные свойства расплава, тем сильнее он удерживает оксид-ионы и тем ниже эффективность очистки.



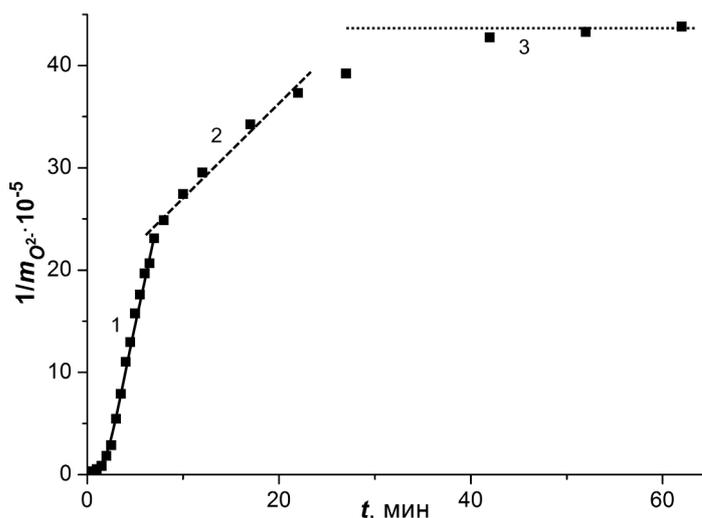
**Рисунок 1.** Зависимости  $pO$  от времени обработки расплавов KCl-NaCl (1), KCl-BaCl<sub>2</sub> (2) и KCl-LiCl (3) продуктами пиролиза CCl<sub>4</sub> при 973 К.

Определение порядка реакции по оксид-ионам проводили интегральным графическим методом, строя зависимости  $-\ln m_{O^{2-}}^0/m_{O^{2-}}$  и  $1/m_{O^{2-}}$  от времени. Линейность зависимости  $-\ln m_{O^{2-}}^0/m_{O^{2-}} = f(t)$  свидетельствует о том, что реакция имеет I порядок, если же линейна зависимость  $1/m_{O^{2-}} = f(t)$ , то реакция имеет II порядок. Для процесса карбохлорирования уравнение закона действующих масс может быть записано следующим образом:

$$dm_{O^{2-}}/dt = k \cdot p_{pyr}^{n_1} \cdot m_{O^{2-}}^{n_2} \quad (5)$$

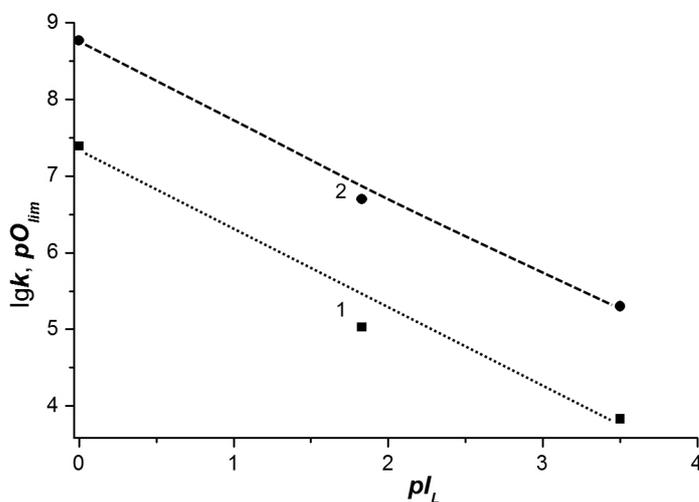
где  $k$  и  $p_{pyr}$  – константа скорости реакции и давление продуктов пиролиза CCl<sub>4</sub>,  $n_1$ ,  $n_2$  – порядки реакции по продуктам пиролиза и оксид-ионам, соответственно.

В условиях данного эксперимента возможно определить только порядок процесса карбохлорирования по оксид-ионам, создавая постоянное давление продуктов пиролиза CCl<sub>4</sub> над расплавом. При этом реагенты из газообразной фазы растворяются в расплаве и в дальнейшем в растворе реагируют с оксид-ионами. То есть, процесс карбохлорирования является гетерогенным, и в таком случае возможны две соответствующие лимитирующие стадии. Зависимости  $-\ln m_{O^{2-}}^0/m_{O^{2-}} = f(t)$  для всех расплавов, аналогичные зависимостям  $pO = f(t)$  (рис.1), имеют наклонный линейный участок только в интервале времен примерно 0-5 мин. Это связано с тем, что при достаточно высоких концентрациях оксид-ионов в расплаве скорость суммарного процесса определяется скоростью растворения продуктов пиролиза в расплаве, а такие реакции обычно имеют I порядок. При больших временах логарифмические зависимости отклоняются от линейности вследствие того, что скорости процессов растворения и карбохлорирования становятся сравнимыми – при этом равновесная моляльность оксид-ионов снижается на 1.5-2 порядка, и это приводит к значительному замедлению процесса очистки.



**Рисунок 2.** Зависимость  $1/m_{O^{2-}} = f(t)$  для процесса карбохлорирования расплава KCl-BaCl<sub>2</sub> при 973 К.

Зависимость  $1/m_{O^{2-}} = f(t)$  для расплава KCl-BaCl<sub>2</sub> приведена на рис.2. Участок 1 описывается логарифмической зависимостью и связан с насыщением расплава продуктами пиролиза CCl<sub>4</sub>. Участок 2 (примерно 10-25 мин) практически линейен, на этом участке равновесная молярность оксид-ионов очень низка, и в данном случае именно она определяет скорость протекания суммарного процесса. Можно сделать вывод, что сам процесс карбохлорирования имеет второй порядок; угловой коэффициент этой зависимости дает значение константы скорости  $(1.08 \pm 0.1) \cdot 10^5$  кг·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>. Ход зависимостей  $1/m_{O^{2-}} = f(t)$  для эвтектических расплавов KCl-NaCl и KCl-LiCl совершенно аналогичен и дает возможность оценить значения констант как  $(2.41 \pm 0.2) \cdot 10^7$  и  $(6.76 \pm 0.9) \cdot 10^3$  кг·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>, соответственно.



**Рисунок 3.** Зависимость констант скорости ( $\lg k$ , 1) и пределов очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей ( $pO_{lim}$ , 2) методом карбохлорирования от их индексов оксоосновности ( $pI_L$ ) при 973 К.

Третий участок – плато, которое начинается при временах обработки расплава более 40 мин для расплавов KCl-LiCl и KCl-BaCl<sub>2</sub> и после 30 мин для расплава KCl-NaCl. Здесь скорость очистки расплава от кислородсодержащих сравнивается со скоростью его загрязнения примесями O<sup>2-</sup>.

На рис.3 приведены зависимости некоторых характеристик процесса карбохлорирования от индекса оксоосновности очищаемых расплавов при 973 К. Можно видеть, что и для констант скорости, и для пределов очистки наблюдается довольно хорошая корреляция с индексом оксо-

основности. Таким образом, исходя из значений индексов оксоосновности расплавов, можно довольно точно прогнозировать ход процессов раскисления различных хлоридных расплавов.

### Выводы

Процесс очистки расплавов эвтектик KCl-NaCl, KCl-BaCl<sub>2</sub> и KCl-LiCl от кислородсодержащих примесей продуктами пиролиза CCl<sub>4</sub> является сложным и состоит из двух стадий: растворения продуктов пиролиза в расплаве (I порядок) и собственно процесса карбохлорирования (II порядок). При постоянном давлении продуктов пиролиза первая из них является лимитирующей при относительно высоких концентрациях O<sup>2-</sup>, вторая – при очень низких.

Значения констант скорости и пределы очистки  $pO_{lim}$  уменьшаются в последовательности KCl-NaCl-KCl-BaCl<sub>2</sub>-KCl-LiCl. Корреляции  $lgk$  и  $pO_{lim}$  с индексами оксоосновности расплавов практически линейны, что дает возможность производить оценку эффективности очистки хлоридных расплавов с заданными значениями  $pI_L$ .

### Литература

1. Lebl M., Trnka J. Entfernung von Sauerstoff-heltigen Anionen aus Alkalihalogeniden // Z.Phys.-1965.-Bd.186, №2.-P.128-136.
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Kisil E.P., Filippovich L.I. Oxoacidic properties of melts of CsCl-LiCl-YCl<sub>3</sub> system and features of their purification from oxide ion traces // J.Chem.Eng.Data.-2011.-V.56, No.10.-P.3897-3901.
3. Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Пономаренко Т.В. Особенности очистки хлоридных расплавов различными хлорирующими агентами // Вісник ХНУ.Сер.Хім.-2012.-№1026, Вип.21(44).-С.313-318.
4. Чергинец В.Л., Науменко В.А., Пономаренко Т.В., Реброва Т.П. // Политермическое исследование процесса очистки расплава KCl-NaCl от кислородсодержащих примесей методом карбохлорирования // Вопросы химии и хим.технологии.-2012.-№ 5.-С.154-157.
5. Чергинец В.Л. Химия оксо соединений в ионных расплавах.-Харьков: Институт монокристаллов, 2004.-279 с.

### References

1. Lebl M., Trnka J. Entfernung von Sauerstoff-heltigen Anionen aus Alkalihalogeniden // Z.Phys.-1965.-Bd.186, №2.-P.128-136.
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V., Kisil E.P., Filippovich L.I. Oxoacidic properties of melts of CsCl-LiCl-YCl<sub>3</sub> system and features of their purification from oxide ion traces // J.Chem.Eng.Data.-2011.-V.56, No.10.-P.3897-3901.
3. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V. // Visn. Hark. Nac. univ., 2012, Ser. Him., issue 21(44), P. 313-318. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2012/36.pdf>] [in Russian].
4. Cherginets V.L., Naumenko V.A., Ponomarenko T.V., Rebrova T.P. // Polythermal investigation of process of KCl-NaCl eutectic purification from oxide ion admixtures by carbochlorination method // Problems of Chemistry and Chemical Technology.-2012.-No 5.-P.154-157 [In Russian].
5. Cherginets V.L. Chemistry of oxocompounds in ionic melts.-Kharkov: Institute for Single Crystals, 2004.-279 p.

*Поступила в редакцию 26 марта 2013 г.*

В. Л. Чергинец, В. О. Науменко, Т. В. Пономаренко, Т. П. Реброва. Вплив кислотності хлоридного розплаву на кінетику процесу карбохлорування

Проведене дослідження процесу карбохлорування (очистки від оксигенвмісних домішок) розплавів евтектик KCl-NaCl, KCl-BaCl<sub>2</sub> і KCl-LiCl продуктами піролізу тетрахлорметану при 973 К. Швидкість процесу визначали за зміною концентрації оксид-іонів потенціометричним методом з використанням оксигенового електроду Pt(O<sub>2</sub>)ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Процес карбохлорування вивчених розплавів

характеризується II порядком по відношенню до  $O^{2-}$ . Значення констант швидкості ( $kg \cdot mol^{-1} \cdot хв^{-1}$ ) і межі очистки  $pO_{lim}$  ( $pO = -lg m_{O^{2-}}$ ) зменшуються у послідовності KCl-NaCl ( $k=2.41 \cdot 10^7$ ,  $pO_{lim}=8.8$ )→KCl-BaCl<sub>2</sub> ( $k=1.08 \cdot 10^5$ ,  $pO_{lim}=6.6$ )→KCl-LiCl ( $k=6.76 \cdot 10^3$ ,  $pO_{lim}=5.3$ ). Кореляції  $lgk$  і  $pO_{lim}$  з  $pI_L$  (концентраційний аналог  $-lg \gamma_{O^{2-}}$ ) практично лінійні, що дозволяє проводити оцінку ефективності очистки хлоридних розплавів з різною кислотністю.

**Ключові слова:** розплави, хлориди лужних металів, хлорид барію, потенціометрія, константа швидкості, оксид-іони.

V. L. Cherginets, V. A. Naumenko, T. V. Ponomarenko, T. P. Rebrova. Effect of chloride melt acidity on kinetics of the carbochlorination process.

The carbochlorination (purification from oxide ion traces) of KCl-NaCl, KCl-BaCl<sub>2</sub> and KCl-LiCl eutectics by products of pyrolysis of tetrachlormethane at 973 K is studied by a potentiometric method with the use of a membrane oxygen electrode. The process of carbochlorination of the studied melts is characterized by the second order with respect to  $O^{2-}$ . The rate constants ( $kg \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ ) and limits of purification  $pO_{lim}$  ( $pO = -lg m_{O^{2-}}$ ) decrease in the following sequence: KCl-NaCl ( $k=2.41 \cdot 10^7$ ,  $pO_{lim}=8.8$ )→KCl-BaCl<sub>2</sub> ( $k=1.08 \cdot 10^5$ ,  $pO_{lim}=6.6$ )→KCl-LiCl ( $k=6.76 \cdot 10^3$ ,  $pO_{lim}=5.3$ ). Correlations of  $lgk$  and  $pO_{lim}$  with  $pI_L$  (the concentration analog of  $-lg \gamma_{O^{2-}}$ ) are practically linear, that allows to estimate the effectiveness of purification of chloride melts possessing different acidities.

**Key words:** melts, alkali metal chlorides, barium chloride, potentiometry, rate constant, oxide ions.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 544.4+541.182

## **МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛФТАЛЕИНА С ГИДРОКСИД ИОНОМ.**

### **(1) ВЛИЯНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ И АНИОННЫХ ПАВ**

**Е. В. Рощина, С. В. Ельцов**

Определены константы скорости реакции взаимодействия фенолфталеина (ФФ) с гидроксид ионом в системах содержащих: этанол – Бридж-35 (неионогенное ПАВ), этанол – ДСН (додецилсульфат натрия, анионное ПАВ), Бридж-35 – ДСН, Бридж-35, Тритон X-100 (неионогенное ПАВ), Тритон X-100 – Бридж-35, Тритон X-100 – ДСН. Установлено, что при увеличении концентрации мицелл неионогенных ПАВ константа скорости реакции обесцвечивания уменьшается. Увеличение концентрации индивидуальных мицелл ДСН и увеличение содержания анионного ПАВ в смешанных мицеллах ДСН – Бридж-35, ДСН – Тритон X-100 приводит к незначительному уменьшению константы скорости. Полученные закономерности могут быть объяснены снижением эффективной концентрации красителя в мицеллах неионогенного ПАВ, а также отталкиванием гидроксильных ионов от заряженной поверхности мицелл, содержащих анионное ПАВ ДСН.

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

### **Введение**

Присутствие в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их агрегатов влияет на скорость химических реакций, протекающих в растворах [1]. Первыми системами, для которых проведено исследование влияние мицелл ПАВ на константу скорости являются реакции взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид ионом, называемые реакциями обесцвечивания [2]. Наибольшее число работ посвящено исследованию катионных трифенилметановых красителей – кристаллического фиолетового (КФ), бриллиантового зеленого (БЗ) и маляхитового зеленого (МЗ) [3,4]. Это обусловлено тем, что значение константы скорости их взаимодействия с  $\text{OH}^-$  является наиболее удобной для проведения кинетического эксперимента. Интерес представляет исследование скорости реакций анионных красителей в присутствии мицелл ПАВ. К таким красителям относятся, например, фенолфталеин (ФФ) и бромфеноловый синий (БФС). В известной нам литературе имеются данные по влиянию мицелл ПАВ различного типа на кинетику щелочного обесцвечивания БФС [2,5], в то время как для ФФ – отсутствуют. Для этого красителя имеются лишь данные по определению констант скорости щелочного обесцвечивания ФФ в водно-этанольных системах [6] и в обращенных микроэмульсиях [7,8].

Данная работа посвящена изучению кинетики реакции взаимодействия красителя ФФ с гидроксид-ионом в растворах содержащих неионогенные и анионные поверхностно-активные вещества.

### **Экспериментальная часть**

**Реагенты.** В работе был использован краситель фенолфталеин из коллекции кафедры физической химии Харьковского Национального Университета имени В. Н. Каразина. Для приготовления растворов ПАВ использовались, навески чистых сухих препаратов (98-99% чистого вещества), производства "Sigma" и "Merk", которые были использованы без предварительной очистки. Взятые навески растворялись доведением бидистиллированной водой до метки в мерных колбах.

Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) использованных в работе ПАВ в воде при 25 °С составляют (моль/л): Бридж-35 –  $6.2 \cdot 10^{-5}$ , Тритон X-100 –  $2.3 \cdot 10^{-4}$ , ДСН –  $8.3 \cdot 10^{-3}$ .

Раствор гидроксида натрия готовили на основе воды, не содержащей углекислого газа: дистиллированную воду энергично кипятили на протяжении 40 минут, после чего закрывали колбу чистой резиновой пробкой и охлаждали. Затем в эту воду вносили водный насыщенный рас-

твор NaOH в таком количестве, чтобы образовался раствор с концентрацией примерно 0.1 моль/л. Точную концентрацию NaOH в растворе определяли титрованием по бифталату калия и адипиновой кислоте. Раствор хранили изолированным от контакта с воздухом.

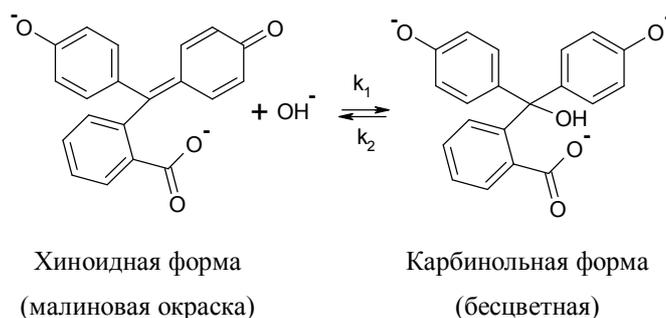
*Определение констант скорости.*

Кинетическое исследование реакции щелочного обесцвечивания ФФ проведено в виде трёх серий, в первой из которых рабочие растворы готовились из исходного спиртового раствора красителя, во второй – из ФФ в мицеллярном растворе Бридж-35, в третьей – из ФФ в мицеллярном растворе Тритон X-100, что обусловлено очень низкой растворимостью красителя в воде. В рабочих растворах первой серии содержание спирта составляло  $\approx 1.2\%$  по объему, а концентрация Бридж-35 и Тритон X-100 в рабочих растворах второй и третьей серий –  $2.8 \cdot 10^{-4}$  и  $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, соответственно, что превышает величины ККМ данных ПАВ. Концентрация щелочи во всех растворах составляла 0.041 моль/л, что соответствует концентрационному значению pH 12.6. Концентрация ФФ в рабочих растворах составляла  $\approx 1.8 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Определение констант скорости реакции в каждой серии было проведено при различных добавках следующих ПАВ: Бридж-35, Тритон X-100 и ДСН. Концентрации этих ПАВ в рабочих растворах составляли от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

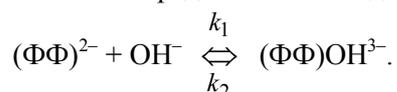
Для измерения светопоглощения использовался фотоколориметр КФК–2МП с термостатируемой кюветой. Поддерживалась постоянная температура 35 °С. При измерениях использовалась кювета с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Реакция обратимого взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом протекает в соответствии со схемой I:



**Схема I.** Взаимодействие фенолфталеина с гидроксид ионом

Кратко это взаимодействие может быть представлено 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. Поэтому в ходе протекания реакции интенсивность окраски раствора уменьшается, что легко фиксируется при проведении измерений на фотоколориметре.

Известно, что в воде реакция обесцвечивания фенолфталеина протекает как реакция нуклеофильного присоединения гидроксид иона к карбокатиону, а её порядок по каждому реагенту равен единице [6]. Поэтому скорость этой реакции описывается кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[(\text{ФФ})^{2-}]}{dt} = k_1[(\text{ФФ})^{2-}][\text{OH}^-] - k_2[(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}], \quad (1)$$

где  $k_1$  – константа скорости прямой реакции,  $k_2$  – константа скорости обратной реакции.

Так как величина  $[\text{OH}^-]$  фактически постоянна, ее можно объединить с  $k_1$ , и, вводя, константу скорости реакции псевдопервого порядка  $k_1' = k_1[\text{OH}^-]$ , получим:

$$-\frac{d[(\text{ФФ})^{2-}]}{dt} = k_1'[(\text{ФФ})^{2-}] - k_2[(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}], \quad (2)$$

Решение дифференциального уравнения (2) дает

$$k_1' + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_e}{c_e - c}, \quad (3)$$

где  $c_e$  – равновесная концентрация продукта реакции (карбинольная форма фенолфталеина),  $c$  – концентрация карбинольной формы в момент времени  $t$ .

Обозначим равновесную концентрацию хиноидной формы фенолфталеина как  $c_\infty$ , а её концентрацию в момент времени  $t$  – как  $c_t$ . Тогда материальный баланс в системе может быть записан как

$$c_\infty + c_e = c_0 \text{ и } c_t + c = c_0,$$

где  $c_0$  – начальная концентрация хиноидной формы фенолфталеина в растворе. Очевидно, что

$$c_e = c_0 - c_\infty, \quad (4)$$

$$c_e - c = (c_0 - c_\infty) - (c_0 - c_t) = c_t - c_\infty. \quad (5)$$

С учетом выражений (4) и (5) уравнение (3) принимает вид

$$(k_1' + k_2)t = \ln \frac{c_0 - c_\infty}{c_t - c_\infty}. \quad (6)$$

Значения концентраций окрашенной формы фенолфталеина в различные моменты времени, которые входят в уравнение (6), могут быть определены исходя из закона Бугера–Ламберта–Бера

$$c = A / (\varepsilon l), \quad (7)$$

где  $A$  – оптическое поглощение раствора,  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения,  $l$  – длина поглощающего слоя раствора.

Это позволяет преобразовать уравнение (6) к виду

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - (k_1' + k_2)t, \quad (8)$$

где  $A_\infty$  – оптическое поглощение равновесного раствора,  $A_0$  – оптическое поглощение раствора до начала реакции,  $A_t$  – оптическое поглощение в момент времени  $t$ .

Из уравнения (8) видно, что величина  $\ln(A_t - A_\infty)$  является линейной функцией от времени, причем тангенс угла наклона графика в координатах  $\ln(A_t - A_\infty) - t$ , равен  $-(k_1' + k_2)$ . Это дает возможность рассчитать значение суммы констант скорости  $(k_1' + k_2)$ . Уравнение (8) также позволяет найти величину  $A_0$ , поскольку точное её значение не может быть измерено непосредственно.

Для расчета каждой из величин  $k_1$  и  $k_2$  необходимо использовать константу равновесия изучаемой реакции  $K$ , которая определяется выражением

$$K = \frac{[(\Phi\Phi)\text{OH}^{3-}]}{[(\Phi\Phi)^{2-}][\text{OH}^-]}, \quad (9)$$

где в скобках записаны концентрации ионов в момент равновесия. С учетом ранее введенных обозначений можно записать

$$K = \frac{c_e}{c_\infty[\text{OH}^-]} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty[\text{OH}^-]}, \quad (10)$$

что позволяет легко рассчитывать значение  $K$  из экспериментальных данных.

С другой стороны, в соответствии с законом действующих масс, величина  $K$  равна отношению  $k_1/k_2$ . Поэтому, если обозначить величину  $(k_1' + k_2)$  как  $k_c$ , то

$$k_1 = \frac{k_1'}{[\text{OH}^-]} = \frac{k_c - k_2}{[\text{OH}^-]} = \frac{k_c - k_1/K}{[\text{OH}^-]}. \quad (11)$$

Откуда

$$k_1 = \frac{k_c}{[\text{OH}^-] + 1/K}; \quad (12)$$

$$k_2 = k_c - k_1[\text{OH}^-]. \quad (13)$$

Установлено, что экспериментальные данные по обесцвечиванию ФФ подчиняются уравнению (8) как в водных растворах [6], так и в обращенных микроэмульсиях на основе АОТ [7]. Это позволяет предположить, что механизм и порядок реакции обесцвечивания ФФ, также как и для хорошо изученных трифенилметановых красителей (КФ, БЗ, МЗ, БФС) не изменяется при переходе от водных и водно-органических растворов к мицеллярным системам.

### Результаты и их обсуждение

*Результаты определения констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в растворах ПАВ и их смесях*

В рабочих растворах второй и третьей серий начальные концентрации Бридж-35 и Тритон X-100 составляли  $2.8 \cdot 10^{-4}$  и  $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, соответственно, что превышает величины ККМ данных ПАВ. При дальнейшем прибавлении к такому раствору ПАВ (ДСН, Бридж-35 или Тритон X-100) образовывались смешанные мицеллы.

При измерении зависимости оптического поглощения рабочих растворов от времени было установлено, что в исследуемых системах зависимости  $\ln(A_t - A_\infty)$  имеют линейный характер. Это свидетельствует о том, что изучаемая реакция подчиняется кинетическому уравнению псевдопервого порядка для обратимой реакции. Угловым коэффициентом полученных линейных зависимостей в координатах  $\ln(A_t - A_\infty) - t$  был использован для нахождения суммы констант скоростей ( $k_1' + k_2$ ). Константа равновесия реакции была рассчитана по уравнению (10), а константы скорости реакции обесцвечивания – по уравнениям (12) и (13).

Относительная погрешность определения констант скорости и равновесия реакции находится в пределах 5%.

Результаты эксперимента по определению констант скорости и равновесия реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в растворах Бридж-35, Тритон X-100 и смесях Бридж-35 – Тритон X-100 при  $t = 35^\circ\text{C}$  представлены в таблицах 1-2.

**Таблица 1.** Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией Бридж-35 и Тритон X-100 при  $35^\circ\text{C}$

Влияние Бридж-35				Влияние Тритон X-100			
$c_{\text{Бридж-35}}$ , моль/л	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K$ , л/моль	$c_{\text{Тритон X-100}}$ , моль/л	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K$ , л/моль
$2.8 \cdot 10^{-4}$	2.84	6.88	41.2	$2 \cdot 10^{-4}$	2.11	5.33	39.6
$3.2 \cdot 10^{-4}$	2.82	6.42	44.6	$4 \cdot 10^{-4}$	2.07	5.05	41.9
$3.4 \cdot 10^{-4}$	2.81	6.85	41.7	$6 \cdot 10^{-4}$	2.11	4.87	43.8
$3.6 \cdot 10^{-4}$	2.81	6.19	45.4	$8 \cdot 10^{-4}$	2.11	5.45	39.1
$4.8 \cdot 10^{-4}$	2.63	6.74	38.9	$1 \cdot 10^{-3}$	2.07	5.20	39.8
$6.8 \cdot 10^{-4}$	2.58	6.57	39.3	$2 \cdot 10^{-3}$	2.05	5.52	37.2
–	–	–	–	$4 \cdot 10^{-3}$	2.06	5.00	41.2
–	–	–	–	$6 \cdot 10^{-3}$	2.01	5.03	39.0
–	–	–	–	$1 \cdot 10^{-2}$	1.97	6.60	29.8
–	–	–	–	$2 \cdot 10^{-2}$	1.90	7.08	26.8
–	–	–	–	$4 \cdot 10^{-2}$	1.66	5.87	28.3

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в растворах ДСН и смесях ДСН – Бридж-35 или ДСН – Тритон X-100 при  $t = 35^\circ\text{C}$  представлены в таблице 3.

Приведенные в таблицах 1-3 константы скорости реакции обесцвечивания ФФ являются эффективными константами скорости реакции, поскольку получены в виде отношения скоро-

сти процесса к общей концентрации красителя [9]. Такие константы скорости в общем случае зависят от степени связывания красителя с мицеллами, типа ПАВ и знака заряда мицеллярной поверхности, а также концентрации ПАВ в растворе [1,9].

**Таблица 2.** Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией Бридж-35 при 35 °С (первая и третья серии)

$c_{\text{Бридж-35}}$ моль/л	Первая серия, $\phi(\text{этанол}) \approx 1.2\%$			Третья серия, $c_{\text{Тритон X-100}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л		
	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K$ , л/моль	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K$ , л/моль
0	2.25	6.50	34.7	2.11	5.33	39.6
$1 \cdot 10^{-5}$	2.15	10.6	20.2	2.16	5.96	36.3
$2 \cdot 10^{-5}$	2.06	9.32	22.1	2.14	6.18	34.6
$4 \cdot 10^{-5}$	2.06	9.44	21.8	2.12	5.90	36.0
$6 \cdot 10^{-5}$	2.05	8.42	24.4	2.11	5.86	35.9
$8 \cdot 10^{-5}$	1.98	9.35	21.2	2.10	5.20	40.4
$1 \cdot 10^{-4}$	1.97	8.93	22.1	2.12	5.10	41.6
$2 \cdot 10^{-4}$	1.92	8.52	22.6	2.07	4.87	42.5
$4 \cdot 10^{-4}$	1.69	7.74	21.8	2.12	5.75	36.9
$6 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	2.10	5.78	36.3
$8 \cdot 10^{-4}$	1.62	7.61	21.4	2.08	5.68	36.6
$2 \cdot 10^{-3}$	1.47	7.29	20.2	–	–	–
$4 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	1.96	6.02	32.5
$8 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	1.84	6.06	30.4
$2 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	1.41	6.03	23.4

Анализ полученных кинетических данных может быть проведен на основании следующих положений.

1) Реакция обесцвечивания ФФ – это реакция между одинаково заряженными ионами  $(\text{ФФ})^{2-}$  и  $\text{ОН}^-$ , поэтому, согласно правилу Хьюза-Ингольда [10], снижение диэлектрической проницаемости локального микроокружения аниона красителя должно приводить к замедлению реакции.

2) При связывании агрегатами ионного ПАВ аниона красителя последний локализуется в поверхностном слое мицеллы. Взаимодействие красителя с гидроксид ионом происходит в месте локализации красителя. При увеличении концентрации ПАВ в растворе концентрация мицелл возрастает, а количество молекул красителя, приходящееся на одну мицеллу, – снижается.

3) Ионы  $\text{ОН}^-$  распределяются между объемной фазой раствора и местом локализации анионов красителя в мицелле. При постоянной общей концентрации гидроксид ионов в растворе их концентрация на поверхности мицелл анионного ПАВ будет ниже, по сравнению с их концентрацией на поверхности мицелл неионогенного ПАВ вследствие отталкивания от одноименно заряженной поверхности.

*Анализ влияния неионогенных ПАВ.* Данные, приведенные в таблицах 1-2 свидетельствуют, что при увеличении концентрации как мицелл Тритон X-100 и Бридж-35, так и смешанных мицелл Бридж-35 – Тритон X-100 наблюдается незначительное снижение константы скорости реакции  $k_1$ . При этом константа скорости реакции  $k_2$  практически не меняется, что в свою очередь приводит к некоторому снижению константы равновесия  $K$ . Как уже было отмечено, краситель изначально находится в мицеллярном окружении и при увеличении концентрации мицелл снижение константы скорости реакции  $k_1$  может быть связано с уменьшением эффективной концентрации красителя в мицеллах.

Анализ зависимостей влияния Бридж-35 в первой серии показывает, что с увеличением содержания Бридж-35, константа скорости реакции  $k_1$  немного уменьшается. Это согласуется с правилом Хьюза-Ингольда, так как локальная диэлектрическая проницаемость внутри мицелл ниже, чем в использованной системе вода – этанол (Таблица 2).

**Таблица 3.** Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ДСН при 35 °С

$c_{\text{ДСН}}$ , моль/л	Первая серия, $\varphi(\text{этанол}) \approx 1.2\%$			Вторая серия, $c_{\text{Бридж-35}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л			Третья серия, $c_{\text{Тригон X-100}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л		
	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K$	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K$	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K$
0	2.25	6.50	34.6	2.84	6.88	41.2	2.11	5.33	39.6
$1 \cdot 10^{-5}$	2.21	7.65	28.8	–	–	–	2.11	5.38	39.2
$2 \cdot 10^{-5}$	2.09	9.40	22.2	–	–	–	2.09	4.29	48.8
$4 \cdot 10^{-5}$	1.95	7.95	24.5	–	–	–	2.13	4.45	47.9
$6 \cdot 10^{-5}$	1.96	7.43	26.4	–	–	–	2.07	5.47	37.8
$8 \cdot 10^{-5}$	1.92	8.71	22.0	–	–	–	2.10	5.13	40.9
$1 \cdot 10^{-4}$	1.96	8.41	23.2	2.81	5.77	45.9	2.08	4.92	42.0
$2 \cdot 10^{-4}$	1.91	9.20	20.8	2.81	5.44	50.4	2.10	4.76	39.9
$4 \cdot 10^{-4}$	1.86	8.90	20.9	2.80	6.10	40.9	2.08	5.50	37.7
$6 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	2.80	5.60	47.3	–	–	–
$8 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–	–	–	2.08	5.49	37.8
$1 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	2.79	5.82	42.8	–	–	–
$2 \cdot 10^{-3}$	1.84	8.52	21.6	2.81	5.51	46.4	–	–	–
$4 \cdot 10^{-3}$	1.83	7.37	24.8	2.80	8.21	32.9	2.06	4.89	42.1
$8 \cdot 10^{-3}$	1.85	6.90	26.8	2.76	7.91	35.0	2.07	4.66	44.4
$2 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	2.76	9.44	29.3	2.07	5.17	40.1
$4 \cdot 10^{-2}$	1.82	8.09	22.6	2.60	8.98	29.1	2.03	5.30	38.2

*Анализ влияния анионного ПАВ.* Данные, приведенные в таблице 3 свидетельствуют, что увеличение концентрации индивидуальных мицелл ДСН и увеличение содержания анионного ПАВ в смешанных мицеллах ДСН – Бридж-35, ДСН – Тритон Х-100 приводит к незначительному уменьшению константы скорости реакции  $k_f$ . Это может быть объяснено увеличением плотности отрицательного заряда на поверхности смешанных мицелл, происходящим при росте концентрации ДСН, что приводит к отталкиванию гидроксильных ионов от поверхности.

### Литература

1. Khan M. N. *Micellar catalysis*. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 482 p.
2. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81. – P. 4540–4542.
3. Samiey B., Toosi A.R. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 30, No. 9. – P. 2051–2056.
4. Samiey B., Dargahi M.R. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* – 2010. – 101. – P. 25–39.
5. Samiey B., Alizadeh K., Moghaddasi M. A., Mousavi M. F., Alizadeh N. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 25, No. 5. – P.726–736.
6. Chen D T. Y., Laidler K. J. // *Can. J. Chem.* – 1959. – Vol. 37, No. 3. – P.599-642.
7. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* – 2011. – Vol. 115, No. 22. – P. 5560–5567.
8. Mao Sh., Chen Zh., Fan D., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* – 2012. –Vol. 116, No. 2. – P. 158–165.
9. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // *Успехи химии*. – 1973. – Т. 52, Вып. 10. – С. 1729–1756.
10. Reichardt Chr., Welton T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. – Weinheim: WILEY-VCH, 2011. – 692 p.

### References

1. Khan M. N. *Micellar catalysis*. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 482 p.
2. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81. – P. 4540–4542.
3. Samiey B., Toosi A.R. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 30, No. 9. – P. 2051–2056.
4. Samiey B., Dargahi M.R. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* – 2010. – 101. – P. 25–39.
5. Samiey B., Alizadeh K., Moghaddasi M. A., Mousavi M. F., Alizadeh N. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 25, No. 5. – P.726–736.
6. Chen D T. Y., Laidler K. J. // *Can. J. Chem.* – 1959. – Vol. 37, No. 3. – P.599-642.
7. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* – 2011. – Vol. 115, No. 22. – P. 5560–5567.
8. Mao Sh., Chen Zh., Fan D., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* –2012. –Vol. 116, No. 2. – P. 158–165.
9. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskiy A. K. // *Uspehi himii*. – 1973. – Vol. 52, No. 10. – P. 1729-1756. [in Russian]
10. Reichardt Chr., Welton T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. – Weinheim: WILEY-VCH, 2011. – 692 p.

*Поступила в редакцию 09 октября 2013 г.*

К. В. Рощина, С. В. Ельцов. Мицелярні ефекти у кінетиці реакції взаємодії фенолфталеїну з гідроксид іоном. (1) Вплив неіонних та аніонних ПАВ.

Були визначені константи швидкості взаємодії фенолфталеїну (ФФ) з гідроксид іоном у системах, які містили: етанол – Бридж-35 (неіонна ПАВ), етанол – ДСН (додецилсульфат натрію, аніонна ПАВ), Бридж-35 – ДСН, Бридж-35, Тритон Х-100 (неіонна ПАВ), Тритон Х-100 – Бридж-35, Тритон Х-100 – ДСН. Було встановлено, що при збільшенні концентрації мицел неіонних ПАВ константа швидкості реакції зменшується. Збільшення концентрації індивідуальних мицел ДСН та збільшення вмісту аніонної ПАВ у змішаних мицелах ДСН – Бридж-35, ДСН – Тритон Х-100 призводить до незначного зменшення константи швидкості реакції. Отримані данні можуть бути пояснені зниженням ефективної концентрації барвника у мицелах

неіонних ПАР, а також відштовхуванням гідроксильних іонів від зарядженої поверхні міцел, які містять аніонну ПАР ДСН.

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

K. V. Roshchina, S. V. Eltsov. Micellar effects in the kinetics of reaction between phenolphthalein and hydroxide ion. (1) The effect of nonionic and anionic surfactants.

The rate constant of phenolphthalein and hydroxide ion reaction were obtained in the systems: ethanol – Brij-35 (nonionic surfactant), ethanol – SDS (sodium dodecyl sulfate, anionic surfactant), Brij-35 – SDS, Brij-35, Triton X-100 (nonionic surfactant), Triton X-100 – Brij-35, Triton X-100 – SDS. It was found that the increase of nonionic surfactant concentration leads to the decrease of the rate constant. The increase of pure SDS micelles concentration and fraction of SDS in mixed SDS – Brij-35, SDS – Triton X-100 micelles leads to the slight decrease of the rate constant. Such dependencies can be explained by the decrease of the effective concentration of the dye in the nonionic surfactant micelles and hydroxyl ions repulsion from charged surface of anionic surfactant micelles.

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

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

**Таблица 3.** Значения констант скорости реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ДСН при 35 °С

$c_{\text{ДСН}}$ , моль/л	Первая серия, $\varphi(\text{этанол}) \approx 1.2\%$			Вторая серия, $c_{\text{Бридж-35}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л			Третья серия, $c_{\text{Тригон X-100}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л		
	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K$	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K$	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K$
0	2.25	6.50	34.6	2.84	6.88	41.2	2.11	5.33	39.6
$1 \cdot 10^{-5}$	2.21	7.65	28.8	–	–	–	2.11	5.38	39.2
$2 \cdot 10^{-5}$	2.09	9.40	22.2	–	–	–	2.09	4.29	48.8
$4 \cdot 10^{-5}$	1.95	7.95	24.5	–	–	–	2.13	4.45	47.9
$6 \cdot 10^{-5}$	1.96	7.43	26.4	–	–	–	2.07	5.47	37.8
$8 \cdot 10^{-5}$	1.92	8.71	22.0	–	–	–	2.10	5.13	40.9
$1 \cdot 10^{-4}$	1.96	8.41	23.2	2.81	5.77	45.9	2.08	4.92	42.0
$2 \cdot 10^{-4}$	1.91	9.20	20.8	2.81	5.44	50.4	2.10	4.76	39.9
$4 \cdot 10^{-4}$	1.86	8.90	20.9	2.80	6.10	40.9	2.08	5.50	37.7
$6 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	2.80	5.60	47.3	–	–	–
$8 \cdot 10^{-4}$	–	–	–	–	–	–	2.08	5.49	37.8
$1 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	2.79	5.82	42.8	–	–	–
$2 \cdot 10^{-3}$	1.84	8.52	21.6	2.81	5.51	46.4	–	–	–
$4 \cdot 10^{-3}$	1.83	7.37	24.8	2.80	8.21	32.9	2.06	4.89	42.1
$8 \cdot 10^{-3}$	1.85	6.90	26.8	2.76	7.91	35.0	2.07	4.66	44.4
$2 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	2.76	9.44	29.3	2.07	5.17	40.1
$4 \cdot 10^{-2}$	1.82	8.09	22.6	2.60	8.98	29.1	2.03	5.30	38.2

УДК 544.4+541.182

## МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛФТАЛЕИНА С ГИДРОКСИД ИОНОМ. (2) ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО И ЦВИТЕРИОННОГО ПАВ

А. Н. Лагута, С. В. Ельцов

Определены константы скорости взаимодействия фенолфталеина (ФФ) с гидроксид ионом в системах содержащих: этанол – ЦТАБ (цетилтриметиламмоний бромид, катионное ПАВ), этанол – ДМДАПС (3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат, цвиттерионное ПАВ), Бридж-35 – ЦТАБ, Бридж-35 – ДМДАПС, Тритон X-100 – ЦТАБ, Тритон X-100 – ДМДАПС при различных концентрациях ЦТАБ и ДМДАПС. Установлено, что эффекты от добавок ЦТАБ и ДМДАПС на скорость реакции во многом аналогичны. Увеличение концентрации ПАВ в растворе резко уменьшает константу скорости реакции обесцвечивания в предмицеллярной области добавляемого ПАВ, а после достижения ККМ она принимает практически постоянное значение. Также установлено, что при концентрациях ЦТАБ и ДМДАПС, близких к ККМ, исходная интенсивность поглощения рабочих растворов значительно меньше, чем без этих ПАВ. Этот факт объяснен не протеканием реакции обесцвечивания, а быстрым таутомерным переходом красителя из хиноидной формы в лактонную.

**Ключевые слова:** поверхностно-активное вещество, мицелла, фенофталеин, реакция обесцвечивания, константа скорости.

### Введение

Данная работа является продолжением работы [1] по исследованию влияния ПАВ на кинетику реакции взаимодействия красителя ФФ с гидроксид-ионом.

Для изучаемой реакции имеются литературные данные по константам скорости взаимодействия ФФ с гидроксид-ионом в воде [2,3] и обращенных микроэмульсиях на основе АОТ [4,5], в то время как для мицеллярных растворов ПАВ такие данные отсутствуют.

Фенолфталеин существует в растворе в виде двухзарядного аниона. Известно, что для бромфенолового синего и фенолового красного, также образующих отрицательно заряженные ионы, наблюдается практически полное торможение реакции обесцвечивания при добавлении 0.01 моль/л ЦТАБ [6]. Поэтому исследование кинетики ФФ в мицеллярных растворах ЦТАБ представляет определенный интерес. Также актуальным является исследование влияния цвиттерионного ПАВ ДМДАПС, поскольку для мицеллярных систем этого типа кинетические данные практически отсутствуют.

### Экспериментальная часть

*Реагенты.* В работе был использован краситель фенолфталеин из коллекции кафедры физической химии Харьковского Национального Университета имени В. Н. Каразина. Использовались ПАВ (Бридж-35, Тритон X-100, ЦТАБ и ДМДАПС) производства "Sigma" и "Merck" (98-99% чистого вещества).

Исходные растворы ПАВ и ФФ готовили весовым методом. Взятые навески ПАВ растворялись доведением бидистиллированной водой до метки в мерных колбах. Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот.

Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) использованных в работе ПАВ в воде при 25 °С составляют (моль/л): ЦТАБ –  $9.2 \cdot 10^{-4}$ , ДМДАПС –  $4 \cdot 10^{-3}$ , Бридж-35 –  $6.2 \cdot 10^{-5}$  и Тритон X-100 –  $2.3 \cdot 10^{-4}$ .

Раствор гидроксида натрия готовили так же, как и в работе [1].

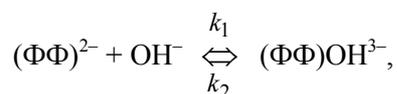
*Определение констант скорости.* Так как ФФ не растворим в воде, то для приготовления его рабочих растворов использовали исходные растворы в спирте (96 %), а также в мицеллярных растворах Бридж-35 и Тритон X-100. Вследствие этого в рабочих растворах содержание спирта составляло  $\approx 1.2\%$  по объему, а концентрация Бридж-35 и Тритон X-100 –  $2.8 \cdot 10^{-4}$  и  $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, соответственно, что превышает величины ККМ данных ПАВ. Концентрация

щелочи во всех растворах составляла 0.041 моль/л, что соответствует концентрационному значению рН 12.6. В рабочих растворах, приготовленных из мицеллярных растворов Бридж-35 и Тритон Х-100, концентрация ФФ составляла  $\approx 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л, в растворах, приготовленных из исходного этанольного раствора, –  $1.8 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Определение констант скорости реакции было проведено при различных добавках цетилтриметиламмоний бромид и 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната. Концентрация этих ПАВ в рабочих растворах варьировалась от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. При этом в рабочих растворах, приготовленных из мицеллярных растворов ФФ, присутствие мицелл неионогенных ПАВ, приводило к образованию смешанных мицелл. В рабочих растворах, приготовленных из спиртового раствора ФФ, при концентрации ПАВ выше ККМ образовывались индивидуальные мицеллы.

Для измерения светопоглощения при кинетических исследованиях использовался фотоколориметр КФК–2МП с термостатируемой кюветой. Поддерживалась постоянная температура  $35 \pm 0.1$  °С. При измерениях использовалась кювета с толщиной поглощающего слоя 1 см. Измерение светопоглощения при кинетическом исследовании проведено на длине волны 540 нм. Спектры поглощения растворов сняты на спектрофотометре Hitachi U-2000.

Фенолфталеин, в отличие от ряда других красителей (кристаллического фиолетового, малахитового зеленого, бромфенолового синего и др.), взаимодействует с гидроксид ионом обратимо [2, 3]. Кратко реакция обратимого взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом может быть представлена в виде:



где  $k_1$  – константа скорости прямой реакции,  $k_2$  – константа скорости обратной реакции.

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 [7]. В ходе протекания реакции интенсивность окраски раствора уменьшается, поэтому она относится к реакциям щелочного обесцвечивания.

В воде реакция обесцвечивания фенолфталеина протекает как реакция нуклеофильного присоединения гидроксид иона к карбокатиону, а её порядок по каждому реагенту равен единице [2, 3]. Скорость обесцвечивания ФФ описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{d[(\text{ФФ})^{2-}]}{dt} = k_1[(\text{ФФ})^{2-}][\text{OH}^-] - k_2[(\text{ФФ})\text{OH}^{3-}] \quad (1)$$

решение которого дает [3]

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - (k_1' + k_2)t, \quad (2)$$

где  $A_\infty$  – оптическое поглощение равновесного раствора,  $A_0$  – начальное оптическое поглощение раствора, когда весь фенолфталеин находится в розовой форме,  $A_t$  – оптическое поглощение в момент времени  $t$ ,  $k_1'$  – константа скорости реакции псевдопервого порядка, равная  $k_1[\text{OH}^-]$ .  $A_\infty$  и  $A_0$  являются постоянными для данного опыта.

Если обозначить сумму  $(k_1' + k_2)$  как  $k_c$ , то уравнение (2) можно записать в виде

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_c t. \quad (3)$$

В соответствии с уравнением (3), построение графика зависимости величины  $\ln(A_t - A_\infty)$  от времени дает возможность определить значения  $k_c$  и  $A_0$ .

Для расчета каждой из констант скорости  $k_1$  и  $k_2$  необходимо использовать константу равновесия, которая определяется выражением

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

где в скобках записаны равновесные концентрации ионов.

Величина  $K$ , с одной стороны, равна отношению  $k_1/k_2$ , а с другой – может быть рассчитана, исходя из экспериментальных данных по светопоглощению [3]

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

Затем значения  $k_1$  и  $k_2$  могут быть рассчитаны по уравнениям

$$k_1 = \frac{k_c}{[\text{OH}^-] + 1/K}; \quad (6)$$

$$k_2 = k_c - k_1[\text{OH}^-]. \quad (7)$$

Установлено, что экспериментальные данные по обесцвечиванию ФФ подчиняются уравнению (3) как в водных растворах [2, 3], так и в обращенных микроэмульсиях на основе АОТ [4]. Это позволяет предположить, что механизм и порядок реакции обесцвечивания ФФ не изменятся при переходе от водных и водно-органических растворов к мицеллярным системам.

При измерении зависимости оптического поглощения рабочих растворов во времени было установлено, что во всех исследованных системах 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. Угловым коэффициентом полученных линейных зависимостей в координатах  $\ln(A_t - A_\infty) - t$  был использован для нахождения суммы констант скоростей  $k_c$ . Константа равновесия реакции была рассчитана по уравнению (5), а константы скорости прямой и обратной реакции – по уравнениям (6) и (7).

Относительная погрешность определения констант скорости и равновесия реакции находится в пределах 5%.

### Результаты и их обсуждение

*Результаты определения констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом.*

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в водно-этанольных растворах с различным содержанием ЦТАБ и ДМДАПС при  $t = 35^\circ\text{C}$  представлены в таблице 1. Также в таблицах приведены значения оптического поглощения равновесного раствора ( $A_\infty$ ), начального оптического поглощения раствора, когда весь фенолфталеин находится в розовой форме ( $A_0$ ), константы равновесия ( $K$ ), константы скорости обратной реакции ( $k_2$ ).

Полученное нами значение константы скорости обесцвечивания фенолфталеина в водно-этанольной смеси в отсутствие ПАВ находится в удовлетворительном согласии с данными, приведенными в работе [3], где при температуре  $34.6^\circ\text{C}$  и концентрации NaOH в растворе 0.01 моль/л получено значение константы скорости  $k_1$ , равное 0.0917 л/(моль·с).

Результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом в смесях ЦТАБ – Бридж-35 и ЦТАБ – Тритон X-100, ДМДАПС – Бридж-35 и ДМДАПС – Тритон X-100 при  $t = 35^\circ\text{C}$  представлены в таблицах 2 и 3.

Приведенные в таблицах 1-3 константы скорости реакции обесцвечивания ФФ являются эффективными константами скорости реакции, поскольку получены в виде отношения скорости процесса к общей концентрации красителя [8, 9]. Такие константы скорости в общем случае зависят от степени связывания красителя с мицеллами, типа ПАВ и знака заряда мицеллярной поверхности, а также концентрации ПАВ в растворе [8, 9].

Как видно из таблиц 1 и 2, индивидуальный ЦТАБ и смешанные мицеллы ЦТАБ – Бридж-35, ЦТАБ – Тритон X-100 резко уменьшают константу скорости в предмицеллярной области содержания ЦТАБ, а после достижения ККМ она принимает постоянное значение, практически не зависящее от дальнейшего добавления ПАВ. Аналогично изменяется и константа равновесия реакции, в то время как величина константы скорости  $k_2$  меняется незначительно.

**Таблица 1.** Значения констант скорости и равновесия реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в водно-этанольных растворах с различной концентрацией ЦТАБ и ДМДАПС при 35 °С.

ЦТАБ					
$c_{\text{ЦТАБ}},$ моль/л	$A_{\infty}$	$A_0$	$K,$ л/моль	$k_1 \cdot 10^2,$ л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4,$ с <sup>-1</sup>
0	0.28	0.69	34.7	2.25	6.50
$1 \cdot 10^{-5}$	0.29	0.62	27.6	2.28	8.24
$2 \cdot 10^{-5}$	0.28	0.64	31.1	2.27	7.30
$4 \cdot 10^{-5}$	0.26	0.50	23.3	2.23	9.59
$6 \cdot 10^{-5}$	0.27	0.62	30.9	2.24	7.25
$8 \cdot 10^{-5}$	0.27	0.55	25.0	2.17	8.68
$1 \cdot 10^{-4}$	0.25	0.51	26.0	2.10	8.08
$2 \cdot 10^{-4}$	0.19	0.30	13.7	1.60	10.17
$4 \cdot 10^{-4}$	0.15	0.24	15.4	1.38	9.00
$6 \cdot 10^{-4}$	0.14	0.24	17.3	1.36	7.87
$8 \cdot 10^{-4}$	0.14	0.24	18.0	1.29	7.13
$4 \cdot 10^{-3}$	0.16	0.26	14.7	1.32	8.97
$8 \cdot 10^{-3}$	0.17	0.29	16.6	1.42	8.51
ДМДАПС					
$c_{\text{ДМДАПС}},$ моль/л	$A_{\infty}$	$A_0$	$K,$ л/моль	$k_1 \cdot 10^2,$ л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4,$ с <sup>-1</sup>
0	0.28	0.69	34.7	2.25	6.60
$1 \cdot 10^{-4}$	0.30	0.68	31.5	2.57	8.13
$2 \cdot 10^{-4}$	0.31	0.72	32.6	2.50	7.68
$4 \cdot 10^{-4}$	0.31	0.72	32.6	2.50	7.68
$2 \cdot 10^{-3}$	0.31	0.68	28.9	2.33	8.06
$4 \cdot 10^{-3}$	0.28	0.43	14.0	1.13	8.06
$6 \cdot 10^{-3}$	0.25	0.29	4.6	0.36	7.69

**Таблица 2.** Значения констант скорости и равновесия реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ЦТАБ в составе смешанных мицелл при 35 °С.

$c_{\text{ЦТАБ}},$ моль/л	Система ЦТАБ – Бридж-35 $c_{\text{Бридж-35}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л					Система ЦТАБ – Тритон X-100 $c_{\text{Тритон X-100}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л				
	$A_{\infty}$	$A_0$	$K,$ л/моль	$k_1 \cdot 10^2,$ л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4,$ с <sup>-1</sup>	$A_{\infty}$	$A_0$	$K,$ л/моль	$k_1 \cdot 10^2,$ л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4,$ с <sup>-1</sup>
0	0.39	1.05	41.2	2.84	6.88	0.35	0.92	39.7	2.11	5.33
$1 \cdot 10^{-5}$	0.37	1.00	40.9	2.57	6.27	0.35	0.9	38.6	2.02	5.26
$2 \cdot 10^{-5}$	0.35	1.04	46.8	2.55	5.45	0.32	0.81	37.1	1.91	5.15
$4 \cdot 10^{-5}$	0.35	1.01	45.1	2.53	5.60	0.34	0.84	35.3	1.88	5.34
$6 \cdot 10^{-5}$	0.37	0.92	36.5	2.28	6.25	0.32	0.76	33.4	1.76	5.27
$8 \cdot 10^{-5}$	0.35	0.89	37.7	2.16	5.71	0.37	0.84	31.0	1.68	5.41
$1 \cdot 10^{-4}$	0.35	0.78	30.6	1.93	6.30	0.31	0.58	20.6	1.25	6.07
$2 \cdot 10^{-4}$	0.26	0.38	10.7	0.59	5.53	0.29	0.42	11.1	0.46	4.14
$4 \cdot 10^{-4}$	0.24	0.31	7.0	0.48	6.82	0.21	0.30	10.1	0.41	4.08
$6 \cdot 10^{-4}$	0.21	0.30	10.1	0.61	6.01	0.22	0.33	12.5	0.51	4.10
$8 \cdot 10^{-4}$	0.21	0.32	12.6	0.97	7.73	0.17	0.29	15.8	0.53	3.34
$4 \cdot 10^{-3}$	0.19	0.33	17.0	0.97	5.72	0.17	0.28	15.9	0.59	3.70
$8 \cdot 10^{-3}$	0.20	0.32	14.1	0.85	6.02	0.18	0.28	12.6	0.50	3.97
$1.6 \cdot 10^{-2}$	–	–	–	–	–	0.19	0.28	11.7	0.48	4.11

Интересным является тот факт, что при увеличении концентрации ЦТАБ в растворе начальное значение оптического поглощения постепенно уменьшается, причем в предмицеллярной области при  $c(\text{ЦТАБ}) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л происходит наиболее резкое его изменение, после чего при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ величина  $A_0$  практически не изменяется.

Из данных таблиц 1, 3 следует, что во всех системах, содержащих цвиттерионное ПАВ, при возрастании концентрации ДМДАПС наблюдается уменьшение константы скорости  $k_1$  и кон-

станты равновесия реакции, причём наибольшее изменение происходит в области ККМ. Также в этой области концентраций ДМДАПС исходная интенсивность светопоглощения рабочих растворов уменьшается примерно в 1.5 раза.

Установленные факты изменения исходной интенсивности светопоглощения рабочих растворов позволяют предположить, что при достижении некоторой концентрации ПАВ в этих системах происходит таутомерное превращение фенолфталеина, связанное с равновесным образованием бесцветного лактона.

**Таблица 3.** Значения констант скорости и равновесия реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом в растворах с различной концентрацией ДМДАПС в составе смешанных мицелл при 35 °С.

$c_{\text{ДМДАПС}}$ , моль/л	Система ДМДАПС – Бридж-35, $c_{\text{Бридж-35}} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л					Система ДМДАПС – Тритон X-100, $c_{\text{Тритон X-100}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л				
	$A_{\infty}$	$A_0$	$K$ , л/моль	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$A_{\infty}$	$A_0$	$K$ , л/моль	$k_1 \cdot 10^2$ , л/(моль·с)	$k_2 \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>
0	0.39	1.05	41.2	2.84	6.88	0.35	0.92	39.6	2.11	5.33
$4 \cdot 10^{-5}$	0.38	1.07	44.5	2.79	6.27	–	–	–	–	–
$1 \cdot 10^{-4}$	0.38	1.01	40.2	2.82	7.02	0.30	0.75	37.1	2.17	5.86
$2 \cdot 10^{-4}$	0.38	1.02	40.6	2.72	6.70	0.28	0.75	40.6	2.14	5.26
$4 \cdot 10^{-4}$	0.42	1.09	39.2	2.75	7.01	0.30	0.77	38.2	2.11	6.40
$6 \cdot 10^{-4}$	0.44	1.10	36.9	2.68	7.25	0.33	0.80	34.4	2.12	6.16
$8 \cdot 10^{-4}$	0.44	1.04	32.7	2.71	8.29	0.27	0.69	36.9	1.99	5.41
$1 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	–	–	0.33	0.75	30.2	1.89	9.33
$2 \cdot 10^{-3}$	0.42	0.95	30.6	2.44	7.98	0.34	0.72	26.3	1.51	8.29
$4 \cdot 10^{-3}$	0.39	0.68	18.4	1.42	7.70	0.33	0.49	12.1	0.87	7.19
$6 \cdot 10^{-3}$	0.35	0.43	5.7	0.40	7.08	0.26	0.33	6.58	0.38	5.81

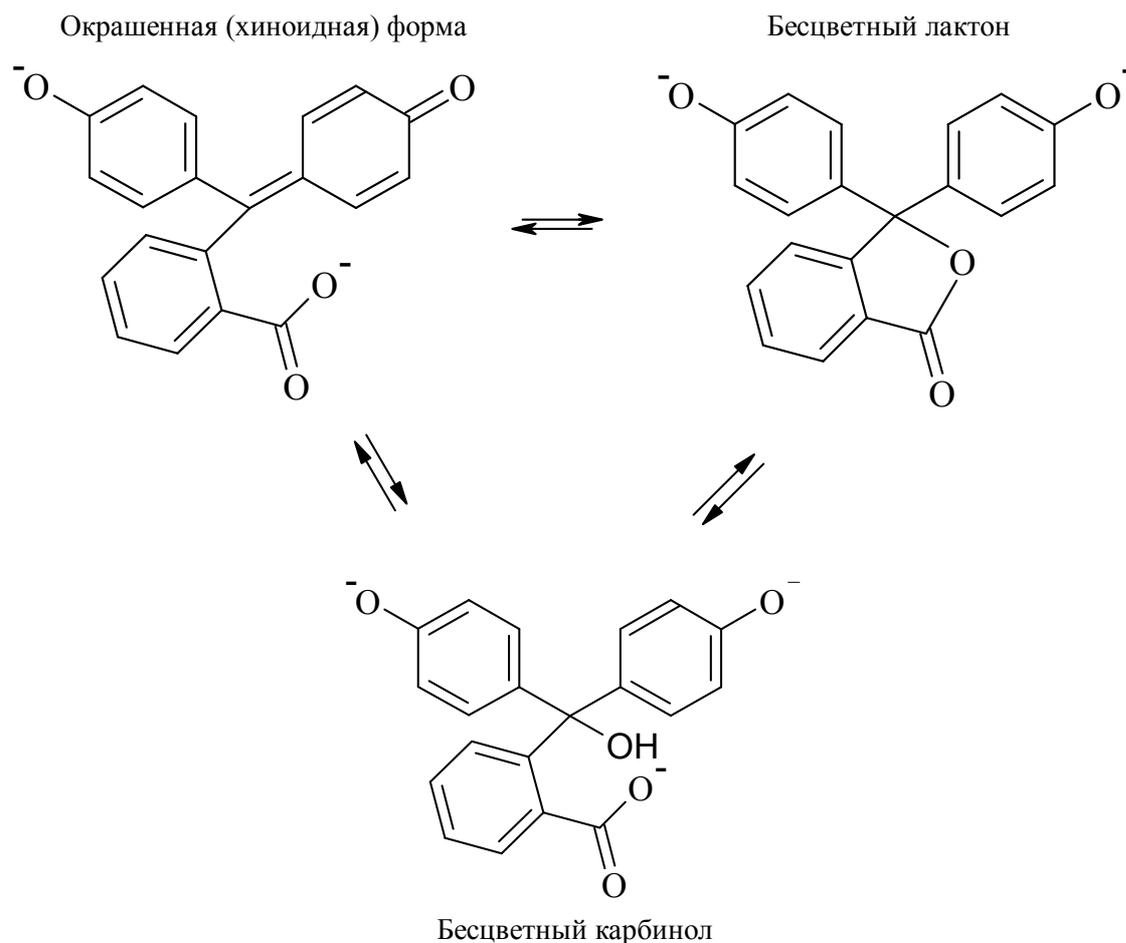
*Спектры поглощения ФФ при различных концентрациях ЦТАБ в составе смешанных мицелл Бридж-35 – ЦТАБ.*

Таутомерное превращение, связанное с равновесным образованием бесцветного лактона, происходящее в соответствии со схемой 1, было исследовано в работе [10].

Было рассчитано, что в мицеллярных растворах ЦТАБ с концентрацией ПАВ 0.01 моль/л доли таутомеров окрашенной формы ФФ и бесцветного лактона равны 0.125 и 0.875, соответственно, а в водном растворе в присутствии 7.8 % этанола по массе: 0.451 и 0.549, соответственно [10]. Эти данные получены из предположения, что значение  $\epsilon_{\text{max}}$  окрашенной формы ФФ должно быть равным величине  $\epsilon_{\text{max}}$  фенолового красного –  $66.1 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , так как этот краситель в отличие от ФФ не образует соответствующий бесцветный лактон. Исследование, описанное в работе [10], было проведено при значениях pH растворов, лежащих в интервале 8.62–12.0; было установлено, что при таких значениях pH в присутствии ЦТАБ ( $c_{\text{ЦТАБ}} \leq 0.01$  моль/л) образование карбинольной формы ФФ не характерно. В отличие от результатов, полученных Богдановой Л.Н., при использованном нами значении pH реакция обесцвечивания ФФ хоть и медленно, но всё же протекает.

Для проверки предположения об образовании лактона были сняты спектры поглощения рабочих растворов, содержащих ФФ, NaOH, Бридж-35 и ЦТАБ или ДМДАПС, сразу после приготовления, через 10 минут и после достижения равновесия, рисунок 1.

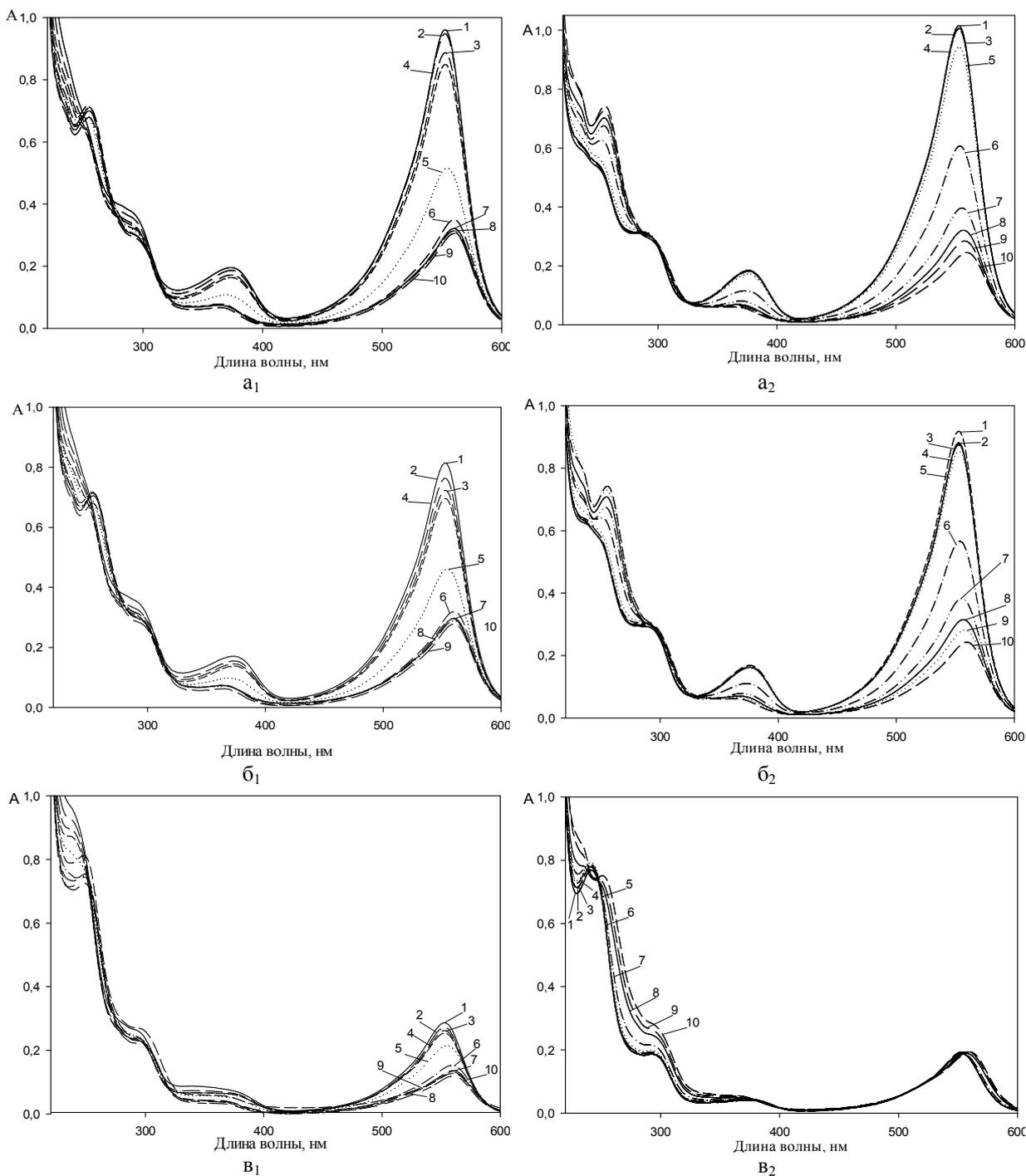
Спектры поглощения ФФ в присутствии различных концентраций ЦТАБ и ДМДАПС носят типичный для подобных систем характер. Как следует из рисунка 1а<sub>1</sub>, при достижении концентрации ЦТАБ значения  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л наблюдается смещение максимума поглощения ФФ в красную область с 553 нм до 560, что согласуется со значениями, полученными в работе [10]; для систем содержащих различные добавки ДМДАПС наблюдается такое же смещение максимума поглощения ФФ, но это происходит более плавно. Параллельно с этим наблюдается снижение максимального значения оптического поглощения в видимой области ( $\lambda = 553$  нм) при увеличении содержания ЦТАБ и ДМДАПС, а также увеличение максимального значения оптического поглощения в УФ-области ( $\lambda \approx 250$  нм).



**Схема 1.** Равновесные формы фенолфталеина, существующие в щелочной среде.

Сравнение спектров поглощения, приведенных на рисунке 1, показывает, что в области 553–560 нм изменение интенсивности светопоглощения, происходящее за 10 минут, не соизмеримо с изменением начальной интенсивности светопоглощения рабочего раствора, которое происходит при увеличении концентрации ПАВ. Таким образом, снижение начальной интенсивности светопоглощения окрашенной формы обусловлено не протеканием реакции обесцвечивания, а быстрым таутомерным переходом, поскольку увеличение концентрации карбинола (продукта реакции обесцвечивания) приводит к возрастанию поглощения в области 250 нм, что хорошо заметно на рисунке 1 (спектры  $v_1$  и  $v_2$ ).

При анализе данных, приведенных на рисунке 1 (спектры  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $v_1$ ), можно отметить, что при  $c_{\text{ЦТАБ}}$  до  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л максимальное значение оптического поглощения в видимой области уменьшается с увеличением содержания катионного ПАВ. При содержании ЦТАБ в области ККМ и выше значение поглощения растворов в области 553–560 нм практически одинаково. Это соответствует достижению постоянства отношения концентраций окрашенной формы и лактона. Из формы спектров поглощения, приведенных на рисунке 1 ( $a_2$ ,  $b_2$ ,  $v_2$ ), следует, что при увеличении содержания ДМДАПС происходит плавное уменьшение максимального значения оптического поглощения в видимой области, следовательно, с увеличением содержания ДМДАПС, отношение концентраций окрашенной формы и лактона постоянно изменяется в сторону увеличения содержания лактона. Следуя такому же допущению о величине коэффициента поглощения окрашенной формы ФФ, как и в работе [10], нами были рассчитаны доли таутомеров ФФ для смешанных мицелл Бридж-35 – ЦТАБ и Бридж-35 – ДМДАПС с различным содержанием катионного и цвиттерийонного ПАВ (таблица 4). Для водно-этанольной смеси получено, что доли таутомеров ФФ – окрашенной формы и бесцветного лактона – равны 0.76 и 0.24, соответственно; при введении в данную систему  $c_{\text{ЦТАБ}} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л эти величины составляют – 0.25 и 0.75.



**Рисунок 1.** Спектры поглощения ФФ при различных концентрациях:

ЦТАБ (моль/л): (1)  $4 \cdot 10^{-5}$ , (2)  $6 \cdot 10^{-5}$ , (3)  $8 \cdot 10^{-5}$ , (4)  $1 \cdot 10^{-4}$ , (5)  $2 \cdot 10^{-4}$ , (6)  $4 \cdot 10^{-4}$ , (7)  $6 \cdot 10^{-4}$ , (8)  $8 \cdot 10^{-4}$ , (9)  $1 \cdot 10^{-3}$ , (10)  $2 \cdot 10^{-3}$ , в составе смешанных мицелл Бридж-35 – ЦТАБ: (а<sub>1</sub>) – сразу после приготовления, (б<sub>1</sub>) – через 10 минут после приготовления, (в<sub>1</sub>) – после достижения равновесия.

ДМДАПС (моль/л): (1)  $4 \cdot 10^{-5}$ , (2)  $2 \cdot 10^{-4}$ , (3)  $6 \cdot 10^{-4}$ , (4)  $1 \cdot 10^{-3}$ , (5)  $2 \cdot 10^{-3}$ , (6)  $4 \cdot 10^{-3}$ , (7)  $6 \cdot 10^{-3}$ , (8)  $8 \cdot 10^{-3}$ , (9)  $1 \cdot 10^{-2}$ , (10)  $2 \cdot 10^{-2}$ , в составе смешанных мицелл Бридж-35 – ДМДАПС: (а<sub>2</sub>) – сразу после приготовления, (б<sub>2</sub>) – через 10 минут после приготовления, (в<sub>2</sub>) – после достижения равновесия.

*Анализ влияния ПАВ на скорость реакции обесцвечивания ФФ.*

При добавлении ЦТАБ или ДМДАПС к растворам, содержащим мицеллы неионного ПАВ, происходит образование смешанных мицелл. При этом при малых добавках катионного ПАВ свойства мицелл будут близки к свойствам мицелл неионного ПАВ. При достижении концентрации ЦТАБ или ДМДАПС области ККМ и выше свойства мицелл будут ближе к свойствам

мицелл добавляемого ПАВ, и дальнейшее увеличение его концентрации мало меняет их свойства. Поэтому и наибольшее изменение скорости реакции наблюдается в области ККМ, когда мольная доля добавленного ПАВ начинает превышать 50%.

**Таблица 4.** Доли таутомеров ФФ для смешанных мицелл Бридж-35 – ЦТАБ или ДМДАПС с различным содержанием ЦТАБ или ДМДАПС

Бридж-35 – ЦТАБ			Бридж-35 – ДМДАПС		
с(ЦТАБ), моль/л	φ (окрашенная форма)	φ (бесцветный лактон)	с(ДМДАПС), моль/л	φ (окрашенная форма)	φ (бесцветный лактон)
$4 \cdot 10^{-5}$	0.48	0.52	$4 \cdot 10^{-5}$	0.52	0.48
$6 \cdot 10^{-5}$	0.48	0.52	$2 \cdot 10^{-4}$	0.51	0.49
$8 \cdot 10^{-5}$	0.45	0.55	$6 \cdot 10^{-4}$	0.51	0.49
$1 \cdot 10^{-4}$	0.43	0.57	$1 \cdot 10^{-3}$	0.51	0.49
$2 \cdot 10^{-4}$	0.26	0.74	$2 \cdot 10^{-3}$	0.48	0.52
$4 \cdot 10^{-4}$	0.16	0.84	$4 \cdot 10^{-3}$	0.31	0.69
$6 \cdot 10^{-4}$	0.16	0.84	$6 \cdot 10^{-3}$	0.20	0.80
$8 \cdot 10^{-4}$	0.16	0.84	$8 \cdot 10^{-3}$	0.16	0.84
$1 \cdot 10^{-3}$	0.15	0.85	$1 \cdot 10^{-2}$	0.14	0.86
$2 \cdot 10^{-3}$	0.18	0.82	$2 \cdot 10^{-2}$	0.12	0.88

Уменьшение константы скорости данной реакции при добавлении ЦТАБ может происходить за счет образования ассоциатов между положительно заряженными мономерами ПАВ и анионом красителя, которые находятся в мицеллах. В результате такого взаимодействия происходит перераспределение заряда в анионе ФФ со снижением положительного заряда на атоме углерода, который присоединяет группу –ОН. Поскольку при увеличении концентрации ДМДАПС и ЦТАБ наблюдается аналогичное влияние на скорость реакции, можно предположить, что краситель, находясь в мицеллах, взаимодействует преимущественно с положительно заряженной частью цвиттерионного ПАВ, также образуя ассоциаты.

### Литература

1. Рощина Е. В., Ельцов С.В. Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом. (1) Влияние неионогенных и анионных ПАВ. Вісник ХНУ. 2013. Хімія. Вип. 22 (45). №. 1085 С. 119-126
2. Barnes M. D., Lamer V. // J. Am. Chem. Soc. – 1942. – Vol. 64, No. 10. – P. 2312–2316.
3. Chen D T. Y., Laidler K. J. // Can. J. Chem. – 1959. – Vol. 37, No. 3. – P. 599-642.
4. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // J. Phys. Chem A. – 2011. – Vol. 115, No. 22. – P. 5560–5567.
5. Mao Sh., Chen Zh., Fan D., An X., Shen W. // J. Phys. Chem A. – 2012. – Vol. 116, No. 2. – P. 158–165.
6. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81, No. 17. – P. 4540-4548.
7. Sabnis R. W. Handbook of acid-base indicators. CRC Press, 2005. – 398 p.
8. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // Успехи химии. – 1973. – Т. 52, Вып. 10. – С. 1729–1756.
9. Khan M. N. Micellar catalysis. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 482 p.
10. Богданова Л. Н. Взаимодействие красителей с макроциклическими реагентами в водных растворах: дис...канд. хим. наук: 02.00.04 / Богданова Лариса Николаевна. – Харьков, 2011. – 206 с.

### Reference

1. Roshchina E.V. Micellyarny'e efekty v kinetike reakcii vzaimodeystviya phenolphthalein s gidroksid ionom. (1) Vliyanie neionogenny'h i anionny'h PAV / Roshchina E.V., Eltsov S.V. // Visn. Hark. nac. univ. 2013. № 1085. Ser. Him. Issue 22 (45). P. 119-126 [in Russian]
2. Barnes M. D., Lamer V. // J. Am. Chem. Soc. – 1942. – Vol. 64, No. 10. – P. 2312–2316.

3. Chen D T. Y., Laidler K. J. // *Can. J. Chem.* – 1959. – Vol. 37, No. 3. – P. 599-642.
4. Mao Sh., Chen Zh., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* – 2011. – Vol. 115, No. 22. – P. 5560–5567.
5. Mao Sh., Chen Zh., Fan D., An X., Shen W. // *J. Phys. Chem A.* – 2012. – Vol. 116, No. 2. – P. 158–165.
6. Duynstee E. F. G., Grunwald E. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81, No. 17. – P. 4540-4548.
7. Sabnis R. W. *Handbook of acid-base indicators.* CRC Press, 2005. – 398 p.
8. Berezin I. V., Martinek K., Yatsimirskiy A. K. // *Uspehi himii.* – 1973. – Vol. 52, No. 10. – P. 1729-1756. [in Russian]
9. Khan M. N. *Micellar catalysis.* – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 482 p.
10. Bogdanova L. N. *Vzaimodeystvie krasiteley s makrociklicheskimy reagentami v vodny'h rastvorah: dis...kand. him. nauk: 02.00.04 / Bogdanova Larisa Nikolaevna.* – Har'kov, 2011. – 206 s. [in Russian]

*Поступила в редакцию 09 октября 2013 г.*

A. M. Laguta, S. V. Eltsov. Micellar effects in the kinetics of reaction between phenolphthalein and hydroxide ion. (2) The effect of cationic and zwitterionic surfactants.

Визначено константи швидкості взаємодії фенолфталеїну (ФФ) з гідроксид іоном в системах, що містять: етанол – ЦТАБ (цетилтриметиламмоній бромід, катіонна ПАР), етанол – ДМДАПС (3-(диметилдодециламмоній)-пропансульфонат, цвіттеріонна ПАР), Брідж-35 – ЦТАБ, Брідж-35 – ДМДАПС, Трітон X-100 – ЦТАБ, Трітон X-100 – ДМДАПС при різних концентраціях ЦТАБ та ДМДАПС. Встановлено, що ефекти впливу підвищення концентрації ЦТАБ та ДМДАПС на швидкість реакції в цілому аналогічні. Збільшення концентрації ПАР у розчині різко зменшує константу швидкості реакції знебарвлення у передміцелярній області додаваної ПАР, а після досягнення ККМ вона приймає практично постійне значення. Також встановлено, що при концентраціях ЦТАБ та ДМДАПС, близьких до ККМ, вихідна інтенсивність світлопоглинання робочих розчинів значно менша, ніж без цих ПАР. Цей факт пояснений не перебігом реакції знебарвлення, а швидким таутомерним переходом барвника з хіноїдної форми в лактону.

**Ключові слова:** поверхнево-активна речовина, міцела, фенофталеїн, реакція знебарвлення, константа швидкості.

A. N. Laguta, S. V. Eltsov. Micellar effects in the kinetics of reaction between phenolphthalein and hydroxide ion. (2) The effect of cationic and zwitterionic surfactants.

The rate constants of the interaction of phenolphthalein (PP) with hydroxide ion in the systems containing: ethanol – CTAB (cetyltrimethylammonium bromide, cationic surfactant), ethanol – DMDAPS (3-(dimethyldodecylammonio)-propanesulfonate, zwitterionic surfactant), Brij-35 – CTAB, Brij-35 – DMDAPS, Triton X-100 – CTAB, Triton X-100 – DMDAPS are determined at different concentrations of surfactants. It has been found that the influence of the surfactants concentrations on the rate of reaction in general are the same. The increasing of surfactant concentration in solution near the critical micelle concentration leads to the abrupt decreasing of the rate constant of dye fading reaction, and after reaching the CMC it stays almost constant. It also has been found that near the CMC region of CTAB and DMDAPS the initial absorbance of solutions is less than without these surfactants. This fact has been explained by the fast tautomeric transformation of the dye from quinoid to lactone form and it is not connected with alkaline fading reaction.

**Key words:** surfactant, micelle, phenolphthalein, dye fading reaction, rate constant.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 544.354.5+544.163.2

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ [BMIM][TfO] В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

А. В. Рябчунова, Е. О. Гаврюкова, Е. В. Лукинова, О. Н. Калугин

Представлены результаты кондуктометрического исследования разбавленных растворов трифторметансульфоната (трифлата) 1-бутил-3-метил-имидазолия [BMIM][TfO] в пропиленкарбонате (ПК) в интервале температур 5 – 115 °С. По экспериментальным кондуктометрическим данным с помощью уравнения Ли-Уитона рассчитаны значения предельных молярных электрических проводимостей и параметров наибольшего сближения исследованной ионной жидкости.

Установлено, что изученный электролит в пропиленкарбонате характеризуется отсутствием ассоциации ионов. Динамический радиус сольватированных ионов уменьшается с ростом температуры.

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

### Введение

Ионные жидкости (ИЖ) – это низкотемпературные расплавы солей ( $t_{пл} < 100^\circ\text{C}$ ), состоящие преимущественно из объемного органического катиона и органического или неорганического, как правило, многоатомного аниона. ИЖ применяются в различных процессах и используются как “зеленые” растворители, в органическом синтезе, экстракции и процессах разделения, синтезе новых материалов, электрохимии и энергетике, газовой и жидкостной хроматографии, газовой абсорбции [1-2]. Такое разнообразие сфер применения ИЖ обусловлено уникальной комбинацией свойств, присущих им: низкое давление паров, негорючесть, широкий интервал жидкого состояния, высокая термическая стабильность, хорошая растворяющая способность, широкое электрохимическое окно. ИЖ представляют особый интерес как электролиты для источников тока (батареи, суперконденсаторы). Таким образом, актуальным является экспериментальное исследование транспортных свойств в смесях на основе ИЖ и неводных растворителей.

Наиболее известными являются ИЖ на основе катиона имидазолия. В частности, ИЖ состава RMIMX (R:  $\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ -,  $\text{C}_4\text{H}_9$ -; X:  $[\text{TFSI}]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) используются в химических источниках тока, электрокаталитических процессах, а также в процессах электроосаждения и очистки металлов [3]. Выбор ПК в качестве растворителя, обусловлен высокой электрохимической стабильностью его электролитных растворов, широким электрохимическим окном, наличием надежных данных по физико-химическим свойствам в широком интервале температур, а также высокой растворимостью в нем выбранных ионных жидкостей.

В настоящей работе кондуктометрическим методом исследованы растворы трифлата 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM][TfO]) в пропиленкарбонате в области концентраций ИЖ  $4.5 \cdot 10^{-4} - 8.0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> при 9 температурах в интервале 5 – 115 °С. Структура ионов, входящих в состав ИЖ, полученная по результатам квантово-химических расчетов с использованием программного пакета Gaussian'03W [4] на уровне B3LYP/6-31+G(d) представлена на рис. 1.

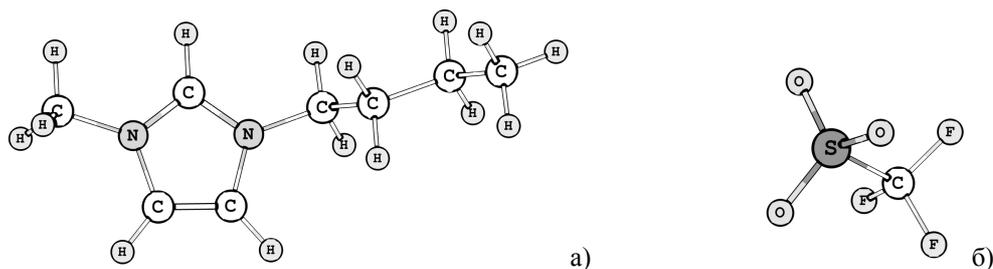


Рисунок 1. Структура катиона BMIM<sup>+</sup> (а) и аниона TfO<sup>-</sup> (б) по результатам квантово-химических расчетов.

### Экспериментальная часть

Для проведения кондуктометрического эксперимента использовали ИЖ компании MERCK, которую предварительно кипятили с активированным углем и сушили под вакуумом в ультразвуковой бане при температуре 45 °С [5]. Чистоту ионной жидкости контролировали методом <sup>1</sup>H ЯМР на отсутствие посторонних пиков, прежде всего, воды.

Пропиленкарбонат очищали перегонкой под вакуумом над прокаленными цеолитами (4 Å). Качество ПК контролировали по удельной ЭП ( $\kappa_{25} = 8.7 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [6]). Содержание воды в ПК и приготовленных растворах (массовая доля воды не превышает  $2.2 \cdot 10^{-4}$ ) определяли методом кулонометрического титрования по Фишеру.

Растворы для измерения ЭП готовили разбавлением по массе. Взятие навески и приготовление концентрированного раствора проводили в сухом боксе. Сопротивление растворов измеряли с помощью цифровых мостов переменного тока LCR 821 и P-5083 на частоте 1 кГц (с точностью 0.1%) в широком интервале температур. Температуру в ходе эксперимента поддерживали постоянной с помощью водных (5 – 55°C) и масляных (75 – 115°C) термостатов с точностью  $\pm 0.01 - 0.05^\circ\text{C}$ .

Кондуктометрические ячейки калибровали по водным растворам KCl по стандартной методике [7].

Экспериментальные данные молярной ЭП исследованных растворов представлены на рис. 2.

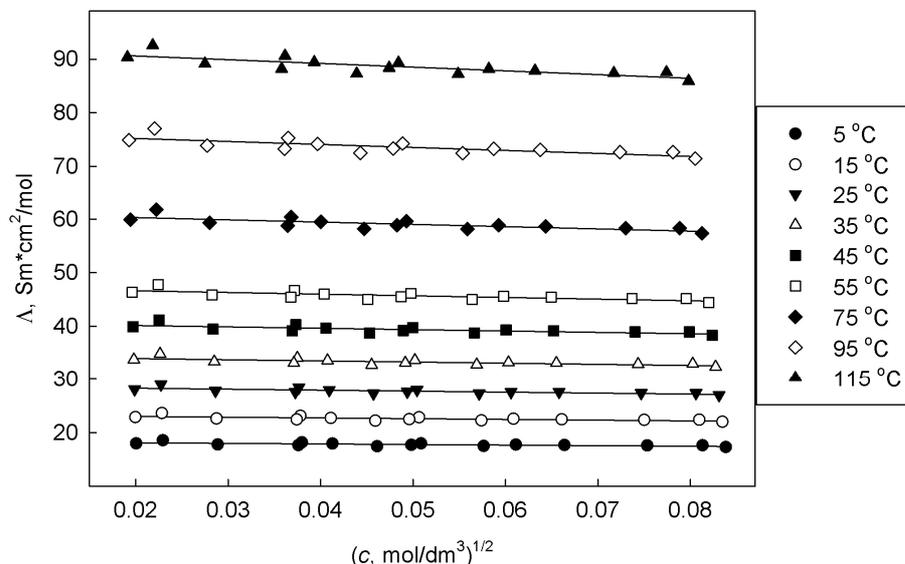


Рисунок 2. Концентрационная зависимость молярной ЭП растворов ВМІМТfО в ПК.

### Результаты и их обсуждение

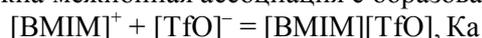
Обработку кондуктометрических данных проводили с использованием нелинейного метода наименьших квадратов путем минимизации суммы квадратов отклонений теоретически рассчитанных значений ЭП ( $\Lambda_j^{th}$ ) от экспериментальных ( $\Lambda_j^{exp}$ ) [8]:

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

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

В качестве теоретической зависимости молярной ЭП от концентрации использовали уравнение Ли-Уитона в модификации Пэтибриджа для симметричных электролитов [9, 10]. Для коэффициентов активности использовали второе приближение теории Дебая-Хюккеля. При обработке кондуктометрических данных использовали значения вязкости и диэлектрической проницаемости ПК, приведенные в работе [11].

Изначально обработку кондуктометрических данных проводили в предположении, что в исследованных растворах возможна межионная ассоциация с образованием ионной пары:



Однако результаты оптимизации с учетом ионной ассоциации показали нефизичность такого подхода, поскольку все оптимизированные значения константы ассоциации стремились к нулю. На основании этого результата был сделан вывод об отсутствии ассоциации [BMIM][TfO] в ПК во всем интервале температур. В связи с этим обработку кондуктометрических данных проводили в модели неассоциированного электролита, при этом вектор искомых параметров содержал две величины:  $\Lambda_0$  и  $R$ . Результаты определения значений  $\Lambda_0$ ,  $R$  представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Значения предельной молярной электропроводности  $\Lambda_0$  (См·см<sup>2</sup>/моль), параметра наибольшего сближения  $R$  (Å) и дисперсии аппроксимации  $\sigma_\Lambda$  (См·см<sup>2</sup>/моль), полученные в результате оптимизации кондуктометрических экспериментальных данных

t, °C	$\Lambda_0$	$R$	$\sigma_\Lambda$
5	18.5±0.1	23±13	0.2
15	23.5±0.2	22±13	0.3
25	28.9±0.2	18±10	0.3
35	34.7±0.2	18±11	0.4
45	41.0±0.3	18±11	0.5
55	47.6±0.3	16±10	0.6
75	61.5±0.4	12±9	0.7
95	76.6±0.5	8±7	0.9
115	92.2±0.5	5±6	1.0

Как видно из таблицы 1, значения  $\Lambda_0$  монотонно возрастают с увеличением температуры, а параметр наибольшего сближения ионов уменьшается.

В рамках гидродинамического описания динамики иона в бесконечно разбавленном растворе предельная молярная ЭП иона ( $\lambda_0^i$ ) может быть выражена через коэффициент трения иона  $\zeta_v$  [12]:

$$\lambda_0^i = |z|eF / \zeta_v, \quad (2)$$

где  $|z|e$  – заряд иона,  $F$  – число Фарадея.

Учитывая, что коэффициента трения можно выразить, используя закон Стокса, выражение для  $\lambda_0^i$  примет вид известного правила Вальдена-Писаржевского:

$$\lambda_0^i \eta = \frac{|z|eF}{yR_{St}^i}, \quad (3)$$

где  $\eta$  – вязкость растворителя,  $y = 4\pi$  в случае “скольжения” или  $y = 6\pi$  в случае “прилипания” иона при движении в вязкой среде растворителя,  $R_{St}^i$  – радиус Стокса иона, соответствующий размеру движущегося сольватированного иона в вязком диэлектрическом континууме.

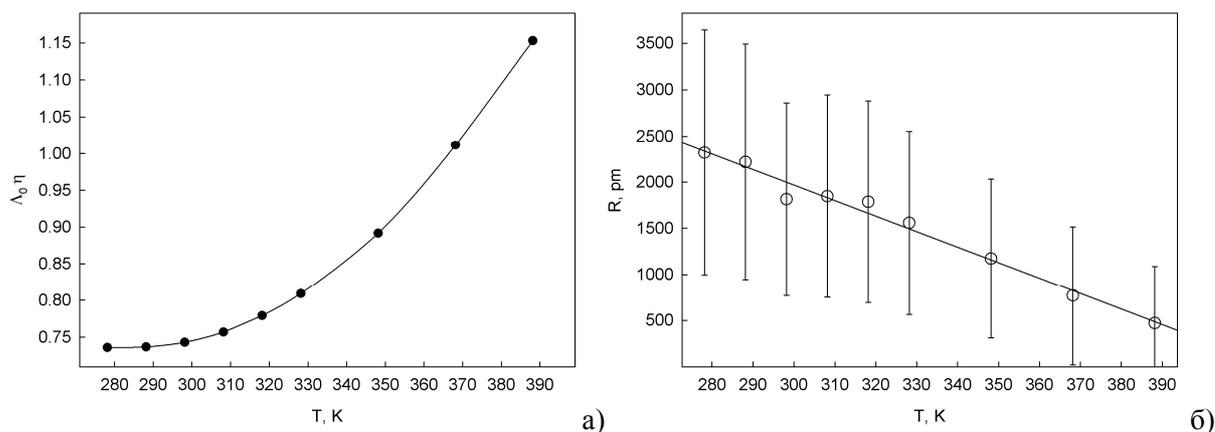
Для электролита уравнение (3) можно записать в следующем виде:

$$\Lambda_0 \eta = \frac{|z|eF}{yR_{St}^+} + \frac{|z|eF}{yR_{St}^-}, \quad (4)$$

где  $R_{St}^+$ ,  $R_{St}^-$  – радиус Стокса катиона и аниона соответственно.

Температурная зависимость произведения  $\Lambda_0 \eta$  (рис. 3 (а)) возрастает, что указывает на уменьшение стоксовских радиусов ионов, или другими словами на уменьшение размера их

динамических сольватных оболочек. Следует отметить, что этот результат согласуется с уменьшением параметра наибольшего сближения ионов с ростом температуры (рис. 3 (б)).



**Рисунок 3.** Температурная зависимость произведения  $\Lambda_0 \eta$  (а) и параметра наибольшего сближения ионов (б) для [BMIM][TfO] в пропиленкарбонате.

Таким образом, рост температуры существенно влияет на размер как статических, так и динамических сольватных оболочек ионов [BMIM]<sup>+</sup> и [TfO]<sup>-</sup> в ПК.

Как следует из ЯМР исследований [13,14], атомы водорода имидазольного кольца [BMIM]<sup>+</sup> склонны к образованию водородных связей с частицами, имеющими электроотрицательные атомы. По-видимому, молекулы ПК, ориентируясь дипольными моментами на относительно положительно заряженных атомах имидазольного кольца, склонны к образованию подобного рода водородных связей через атом кислорода карбонильной группы. Достаточно слабая энергетика данного рода взаимодействий приводит к существенному ослаблению ион-молекулярных взаимодействий с ростом температуры. С другой стороны, образование водородных связей катион – молекулы растворителя могут быть ответственными за отсутствие межмолекулярной ассоциации в растворах [BMIM][TfO] в ПК.

### 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. Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Дунаев С.Ф. Ионные жидкости в электрохимических процессах // *Рос. хим. ж.* -2004. - Т. XLVIII. - № 6. - С. 59-73.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
5. Jaroslav Klomfar, Monika Soucukova', Jaroslav Pa'tek. Temperature dependence measurements of the density at 0.1 MPa for 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with the

- trifluoromethanesulfonate and tetrafluoroborate anion // *J. Chem. Eng. Data.* - 2010. - Vol. 55. - P. 4054-4057.
6. 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.
  7. 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.
  8. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов // *Журн. общей химии.* - 1989. - Т. 59. - № 7. - С. 1628-1633.
  9. 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.
  10. 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.
  11. 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.
  12. Калугин О.Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе: от феноменологии до микроскопического описания // *Вестник Харьковского университета.* - 2002. - No 573. Сер. Хим. Вып. 9 (32). - С. 13-45.
  13. Bonhôte, P., A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // *Inorg. Chem.* - 1996. -Vol.35. No. 5. - P. 1168-1178.
  14. Hsu, W.-Y., C.-C. Tai, W.-L. Su, C.-H. Chang, S.-P. Wang and I. W. Sun A criterion for proper cosolvents used for ionic liquids: The Lewis acidic and basic dual nature of propylene carbonate // *Inorg. Chim. Acta* - 2008. - Vol. 361. No. 5. - P. 1281-1290.

#### Reference

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. Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Дунаев С.Ф. Ионные жидкости в электрохимических процессах // *Рос. хим. ж.* -2004. - Т. XLVIII. - No 6. - С. 59-73.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
5. Jaroslav Klomfar, Monika Soucvcikova', Jaroslav Pa'tek. Temperature dependence measurements of the density at 0.1 MPa for 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with the trifluoromethanesulfonate and tetrafluoroborate anion // *J. Chem. Eng. Data.* - 2010. - Vol. 55. - P. 4054-4057.
6. 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.
7. 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.

8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Калугин О.Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе: от феноменологии до микроскопического описания // Вестник Харьковского университета. - 2002. - No 573. Сер. Хим. Вып. 9 (32). - С. 13-45.
13. Bonhôte, P., A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // Inorg. Chem. - 1996. -Vol.35. No. 5. - P. 1168-1178.
14. Hsu, W.-Y., C.-C. Tai, W.-L. Su, C.-H. Chang, S.-P. Wang and I. W. Sun A criterion for proper cosolvents used for ionic liquids: The Lewis acidic and basic dual nature of propylene carbonate // Inorg. Chim. Acta - 2008.- Vol. 361. No. 5. - P. 1281-1290.

*Поступила в редакцию 24 октября 2013 г.*

А. В. Рябчунова, Е. О. Гаврюкова, О. В. Лукинова, О. М. Калугин. Електрична провідність та сольватація [BMIM][TfO] в пропіленкарбонаті.

Наведено результати кондуктометричного дослідження розведених розчинів 1-бутил-3-метилімідазолій трифлуорометансульфонату (трифлату) [BMIM][TfO] в пропіленкарбонаті в інтервалі температур 5 – 115 °С. За експериментальними кондуктометричними даними за допомогою рівняння Лі-Уїтона розраховані значення граничних молярних електричних провідностей та параметрів найбільшого зближення дослідженої іонної рідини. Динамічний радіус сольватованих іонів зменшується з ростом температури.

Встановлено, що досліджений електроліт в пропіленкарбонаті характеризується відсутністю асоціації іонів.

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

A. V. Riabchunova, Ie. O. Gavriukova, O. V. Lukinova, O. N. Kalugin. Electrical conductance and solvation of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethane sulfonate in propylene carbonate.

The results of conductometric investigation on 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (triflate) in propylene carbonate over the temperature range 5-115°C are presented. By using Lee-Wheaton equation the limiting molar conductivities and parameters of the closest approach for the investigated ionic liquid were determined from experimental conductivity data.

It was established that the studied electrolyte in propylene carbonate is characterized by the absence of the ionic association. Dynamical radii of solvated ions decrease when temperature increases.

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

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 541.8 + 532.13

## ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН – ЭТАНОЛ

А. П. Красноперова<sup>1</sup>, Г. Д. Юхно<sup>1</sup>, А. Н. Ляпунов<sup>2</sup>, Е. П. Безуглая<sup>2</sup>

Исследована зависимость плотности двухкомпонентной системы N-метилпирролидон (NMP) – этанол (EtOH) от состава и температуры. Установлено, что зависимость плотности от состава раствора носит нелинейный характер, что свидетельствует о неидеальности исследуемой системы. По экспериментальным данным о плотности рассчитаны псевдомольные объемы и избыточные псевдомольные объемы. ( $V_M^E$ ). Обсуждаются особенности межчастичных взаимодействий в смешанных растворителях NMP – EtOH, в частности, образование ассоциатов NMP : 2 EtOH.

**Ключевые слова:** плотность, двухкомпонентная система, N-метилпирролидон, этанол, избыточные псевдомольные объемы.

### Введение

В современной фармации в качестве носителей лекарственных веществ используются смешанные органические растворители. Для создания жидких и мягких лекарственных форм большой интерес представляют смеси N-метилпирролидона (NMP) с этанолом.

NMP – простейший циклический амид, который благодаря исключительно высокой термической и химической стабильности, широко используется как селективный растворитель органических и неорганических веществ. Во многом этим объясняется значительное число публикаций посвященных исследованию растворов на его основе [1-11]. Широчайшее применение в различных фармацевтических технологиях находит этиловый спирт.

В то же время при создании лекарственных препаратов на основе NMP и EtOH принципиально важен научно обоснованный выбор состава растворителя, который должен базироваться на результатах физико-химического анализа.

Поэтому изучение физико-химических свойств смесей NMP – EtOH является важным этапом на пути создания новых лекарственных препаратов. Кроме того, исследование бинарных органических растворителей вызывает значительный интерес с точки зрения структурных преобразований и межчастичных взаимодействий, происходящих с изменением состава смеси.

С этой целью наряду с другими физико-химическими методами широко используется метод денсиметрии.

Плотность относится к разряду важнейших физических свойств вещества в жидком состоянии. Данные о плотности необходимы для расчета других физических характеристик жидкостей: вязкости, изотермической и адиабатической сжимаемости, объемной удельной теплоемкости, удельной и молярной рефракции, поверхностного натяжения и других свойств. Измерение плотности жидкостей необходимо для разработки методов контроля качества продукции и управления технологическими процессами.

Особое значение имеет денсиметрия для структурных исследований жидкостей, в частности для изучения взаимодействий растворитель – растворитель и растворитель – растворенное вещество. Поэтому плотность жидкостей до настоящего времени остается одним из наиболее часто и широко используемых физических свойств.

Настоящая работа посвящена изучению объемных свойств двухкомпонентной системы NMP – EtOH в широком интервале составов температур.

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

<sup>2</sup> ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков

### Экспериментальная часть

Смешанные растворители NMP – этанол готовили гравиметрическим методом. Подготовку растворителей к исследованию осуществляли по известным методикам [12,13]. N-метилпирролидон перегоняли под вакуумом над молекулярными ситами NaA с отбором средней фракции. Абсолютизацию этилового спирта осуществляли последовательно обработкой безводным сульфатом меди, перегонкой над оксидом кальция и азеотропной осушкой над бензолом. Качество растворителей контролировали по плотности и диэлектрической проницаемости.

Плотность определяли пикнометрическим методом. При измерениях применяли пикнометры вместимостью  $(15-20) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ , диаметр капилляров которых не превышал  $1,5-2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Пикнометры калибровали при заданной температуре несколько раз в течение периода работы по дважды перегнанной воде. Пикнометры, заполненные жидкостью, термостатировали 20-30 мин. Для каждого состава производилось не менее трех заполнений и трех взвешиваний при заданной температуре. Термостатирование осуществляли с точностью  $\pm 0.05 \text{ К}$ . Максимальная погрешность определения плотности с учетом систематической погрешности (0.005 %) и случайной погрешности, которая в зависимости от значения плотности лежит в пределах  $0.005 \div 0.008 \%$ , составляла 0.02 %.

### Результаты и обсуждение

Данные о плотности растворов NMP - этанол в интервале температур 293.15 К - 328.15 К приведены в таблице. Как видно из таблицы плотность растворов NMP - EtOH с изменением состава и температуры изменяется в широких пределах.

Таблица. Плотность растворов NMP - EtOH, кг/м<sup>3</sup>.

Мол. доля NMP	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15
0.0000	789.5	784.9	780.9	776.6	772.3	767.5	763.2	758.8
0.0491	810.1	805.3	801.3	796.8	792.6	787.5	783.3	778.7
0.1042	831.4	826.4	822.5	817.8	813.6	808.4	804.3	799.5
0.1662	853.7	848.5	844.8	839.8	835.8	830.4	826.4	821.4
0.2460	879.3	873.9	870.3	865.1	861.3	855.7	851.9	846.6
0.3175	900.2	894.5	891.1	885.6	882.0	876.2	872.6	867.1
0.4110	924.9	919.0	915.7	910.0	906.6	900.6	897.2	891.4
0.5205	950.3	944.2	941.1	935.1	932.0	925.8	922.7	916.6
0.5826	963.0	956.8	953.9	947.8	944.9	938.5	935.0	929.3
0.6580	977.6	971.3	968.5	962.3	959.5	953.0	950.3	943.9
0.7250	989.9	983.5	980.8	974.4	971.8	965.2	962.6	956.0
0.8072	1003.8	997.3	994.8	988.2	985.7	979.1	976.7	970.0
0.8974	1018.1	1011.4	1009.1	1002.4	1000.2	993.3	991.1	984.3
1.0000	1032.9	1026.1	1024.0	1017.1	1015.0	1008.1	1006.1	999.1

Политермические исследования плотности использованы для построения изотерм зависимости плотности от состава раствора при различных температурах (рис.1).

Изотермы плотности нелинейны и монотонно выпуклы от оси абсцисс. Причем с ростом температуры выпуклость уменьшается. В отличие от ранее изученной системы вода - NMP [6,11,14,15] изотермы плотности растворов NMP - этанол не имеют ясно выраженного экстремума, хотя вид изотерм свидетельствует о неидеальности исследуемой системы [15].

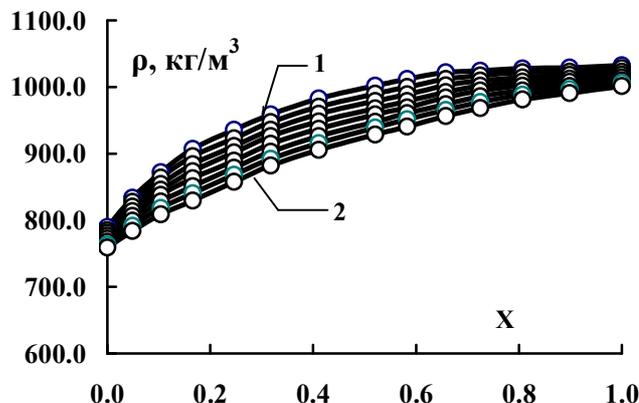
Для выяснения характера и степени взаимодействия между компонентами смешанного растворителя из данных о плотности по известным соотношениям [15] рассчитаны псевдомольные объемы и отклонения псевдомольных объемов ( $V_M^E$ ) от аддитивности:

$$V_M = (X_1 M_1 + X_2 M_2) / \rho \quad (1)$$

и

$$V_M^E = V_M - (X_1 V_{M_1} + X_2 V_{M_2}), \quad (2)$$

где  $V_M$  – псевдомольный объем смеси;  $\rho$  – плотность смеси;  $V_M^E$  – избыточный псевдомольный объем;  $V_{M_1}, V_{M_2}$  – мольные объемы 1-го и 2-го компонента, соответственно;  $X_1, X_2$  – мольные доли 1-го и 2-го компонента, соответственно.



**Рисунок 1.** Зависимость плотности растворов NMP - этанол от состава и температуры: X— мольная доля NMP; 1-293.15 К, 2-328.15 К

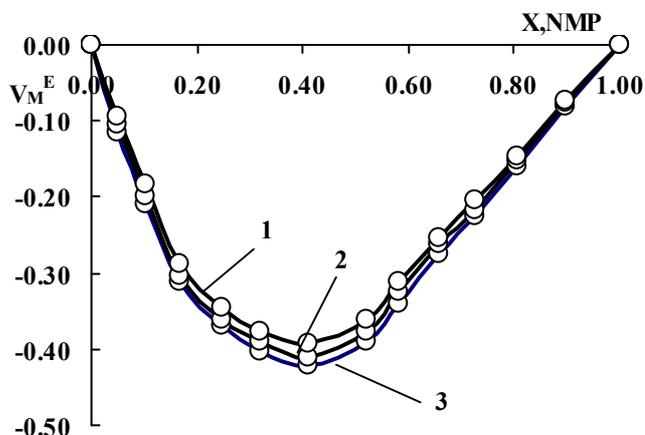
Зависимости избыточных псевдомольных объемов от мольной доли NMP аппроксимированы методом наименьших квадратов полиномами Редлиха - Кистера [16] третьей степени:

$$V_M^E = X_2 \cdot (1 - X_2) \cdot \sum_{p=0}^3 A_p \cdot (1 - 2 \cdot X_2)^p, \quad (3)$$

где  $A_p$  — постоянные коэффициенты, не зависящие от состава раствора;  $p$  — степень полинома;  $X_2$  — мольная доля второго компонента бинарной системы.

Изотермы отклонений псевдомольного объема смеси NMP - EtOH от аддитивных значений при всех изученных температурах носят экстремальный характер (рис.2).

Значения  $V_M^E$  смесей во всей области составов отрицательны и свидетельствуют о том, что процесс образования растворов NMP - EtOH идет со сжатием. Величина сжатия составляет более 1%, что предполагает значительное взаимодействие между компонентами смеси.



**Рисунок 2.** Зависимость избыточного псевдомольного объема системы NMP - EtOH  $V_M^E$  (см<sup>3</sup>/моль) от состава и температуры: X – мольная доля NMP; 1-293,15 К; 2-308,15 К; 328,15 К

При этом повышение температуры приводит к уменьшению абсолютных значений отклонений. Рост температуры, усиливая тепловое движение, ослабляет взаимодействие между молекулами компонентов смеси, что приводит к уменьшению абсолютных значений  $V_M^E$  [15].

Как правило [16], объемные эффекты смешения определяются следующими пространственными и энергетическими факторами: различием в размерах молекул смешиваемых компонентов, особенностями формы молекул, изменением молекулярных ориентаций, различием в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул, образованием химического соединения в растворе. Вопрос о том, какие из этих факторов являются определяющими, какие виды межмолекулярных взаимодействий обуславливают тип зависимости  $V_M^E$  от состава, окончательно не решен.

Оба компонента исследуемой системы полярны и значительно ассоциированы в чистом виде [9,17,18]. N-метилпирролидон является типичным апротонным полифункциональным неэлектролитом, который способен к образованию водородных связей с этанолом за счет карбонильного атома кислорода группы  $C=O \cdots H-O$  и атома азота  $N \cdots H-O$  [19].

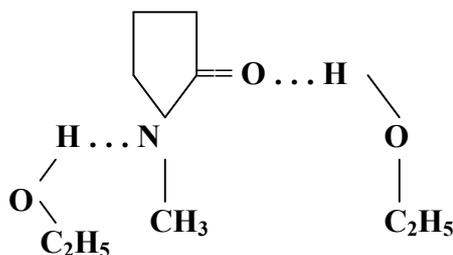
Этиловый спирт является ассоциированной жидкостью за счет образования водородных связей через гидроксильные группы [18]. Каждая молекула спирта способна к образованию двух водородных связей. Наряду с линейными ассоциатами в этиловом спирте существуют и циклические димеры либо тетрамеры.

На примере большого количества бинарных жидкостей, компоненты которых ассоциированы за счет водородных связей [18], показано, что неспецифические взаимодействия обычно вносят положительный вклад в  $V_M^E$ . Отрицательный вклад может быть обусловлен как геометрическим различием молекул смешиваемых компонентов, так и специфическим взаимодействием между разнородными молекулами.

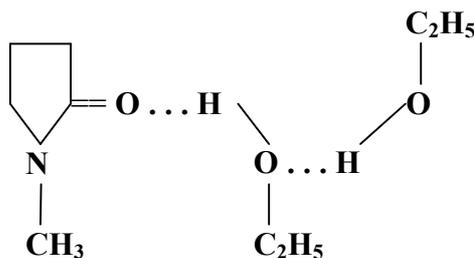
Как видно из рис. 2 максимум  $V_M^E$  лежит в области содержания  $\sim 0.4$  м.д. NMP. Это свидетельствует об образовании в данной системе ассоциатов NMP : 2EtOH и согласуется с данными [3, 5, 9, 20-23].

Очевидно, при смешении N-метилпирролидона и этанола происходит разрушение пространственной сетки водородных связей спирта под действием молекул апротонного растворителя, разрушение диполь-дипольных ассоциатов N-метилпирролидона и образование водородных связей между компонентами смеси.

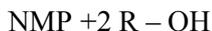
Причем образование ассоциатов между компонентами системы может быть двух типов. В первом случае образование водородных связей происходит по двум протоноакцепторным центрам NMP (тип 1):



Второй тип водородной связи возможен за счет взаимодействия молекулы NMP с димерной молекулой этанола (тип 11):



Следует отметить что результаты настоящей работы недостаточны для предпочтения того или иного механизма ассоциации компонентов смеси. Отсутствие экстремумов на изотермах плотности исследуемой системы может свидетельствовать о меньшей величине константы равновесия реакции:



для случая  $\text{R} = \text{CH}_3$ , чем для  $\text{R} = \text{H}$ . Можно предположить, что это связано как с меньшей протонодонорной способностью  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  вследствие индуктивного влияния  $\text{C}_2\text{H}_5$ -группы, так и с возможными стерическими препятствиями при образовании комплексного соединения типа 1.

### Литература

1. Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W., Wener K., Bittrich H.J. Data of Selective Solvents. - Berlin: DVD. 1989. 360 p.
2. Михайлов Г. М., Лебедева М. Ф., Пинаев Г. П. и др. Новые тканые матрицы на основе рассасывающегося природного полисахарида хитина для культивирования и трансплантации клеток кожи человека. //Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. – 2006, №4 (6). – С. 56 - 61.
3. Зайчиков А. М. Термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в водных растворах N-метилпирролидона. // Журн. общей химии. – 2006. – Т. 76, № 4. – С. 660 - 667.
4. Ahn J.-H., Kim J.-K., Kim H.-S., Kim E. J. and Koo K.-K. Solubility of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene in N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, and N-Methyl-2-pyrrolidone. // J. Chem. Eng. Data. –2009. –V. 54. –P. 3259-3260.
5. Афанасенко Л. Д., Ярым-Агаев Н. Л., Толмачева Г. Б. Фазовые равновесия жидкость-пар растворов диэтиленгликоль - N-метилпирролидон - вода. // Журнал прикл. химии. - 1980, №7. -С. 1509-1513.
6. Henni A., Hromek J. J., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Volumetric Properties and Viscosities for Aqueous N-Methyl-2-pyrrolidone Solutions from 25 °C to 70 °C. //J. Chem. Eng. Data. – 2004. –V. 49. –P. 231-234.
7. Михалькова О.А., Хрипач Е.А., Ленина О.Ф., Новиков А.Н., Василев В.А. Объемные свойства растворов предельных и ароматических углеводородов и иона аммония в N-метилпирролидоне при 298,15 К. // Успехи в химии и химической технологии. –2008. – Т 22, № 3. – С. 116-119.
8. Куковинец Е.В., Афанасенко Л.Д., Матвиенко В.Г., Калиниченко В.П. Физико-химические свойства двухкомпонентных растворов N-метилпирролидон-этиленгликоль. Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: "Хімія і хімічна технологія". Випуск 108 - Донецьк: ТОВ "Лебідь", 2006. - С. 69 - 74.
9. Garcia-Gimenez P., Gil L., Blanco S. T., Velasco I. and Otin S. Densities and Isothermal Compressibilities at Pressures up to 20 MPa of the Systems 1-Methyl-2-pyrrolidone + 1-Chloroalkane or + r,u-Dichloroalkane. // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – V. 53. – P. 66 - 72.
10. Garcı B., Aparicio S., Alcalde R., Davila M.J. and Leal J.M Modeling the PVTx Behavior of the N-Methylpyrrolidinone-Water Mixed Solvent.. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – V. 43, – 3205 - 3215.
11. Shayanfar A., Acree W. E. Jr. and Jouyban A. Solubility of Clonazepam, Diazepam, Lamotrigine, and Phenobarbital in N-Methyl-2-pyrrolidone + Water Mixtures at 298.2 K.//J. Chem. Eng. Data. – 2009. – V. 54. – P. 2964 - 2966.
12. Державна Фармакопея України / ДП «Науково-експертний фармакопейний центр». – 1-е вид. – Харків: РІРЕГ, 2001. –Доповнення 1. – 2004. – 520 с.
13. Вайсберггер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс Органические растворители. – М.: Изд-во ин. лит. – 1958. – 520 с.
14. Безуглая Е.П., Ляпунов Н.А., Красноперова А.П., Юхно Г.Д., Черный А.В. Вязкость и термодинамика вязкого течения системы вода - N-метилпирролидон. Вісник Харківського національного університету, 2009, № 870, Хімія, вип. 17(40). С. 199-207.
15. Филалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.

16. Смородинов С.В., Безносок С.А., Оскорбин Н.М. Концентрационная зависимость свойств двухкомпонентных систем при фазовом или химическом равновесии. // Ползуновский вестник. – 2009, № 3 – С. 34-36.
17. Грушова Е.И., Юсевич А.И. Структурно-термодинамические характеристики разбавленных растворов спиртов в апротонных растворителях. // Журнал физ. химии. – 2007. – Т.81, №12. – С. 2194-2197.
18. Родникова М.Н. Особенности растворителей с пространственной сеткой Н связей. // Журн. физ. химии. – 1993. – Т.67, №2 – С.275-280.
19. Пиментел Дж., Мак-Киллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964.– 462 с.
20. Awwad A.M, Alios E.I. Thermodynamic properties of binary mixtures containing N-methylpyrrolidone. I. Excess molar volumes of (an n-alkanol N-methylpyrrolidone). // J. Chem. Thermodynamics. – 1985. – V.17. – P. 635 - 639.
21. Гранжан В.А., Кириллова О.Г. Физико-химический анализ системы N-метилпирролидон - метанол. // Журн. прикл. химии. – 1970, № 8. –С. 1875-1877.
22. Davila M. J., Trusler J. P. M. Thermodynamic properties of mixtures of N-methyl-2- pyrrolidinone and methanol at temperatures between 298.15 K and 343.15 K and pressures up to 60 MPa. // J. Chem. Thermodyn. – 2009. – V.41, № 1. – P. 35- 45.
23. Garcia-Abuin A., Gomez-Diaz D., La Rubia M. D., Navaza J. M.. Density, Speed of Sound, Viscosity, Refractive Index, and Excess Volume of N-Methyl-2-pyrrolidone + Ethanol (or Water or Ethanolamine) from T = (293.15 to 323.15) K. // J. Chem. Eng. Data. –2011. –V.56. –P. 646-651.

#### Reference

1. Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W., Wener K., Bittrich H.J. Data of Selective Solvents. - Berlin: DVD. - 1989. - 360 p.
2. Mihaylov G. M., Lebedeva M. F., Pinaev G. P. i dr. Novy'e tkany'e matricy' na osnove rassasy'vayusch'egosya prirodnoho polisaharida hitina dlya kul'tivirovaniya i transplantacii kletk koji cheloveka. //Kletochnaya transplantologiya i tkanevaya injeneriya. - 2006, №4 (6). - S. 56 - 61 [in Russian].
3. Zaychikov A. M. Termodinamicheskie harakteristiki i mejmolekulyarny'e vzaimodeystviya v vodny'h rastvorah N-metilpirrolidona. // Journ. obsch'ey himii. -2006. - T. 76, № 4. - S. 660 - 667 [in Russian]
4. Ahn J.-H., Kim J.-K., Kim H.-S., Kim E. J. and Koo K.-K. Solubility of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene in N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, and N-Methyl-2-pyrrolidone. // J. Chem. Eng. Data. - 2009. - V. 54. - P. 3259-3260.
5. Afanasenko L. D., Yary'm - Agaev N. L., Tolmacheva G. B. Fazovy'e ravnovesiya jidkost'par rastvorov die'tilenglikol' - N-metilpirrolidon - voda. // Jurnal prikl. himii. - 1980, №7. -S. 1509-1513 [in Russian] .
6. Henni A., Hromek J. J., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Volumetric Properties and Viscosities for Aqueous N-Methyl-2-pyrrolidone Solutions from 25 °C to 70 °C. // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – V. 49. –P. 231-234.
7. Mihal'kova O.A., Hripach E.A., Lenina O.F., Novikov A.N., Vasilev V.A. Ob'emny'e svoystva rastvorov predel'ny'h i aromatcheskih uglevodorodov i iona ammoniya v N-metilpirrolidone pri 298,15 K. // Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii. -2008. -T 22, № 3. - S. 116-119[in Russian].
8. Kukovinec E.V., Afanasenko L.D., Matvienko V.G., Kalinichenko V.P. Fiziko-himicheskie svoystva dvuhkomponentny'h rastvorov N-metilpirrolidon-e'tilenglikol'. Naukovi' praci' Donec'kogo naci'onaln'ogo tehni'chnogo uni'versitetu. Seri'ya: "Hi'mi'ya i' hi'mi'chna tehnologi'ya". Vipusk 108 - Donec'k: TOV "Lebi'd" 2006. – S. 69-74 [in Ukrainian].
9. Garcia-Gimenez P., Gil L., Blanco S. T., Velasco I. and Otin S. Densities and Isothermal Compressibilities at Pressures up to 20 MPa of the Systems 1-Methyl-2-pyrrolidone + 1-Chloroalkane or + r,u-Dichloroalkane. // J. Chem. Eng. Data. - 2008. -V. 53. -P. 66-72.
10. Garcí B., Aparicio S., Alcalde R., Davila M.J. and Leal J.M Modeling the PVTx Behavior of the N-Methylpyrrolidinone-Water Mixed Solvent.. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. –V. 43, – P. 3205 - 3215.

11. Shayanfar A., Acree W. E. Jr. and Jouyban A. Solubility of Clonazepam, Diazepam, Lamotrigine, and Phenobarbital in N-Methyl 2-pyrrolidone + Water Mixtures at 298.2 K. // J. Chem. Eng. Data. - 2009. - V. 54. - P. 2964-2966.
12. Derjavna Farmakopeya Ukraїni / DP «Naukovo-ekspertnyi farmakopeyniy centr». - 1-e vid. - Harkiv: RI'REG, 2001. - Dopovnennya 1. - 2004. - 520 s [in Ukrainian].
13. Vaysbergger, E'. Proskau'e'r, Dj. Riddik, E'. Tups Organicheskie rastvoriteli. - M.: Izd-vo In. lit. - 1958. - 543 s [in Russian].
14. Bezuglaya E.P., Lyapunov N.A., Krasnoperova A.P., Yuhno G.D., Cherny'y A.V. Vyazkost' i termodinamika vyazkogo techeniya sistemy' voda - N-metilpirrolidon. Visn. Hark. nac. univ., Ser. Him., № 870. - 2009. issue. 17(40). - S. 199 - 207 [in Ukrainian].
15. Fialkov YU.YA., Jitomirskiy A.N., Tarasenko YU.A. Fizicheskaya himiya nevodny'h rastvorov. - L.: Himiya, 1973. -376 s [in Russian].
16. Smorodinov S.V., Beznosyuk S.A., Oskorbin N.M. Koncentracionnaya zavisimost' svoystv dvuhkomponentny'h sistem pri fazovom ili himicheskom ravnovesii. // Polzunovskiy vestnik. - 2009, № 3 - S. 34-36 [in Russian].
17. Grushova E.I., YUsevich A.I. Strukturno-termodinamicheskie harakteristiki razbavleny'h rastvorov spirtov v aprotorny'h rastvoritelyah. // Jurnal fiz. himii. -2007. -T.81, №12. - S. 2194-2197. [in Russian].
18. Rodnikova M.N. Osobennosti rastvoriteley s prostranstvennoy setkoy N-svyazey. // Journ. fiz. himii. - 1993. -T.67, №2 - S.275-280 [in Russian].
19. Pimentel Dj., Mak-Killan O. Vodorodnaya svyaz'. - M.: Mir, 1964. - 462 s.
20. Awwad A.M, Alios E.I. Thermodynamic properties of binary mixtures containing N-methylpyrrolidone. I. Excess molar volumes of (an n-alkanol N-methylpyrrolidone) // J. Chem. Thermodynamics. - 1985. - V.17. - P. 635 - 639.
21. Granjan V.A., Kirillova O.G. Fiziko-himicheskiy analiz sistemy' N-metilpirrolidon - metanol. // Journ. prikl. himii. - 1970, № 8. -S. 1875-1877 [in Russian] .
22. Davila M. J., Trusler J. P. M. Thermodynamic properties of mixtures of N-methyl-2-pyrrolidinone and methanol at temperatures between 298.15 K and 343.15 K and pressures up to 60 MPa. // J. Chem. Thermodyn. - 2009. - V.41, № 1. -P. 35- 45.
23. Garcia-Abuin A., Gomez-Diaz D., La Rubia M. D., Navaza J. M.. Density, Speed of Sound, Viscosity, Refractive Index, and Excess Volume of N-Methyl-2-pyrrolidone + Ethanol (or Water or Ethanamine) from T = (293.15 to 323.15) K. // J. Chem. Eng. Data. -2011. -V.56. - P. 646-651.

*Поступила в редакцию 21 октября 2013 г.*

А. П. Краснопорова, Г. Д. Юхно, А. М. Ляпунов, О. П. Безугла. Об'ємні властивості двокомпонентної системи n-метилпірролідон - етанол.

Досліджено залежність густини двокомпонентної системи N-метилпірролідон (NMP) – етанол (EtOH) від складу і температури. Встановлено, що залежність густини від складу розчину носить нелінійний характер, що свідчить про неідеальність досліджуваної системи. За експериментальними даними про густину розраховані псевдомольні об'єми та надмірні псевдомольні об'єми ( $V_M^E$ ). Обговорюються особливості міжчасткових взаємодій у змішаних розчинниках NMP – (EtOH), зокрема, утворення асоціатів NMP): 2 EtOH.

**Ключові слова:** густина, двокомпонентна система, етанол, N-метилпірролідон, надмірні псевдомольні об'єми.

A. P. Krasnopyorova, G. D. Yuhno, A. N. Lyapunov, E. P. Bezuglaya. The volume properties of the two-component system n-methylpyrrolidone - ethanol.

The dependences of the density of a two-component system N-methylpyrrolidone (NMP) - ethanol (EtOH) on the composition and temperature have been examined. The former is found to be non-linear that indicates that the system is non-ideal. Proceeding from these experimental data the pseudomolar volumes and excessive pseudomolar volumes ( $V_M^E$ ) have been calculated. Peculiarities of interparticle interactions in

mixed solvents NMP – EtOH, in particular, the formation of associates NMP: 2 EtOH are discussed.

**Key words:** density, two-component system, ethanol, N-methylpyrrolidone, excessive pseudomolar volumes.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 541.132.4+541.135+541.8

**УТОЧНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ПРЕДЕЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЕЙ  
СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ****В. В. Стецик \***

Показано, что приводимые обычно в литературе значения предельных молярных электропроводностей достаточно слабых кислот и оснований не согласуются с законом действующих масс и являются условными величинами, выражающими не предельные молярные электропроводности этих объектов, а только суммы предельных подвижностей соответствующих катионов и анионов. С учетом молярных долей разных форм электролита при  $C \rightarrow 0$ , найденных со строгим применением закона действующих масс, предложен метод уточнения значений предельных молярных электропроводностей кислот и оснований.

**Ключевые слова:** молярные электропроводности кислот, молярные электропроводности оснований, аддитивность электропроводности, бесконечное разбавление электролитов.

**Введение**

В электрохимии сформулирован закон аддитивности электропроводности при бесконечном разведении (закон Кольрауша)

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (1)$$

в соответствии с которым данный ион вносит постоянный вклад (предельные молярная ионная электропроводность или подвижность иона) в предельные молярные электропроводности всех соединений, в которые он входит [1,2]. Закон Кольрауша широко применяют ко всем электролитам, в том числе к слабым кислотам и основаниям, хотя для слабых электролитов он никогда не был подтвержден экспериментально, а теоретическое обоснование справедливости этого закона для слабых электролитов связано с признанием их полной диссоциации при бесконечном разбавлении, которое мы сейчас рассмотрим.

Степень диссоциации электролита зависит от концентрации, эту зависимость обычно выражают законом разбавления Оствальда. Из закона разбавления в следующем виде

$$C = \frac{K(1-\alpha)}{\alpha^2} \quad (2)$$

видно, что при  $C \rightarrow 0$  степень диссоциации  $\alpha \rightarrow 1$ . Такой вывод о полной диссоциации всех электролитов при  $C \rightarrow 0$ , в том числе слабых кислот и оснований, делает в настоящее время большинство авторов в работах, где этот вопрос затрагивается [3,4].

Рассмотрим более строго правомерность обоснования величины степени диссоциации с учетом ионов растворителя на примере кислоты НА. При выводе закона Оствальда ионами за счет диссоциации растворителя пренебрегают:  $[H^+] = C\alpha + [OH^-] \approx C\alpha$ . Полученные значения подставляют в выражение константы диссоциации. Принятое приближение и на его основе закон разбавления, очевидно, в общем случае теряют силу при бесконечном разбавлении. Принятое в литературе обоснование полной диссоциации всех электролитов при  $C \rightarrow 0$  по отношению к кислотам и основаниям неправомерно, а для достаточно слабых кислот и оснований приводит к неправильным выводам (показано в работах [5,6]), в том числе к неправильной трактовке данных по электропроводности.

**Теоретическая часть**

Для нахождения предельной степени диссоциации надо опираться на более фундаментальные положения, чем закон Оствальда. Правомерность применения закона действующих масс к ионным равновесиям слабых кислот и оснований в водных растворах, особенно в достаточно

\* *Донецкий национальный университет*  
© В. В. Стецик, 2013

разбавленных, не вызывает сомнений. Применяемые в данной статье соотношения относятся к большим разбавлениям, а основные выводы – к бесконечному разбавлению, поэтому фигурирующие в наших соотношениях концентрационные константы диссоциации весьма близки к термодинамическим или же совпадают с ними.

**Одноосновные кислоты и основания.** Степень диссоциации кислоты (аналогично основания):

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}.$$

После подстановки  $\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K}{[H^+]}$  превращается в

$$\alpha = \frac{K}{K + [H^+]}$$

а при бесконечном разбавлении :

$$\alpha_0 = \frac{K}{K + \sqrt{K_w}}. \quad (3)$$

Из последней формулы видно, что кислоты (или основания), отвечающие условию  $K \ll \sqrt{K_w}$ , малодиссоциированы даже при  $C \rightarrow 0$ . Тогда в общем случае предельная молярная электропроводность одноосновной кислоты или однокислотного основания равна [7, 8]:

$$\Lambda^0 = \alpha_0(\lambda_+^0 + \lambda_-^0) = \frac{K}{K + \sqrt{K_w}}(\lambda_+^0 + \lambda_-^0). \quad (4)$$

В бесконечно разбавленных растворах гидролизovaných солей, например, соли типа NaA, будет происходить гидролиз по аниону (по катиону аналогично)

$$h_0 = \frac{\sqrt{K_w}}{K + \sqrt{K_w}}, \quad (5)$$

которым можно пренебречь лишь при  $K \gg \sqrt{K_w}$ .

Таким образом, значения молярной электропроводности при  $C \rightarrow 0$  подчиняются закону аддитивности (1) для кислот и оснований лишь при  $K \gg \sqrt{K_w}$ , а также для солей, образованных такими кислотами и основаниями, то есть сильными и средней силы (для последних аддитивность только приближенная). Сформулированное правило согласуется с законом действующих масс и не противоречит экспериментальным данным, поскольку для слабых кислот и оснований соответствующая экстраполяция не была осуществлена, а для солей, подвергающихся гидролизу по катиону или аниону в заметной степени, экстраполяция реализуется в присутствии специальных добавок, подавляющих гидролиз [9].

Например, предельная молярная электропроводность солей слабых кислот типа NaA, которая используется для расчетов на основе закона Кольрауша, экспериментально определяется в условиях практически полного подавления гидролиза путем добавления к разбавленному раствору NaA соответствующей слабой кислоты до нейтральной среды, относится к молю негидролизованной соли и потому подчиняется закону аддитивности (1). При разбавлении такого нейтрального буферного раствора вплоть до  $C \rightarrow 0$  химическое равновесие в системе практически не смещается, поэтому полученные данные по электропроводности можно экстраполировать так же, как данные для солей сильных кислот с сильными основаниями [10]. Методы такой экстраполяции разрабатывались многими авторами, начиная с самого Кольрауша, и мы их здесь не рассматриваем. Приведенные основные соотношения будут аналогичными и для других протолитических растворителей (при условии полного выхода из зоны аномальной электропроводности в сторону меньших концентраций).

**Многоосновные кислоты и основания** вносят вклад в предельную молярную электропроводность в соответствии с мольными долями их ионов при  $C \rightarrow 0$ , например, кислота  $H_3A$ :

$$\Lambda^0(H_3A) = \alpha_0(A^{3-}) \cdot \lambda^0(A^{3-}) + \alpha_0(HA^{2-}) \cdot \lambda^0(HA^{2-}) + \alpha_0(H_2A^-) \cdot \lambda^0(H_2A^-) + \\ + [3\alpha_0(A^{3-}) + 2\alpha_0(HA^{2-}) + \alpha_0(H_2A^-)] \cdot \lambda^0(H^+) \quad (6)$$

Для нахождения значений  $\alpha_0$ , фигурирующие в формуле (6), в известные формулы мольных долей подставляют значения концентраций ионов лиония, соответствующие нейтральной среде. Для трехосновных кислот типа  $H_3PO_4$ , когда  $K_3 \ll \sqrt{K_w}$ , мольная доля при бесконечном разбавлении  $\alpha_0(A^{3-}) \ll 1$ , в этом случае в правой части формулы (6) соответствующим членом можно пренебречь:

$$\Lambda^0(H_3A) \approx \alpha_0(HA^{2-}) \cdot \lambda^0(HA^{2-}) + \alpha_0(H_2A^-) \cdot \lambda^0(H_2A^-) + [2\alpha_0(HA^{2-}) + \alpha_0(H_2A^-)] \cdot \lambda^0(H^+), \quad (7)$$

$$\text{где } \alpha_0(HA^{2-}) = \frac{K_1 K_2 \sqrt{K_w}}{K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 \sqrt{K_w} + K_1 K_w + K_w \sqrt{K_w}} = \frac{K_1 K_2 \sqrt{K_w}}{D}, \alpha_0(H_2A^-) = \frac{K_1 K_w}{D},$$

$$\alpha(H_2A^-) = \frac{[H_2A^-]}{C(H_3A)}.$$

В случае двухосновной кислоты мольные доли ее ионов в бесконечно разбавленном водном растворе:

$$\alpha(A^{2-}) = \frac{[A^{2-}]}{[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]}; \quad \alpha_0(A^{2-}) = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot \sqrt{K_w} + K_w}, \quad (8)$$

$$\alpha_0(HA^-) = \frac{K_1 \cdot \sqrt{K_w}}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot \sqrt{K_w} + K_w}, \quad (9)$$

а в общем случае предельная молярная электропроводность

$$\Lambda^0(H_2A) = \alpha_0(A^{2-}) \cdot \lambda^0(A^{2-}) + \alpha_0(HA^-) \cdot \lambda^0(HA^-) + [2\alpha_0(A^{2-}) + \alpha_0(HA^-)] \cdot \lambda^0(H^+) \quad (10)$$

Чтобы оценить вклад двухзарядного аниона в предельную молярную электропроводность, рассмотрим перевернутое выражение (8):

$$\frac{1}{\alpha_0(A^{2-})} = 1 + \frac{\sqrt{K_w}}{K_2} + \frac{\sqrt{K_w} \cdot \sqrt{K_w}}{K_1 \cdot K_2}. \quad (11)$$

При  $K_2 \ll \sqrt{K_w}$  (кислоты типа  $H_2S$ ) выражение  $\frac{1}{\alpha_0(A^{2-})} \gg 1$ . В этом случае мольная до-

ля  $\alpha_0(A^{2-}) \ll 1$  и предельная молярная электропроводность приближенно выражается

$$\Lambda^0(H_2A) \approx \alpha_0(HA^-) \cdot \lambda^0(HA^-) + \alpha_0(HA^-) \cdot \lambda^0(H^+) \quad (12)$$

Таким же образом из перевернутого выражения (9) следует, что при  $K_1 \ll \sqrt{K_w}$  мольная доля  $\alpha_0(HA^-) \ll 1$ , т. е. вклад однозарядного аниона в предельную молярную электропроводность также очень мал по сравнению с его подвижностью:  $[\alpha_0(HA^-) \cdot \lambda^0(HA^-)] \ll \lambda^0(HA^-)$ . Сравнение формул (8) и (9) показывает, что при  $K_2 > \sqrt{K_w}$  мольные доли анионов при бесконечном разбавлении  $\alpha_0(A^{2-}) > \alpha_0(HA^-)$  и вклад двухзарядных анионов в предельную молярную электропроводность превышает вклад однозарядных анионов кислоты  $H_2A$  (поскольку обыкновенно  $\lambda^0(A^{2-}) > \lambda^0(HA^-)$ ), это характерно для кислот типа  $H_2C_2O_4$ .

Для кислот типа  $H_2SO_4$ , т. е. когда  $K_1 \gg \sqrt{K_w}$  и  $K_2 \gg \sqrt{K_w}$  из формул (8) и (9) мольные доли при  $C \rightarrow 0$  равны  $\alpha_0(HA^-) \ll 1, \alpha_0(A^{2-}) \approx 1$ . В этом случае получается общепринятое выражение предельной молярной электропроводности

$$\Lambda^0(H_2A) = 2\lambda^0(H^+) + \lambda^0(A^{2-}) \quad (13)$$

или то же самое через эквивалентную электропроводность

$$\Lambda^0(\frac{1}{2}H_2A) = \lambda^0(H^+) + \lambda^0(\frac{1}{2}A^{2-}). \quad (14)$$

Но в общем случае вследствие встречающейся неполной диссоциации при  $C \rightarrow 0$  кислот или оснований по одной или нескольким ступеням выражения для обычной молярной электропроводности, на наш взгляд, проще, чем выражения для эквивалентной электропроводности, и больше пригодны для проводимого в данной работе теоретического анализа.

По аналогии с кислотами предельная молярная электропроводность  $n$ -кислотного нейтрально заряженного основания В выражается через предельные мольные доли ионов:

$$\Lambda_0(B) = \alpha_0(BH_n^{n+}) \cdot \lambda^0(BH_n^{n+}) + \alpha_0(BH_{(n-1)}^{(n-1)+}) \cdot \lambda^0(BH_{(n-1)}^{(n-1)+}) + \dots + \alpha_0(BH^+) \cdot \lambda^0(BH^+) + [n\alpha_0(BH_n^{n+}) + (n-1)\alpha_0(BH_{(n-1)}^{(n-1)+}) + \dots + \alpha_0(BH^+)] \cdot \lambda^0(OH^-). \quad (15)$$

Здесь мы привели методику анализа ионного состава кислот и частично оснований при бесконечном разбавлении и связь ионного состава с выражениями предельных молярных электропроводностей. Эта методика остается в силе и в других аналогичных ситуациях. Наши результаты не согласуются с принятым в литературе подходом лишь в той части, которая экспериментально не подтверждена.

**Уточненные значения предельных молярных электропроводностей кислот и оснований.** Как было уже показано, применение соотношения (1) для всех типов электролитов без учета реального ионного состава при бесконечном разбавлении электролита, имеющееся в литературе, неправомерно. Систематические данные по численным значениям предельных молярных электропроводностей слабых кислот и оснований, не полученных экспериментально, а рассчитанных на основе строгого применения закона действующих масс, по-видимому, в литературе ранее не приводились. Ниже в таблице приведены уточненные численные значения предельных молярных электропроводностей в водных растворах. В расчетах использованы данные из справочников [11,12].

В дополнение к таблице приведем данные по электропроводности двухосновной кислоты  $H_2SO_3$ . Из справочных данных предельные ионные электропроводности  $\lambda^0(SO_3^{2-}) = 144.0$ ,  $\lambda^0(HSO_3^-) = 50.0$  ( $см^2 \cdot Ом^{-1} \cdot моль^{-1} = см^2 \cdot См \cdot моль^{-1}$ ), константы кислотности  $H_2SO_3$  равны  $K_1 = 1.41 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 6.3 \cdot 10^{-8}$ . Мольные доли ионов при  $C \rightarrow 0$  из формул (8) и (9) подставляем в выражение (10) и вычисляем предельную молярную электропроводность  $H_2SO_3$ , равную  $571 см^2 \cdot Ом^{-1} \cdot моль^{-1}$ . Полученное значение предельной молярной электропроводности значительно отличается от вычисленного по закону Кольрауша, т. е. в предположении полной диссоциации  $H_2SO_3$  по двум ступеням ( $843.6 см^2 \cdot Ом^{-1} \cdot моль^{-1}$ ).

**Таблица.** Уточненные значения предельных молярных электропроводностей,  $см^2 \cdot Ом^{-1} \cdot моль^{-1}$ , некоторых кислот и оснований при 25 °С.

Формулы кислот	$\lambda^0(H^+)$	$\lambda^0(A^-)$	$K_a$	$\Lambda^0(HA)$
HCl		76.4	>1	426.2
HCN		78.0	$5.0 \cdot 10^{-10}$	2.1
HCOOH		54.6	$1.8 \cdot 10^{-4}$	404.2
CH <sub>3</sub> COOH	349.8	40.9	$1.74 \cdot 10^{-5}$	388.5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH		32.4	$6.3 \cdot 10^{-5}$	381.6
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COOH		35.8	$1.3 \cdot 10^{-5}$	382.7
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH		32.6	$1.52 \cdot 10^{-5}$	379.9
Формулы оснований	$\lambda^0(Kt^+)$	$\lambda^0(OH^-)$	$K_b$	$\Lambda^0(KtOH)$
NaOH	50.28		>1	248.6
NH <sub>3</sub>	73.55	198.3	$1.76 \cdot 10^{-5}$	270.3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	47.25		$6.5 \cdot 10^{-5}$	245.2
НОСН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	42.2		$3.16 \cdot 10^{-5}$	239.7

### Заключение

В литературе в настоящее время закон аддитивности электропроводности при  $C \rightarrow 0$  применяются необоснованно широко, т. е. ко всем типам и группам по силе электролитов без строгого учета ионного состава электролита при  $C \rightarrow 0$ . Для достаточно слабых кислот и оснований широко используемая в литературе величина под названием “предельная молярная электропроводность  $\Lambda^0$ ” является чисто условной величиной, выражающей только сумму предельных подвижностей соответствующих катионов и анионов. Для кислот и оснований с константами диссоциации  $K < \sqrt{K_{SH}}$  указанная условная величина значительно больше уточненной предельной молярной электропроводности, рассчитанной со строгим учетом ионного состава электролита при  $C \rightarrow 0$ . Есть все основания надеяться, что учет мольных долей ионов при бесконечном разбавлении на основе строгого применения закона действующих масс будет способствовать повышению точности определения предельных молярных электропроводностей в той части, которая экспериментально не подтверждена.

### Литература

1. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г., А. Электрохимия. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
2. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1974. – 568 с.
3. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. – М.: Техносфера, 2008. – 360 с.
4. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2009. – 528 с.
5. Кумок В. Н. – Журнал физич. химии. – 1963. – Т. 37, № 3. – С. 658 – 661.
6. Коренман И. М. Аналитическая химия малых концентраций. – М.: Химия, 1967. – 168 с.
7. Стецик В. В. Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16, № 1. – С. 41 – 45.
8. Стецик В. В. – Украинский химич. журнал. – 2010. – № 6. – С. 93 – 97.
9. Глестон С. Введение в электрохимию. – М.: Изд-во иностр. лит., 1951. – 767 с.
10. Стецик В. В. – Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1984. – Вып. 8. – С. 920- 922.
11. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / под ред. С. А. Симановой. – СПб.: АНО НПО “Профессионал”, 2004. – 998 с.
12. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

### References

1. Damaskin B. B., Petriy O. A., Cirilina G., A. E`lektrohimiya. – M.: Himiya, KolosS, 2006. – 672 s. [in Russian]
2. Skorchelletti V. V. Teoreticheskaya e`lektrohimiya. – L.: Himiya, 1974. – 568 s. [in Russian]
3. Miomandr F., Sadki S., Odeber P., Mealle-Reno R. E`lektrohimiya. – M.: Tehnosfera, 2008. – 360 s. [in Russian]
4. Stromberg A. G., Semchenko D. P. Fizicheskaya himiya. – M.: Vy'sshaya shkola, 2009. – 528 s. [in Russian]
5. Kumok V. N. – Jurnal fizich. himii. – 1963. – T. 37, № 3. – S. 658 – 661. [in Russian]
6. Korenman I. M. Analiticheskaya himiya maly'h koncentraciy. – M.: Himiya, 1967. – 168 s. [in Russian]
7. Stetsyk V. V. Teoret. i e`ksperim. himiya. – 1980. – T. 16, № 1. – S. 41 – 45. [in Russian]
8. Stetsyk V. V. – Ukrainskiy himich. jurnal. – 2010. – № 6. – S. 93 – 97.
9. Glesston S. Vvedenie v e`lektrohimiyu. – M.: Izd-vo inostr. lit., 1951. – 767 s. [in Russian]
10. Stetsyk V. V. – Izvestiya vuzov. Himiya i him. tehnologiya. – 1984. – Vy'p. 8. – S. 920- 922. [in Russian]
11. Novy'y spravochnik himika i tehnologa. Himicheskoe ravnesie. Svoystva rastvorov / pod red. S. A. Simanovoy. – SPb.: ANO NPO “Professional”, 2004. – 998 s. [in Russian]
12. Volkov A. I., Jarskiy I. M. Bol'shoj himicheskij spravochnik. – Minsk: Sovremennaya shkola, 2005. – 608 s. [in Russian]

Поступила в редакцию 21 октября 2012 г.

В. В. Стецик. Уточнення значень граничних молярних електропровідностей слабких кислот та основ

Показано, що значення “граничних молярних електропровідностей” достатньо слабких кислот та основ, що зазвичай приводяться в літературі, не узгоджуються з законом діючих мас і являються чисто умовними величинами, що виражають не їх дійсні граничні молярні електро-провідності, а тільки суми граничних рухливостей відповідних катіонів й аніонів. З врахуванням мольних часток різних форм електроліту при  $C \rightarrow 0$ , знайдених із строгим застосуванням закону діючих мас, запропонований метод уточнення значень граничних молярних електропровідностей кислот і основ.

**Ключові слова:** молярні електропровідності кислот, молярні електропровідності основ, адитивність електропровідності, безкінечне розведення електролітів.

V. V. Stetsyk. The refinement of limiting molar conductivities of weak acids and bases.

The paper emphasizes that the values of limiting molar conductivity of fairly weak acids and bases mentioned in the contemporary research papers do not comply with the action mass law; they are conventional values representing sums of limiting mobilities of the cations and anions rather than real limiting molar conductivities. Taking into account the mole fractions of different electro-lyte forms while  $C \rightarrow 0$ , found with strict application of the action mass law, the method of the re-refinement of the values of limiting molar conductivities of weak acids and bases has been proposed.

**Key words:** molar conductivity of acids, molar conductivity of bases, additivity of conductivity, infinitely diluted electrolytes.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 541.135

**БЛИЖНЯЯ ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ****В. И. Булавин, И. Н. Вьюнник, А. Е. Сависько**

Проведен расчет коэффициента аттракционного трения (КАТ,  $\xi_{am}$ ) протона ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ),  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ -ионов в воде при температурах от 273,15 до 473,15 К и давлениях от 1 до 8000 кг/см<sup>2</sup> с использованием экспериментальных литературных данных по предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) указанных выше ионов. На основании полученных данных установлена отрицательная гидратация протона при изученных температурах и давлениях. Для  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ -ионов наблюдается переход от отрицательной к положительной гидратации, установлены области температур и давлений, соответствующих этому переходу. Показано, что отрицательная сольватируемость ионов связана с преобладающим влиянием короткодействующих межмолекулярных взаимодействий по сравнению с ион-молекулярными. Предложенная схема предполагаемого механизма прототропного переноса протона включает гидрионный перенос и структурную диффузию катиона Цунделя по объему «свободного растворителя»

**Ключевые слова:** вода, протон, галогеноводороды, отрицательная гидратация, коэффициент аттракционного трения, давление, температура, пересольватация протона, механизм переноса протона.

Ранее [1] при исследовании ближней сольватации протона в н-спиртах и воде при температурах 278,15 – 328,15 К была установлена отрицательная сольватация простейшего сольвата протона  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Показано, что с ростом температуры падает отрицательная сольватация (растет КАТ  $\zeta_{ат}$ ). Падение отрицательной сольватации коррелирует с ростом подвижности протона. Высказано мнение, что одной из основных причин аномально высокой подвижности протона в протолитических растворителях является отрицательная сольватация. При этом ключевая роль принадлежит собственным внутренним особенностям катиона Цунделя  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , имеющего слабо асимметричную Н-связь.

Подвижность и сольватация – два взаимосвязанных процесса, в значительной степени, зависящих от молекулярной структуры растворителя. Исследованию структуры воды и водных растворов кислот, в частности, переносу протона в них посвящено огромное число работ [2 – 15], в которых представлены различные модели и механизмы переноса протона. В результате достигнуты значительные успехи. Вместе с тем, сопоставление их с экспериментом [4,16] указывает на несоответствия и противоречия. Предлагаемые теории не дают удовлетворительного объяснения экспериментальных данных. В рамках этих теорий невозможно объяснить рост предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) протона с ростом температуры (Т) и давления (Р) [17].

Безусловно, сольватация ионов играет определяющую роль в переносе протона. На это обращается внимание во многих работах [4, 9, 18], посвященных переносу протона. При учете сольватации в большинстве работ используют термодинамический подход, основанный на преимущественной роли взаимодействия ион-молекула. Учитывая специфичность и уникальность поведения протона, для описания его сольватации логично использовать кинетический подход Самойлова [19], в котором учитывается преимущественно взаимодействие молекула – молекула (М – М). Согласно [19], первичная сольватация определяется только обменом молекулами растворителя вблизи иона I – М на молекулы в объеме М – М. Обмен молекулами зависит не от полной энергии связывания, а от её изменения на очень коротких расстояниях от иона.

В качестве количественной структурочувствительной характеристики динамики молекул растворителя вблизи иона обосновано [1, 20] использование КАТ. Вопрос о выборе конкретного сольвата протона является неоднозначным и дискуссионным, поскольку в результате его первичной сольватации образуется два сольвата: ион гидрония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и катион Цунделя ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ). Традиционно в физической химии в качестве простейшего базового сольвата используется катион  $\text{H}_3\text{O}^+$ . По мнению [21], простейшим устойчивым сольватом является дисольват  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , а  $\text{H}_3\text{O}^+$  образуется только тогда, когда на каждый кислотный протон приходится не более

одной молекулы воды. Нам представляется, что оба продукта первичной гидратации являются из-за наличия положительного заряда и специфики протона реакционно-способными и кинетически не стабильными частицами, имеющими малое время жизни. Оценки времени жизни иона  $H_3O^+$  [22] показывают, что оно очень мало. Можно полагать, что катион  $H_5O_2^+$  более устойчив. Однако, нельзя согласиться с тем, что катион  $H_5O_2^+$  является прочным химическим соединением [21]. Корнышев с соавторами [10] отмечая, что ион  $H_3O^+$  не единственное и не самое устойчивое состояние избыточного протона, рассматривают оба состояния. Как известно, устойчивость систем такого типа в значительной степени зависит от параметров состояния (P, T, концентрация (C)). Нам представляется, что между указанными сольватами устанавливается динамическое равновесие (1)



состояние которого определяется P, T, C.

В связи с этим в данной работе проведены расчеты КАТ в предположении, что образуются только ионы  $H_3O^+$  или  $H_5O_2^+$ .

Расчёт  $\zeta_{ат}$  для ионов  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  производили по методике [1, 20] по уравнению (2):

$$\zeta_{ам} = \frac{|z|eF}{\lambda_i^0} - 4\pi r_i \eta_0, \quad (2)$$

где  $r_i$  – радиус иона;  $\lambda_i^0$  – ПМЭП иона;  $\eta_0$  – динамическая вязкость растворителя;  $ze$  – заряд иона;  $F$  – число Фарадея. Для расчета  $\zeta_{ат}$  использовали экспериментальные данные [17, 23, 24] по ПМЭП  $HCl$  и ионов  $Cl^-$  и  $Br^-$  в воде в широком диапазоне температур (273,15 – 473,15 К) и давлений (1 – 8000 кг/см<sup>2</sup>, где 1 кг/см<sup>2</sup> соответствует давлению насыщенного пара). При расчете величин  $\zeta_{ат}$  были использованы для  $Cl^-$  и  $Br^-$ -ионов кристаллографические радиусы по Гольдшмидту, а в случае сольватов  $H_3O^+$  и  $H_5O_2^+$  их радиусы соответственно приравнивали радиусу одной и двух молекул воды. Радиус молекулы воды находили из данных по плотности воды. Данные по плотности и вязкости воды в широком интервале температур и давлений взяты из работ [17, 23, 24].

Вопрос о структурных радиусах ряда ионов является до настоящего времени дискуссионным, в частности и для иона  $H_3O^+$ . Практика показывает, что в большинстве работ, посвященных переносу протона в водных растворах, в качестве радиуса иона  $H_3O^+$  принимается радиус молекулы воды [10, 23], что объясняется тем, что они заметно не отличаются по размеру. С целью снять эти сомнения нами были проведены расчеты КАТ для иона  $H_3O^+$  с радиусом в два раза меньшим, чем использованный нами радиус молекулы воды при температурах 273,15 – 473,15 К и давлениях 1 – 8000 кг/см<sup>2</sup>. В качестве примера на рис. 1 приведена политерма  $\zeta_{ам}$  (кривая 1), а на рис. 2 – полибара  $\zeta_{ам}$  (кривая 1) со значением радиуса иона  $H_3O^+$  в два раза меньше, чем рассчитанный из данных по плотности воды. Как видно из рис. 1 и 2, уменьшение радиуса в 2 раза повлияло лишь на абсолютные значения КАТ, при этом его величины остались отрицательными, а характер зависимости политермы не изменился.

Результаты расчета  $\zeta_{ат}$  для ионов  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  в воде при температурах 273,15 – 473,15 К и давлениях 1 – 8000 кг/см<sup>2</sup> представлены в табл. 1,2 и на рис. 1-3.

### Обсуждение результатов

Из анализа результатов расчета КАТ указанных ионов в воде в широком интервале температур и давлений установили следующие закономерности:

– величины  $\zeta_{ат}$  катионов  $H_3O^+$  и  $H_5O_2^+$  в исследованном интервале температур и давлений имеют отрицательный знак, а для  $Cl^-$  и  $Br^-$ -ионов – знакопеременны. Отрицательное значение  $\zeta_{ат}$  [1, 20] соответствует отрицательной гидратации, а положительное – положительной;

– с ростом температуры КАТ (рис. 1), оставаясь для ионов  $H_3O^+$  и  $H_5O_2^+$  отрицательным, увеличивается. Для  $Cl^-$  и  $Br^-$ -ионов имеет место переход от отрицательной гидратации к положительной (табл. 2). Этот переход зависит не только от свойств иона, но и от температуры и давления. Найденные температуры перехода ( $T_{пер}$ , К) и давления перехода ( $P_{пер}$ , атм) от отрица-

тельной сольватации к положительной зависят, соответственно, от давления и температуры и описываются полиномами второй степени:

$$T_{\text{пер}} = a_0 + a_1 \cdot P + a_2 \cdot P^2 \quad (3)$$

$$P_{\text{пер}} = b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 \quad (4)$$

В табл. 3 приведены коэффициенты регрессии (3) для определения температуры перехода ( $T_{\text{пер}}$ ) и (4) для определения давления перехода ( $P_{\text{пер}}$ ) от отрицательной к положительной гидратации  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ -ионов и коэффициент корреляции  $R^2$  регрессий (3) и (4);

– с ростом давления  $\zeta_{\text{ат}}$  для ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (рис. 2, 3) в общем, уменьшается, т.е. становится более отрицательным. Физически последнее соответствует усилению под влиянием протона трансляционного движения молекул растворителя, находящихся в его первичной сольватной оболочке, что приводит к усилению отрицательной гидратируемости. Однако, в интервале давлений от 1 до 1000 кг/см<sup>2</sup> при температуре ~ 298.15 К барический коэффициент аттракцион-

ного трения  $\left(\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial P}\right)$  претерпевает инверсию (рис. 2, 3, нижняя кривая). Из-за отсутствия данных по  $\lambda_i^0$  (МН<sup>+</sup>) в интервале температур 298,15 – 323,15 К и давлений 1000 – 2000 кг/см<sup>2</sup> нельзя более точно определить значения параметров состояния, при которых происходит инверсия

знака  $\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial P}$ . Ранее [23] при исследовании полибар  $\lambda_i^0 - P$  для иона  $\text{K}^+$  и  $\eta_0 - P$  для воды было установлено наличие в области температур 313.15 – 323.15 К экстремумов, что связывалось авторами с аномальными свойствами воды, обусловленными Н-связями. Одинаковый знак

температурного и барического коэффициентов КАТ  $\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial P} > 0, \frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} > 0$ , свидетельствующий о деструктурирующем влиянии температуры и давления на структуру воды, наблюдается только в диапазоне  $P \leq 1000$  кг/см<sup>2</sup> и  $T \leq 298.15$  К. Существующее в литературе мнение [25, 26] о том, что давление действует в одном направлении с температурой справедливо для водных растворов только в узком диапазоне температур и давлений. При более высоких параметрах состояния температура и давление оказывают противоположное влияние на ближнюю гидратацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ .

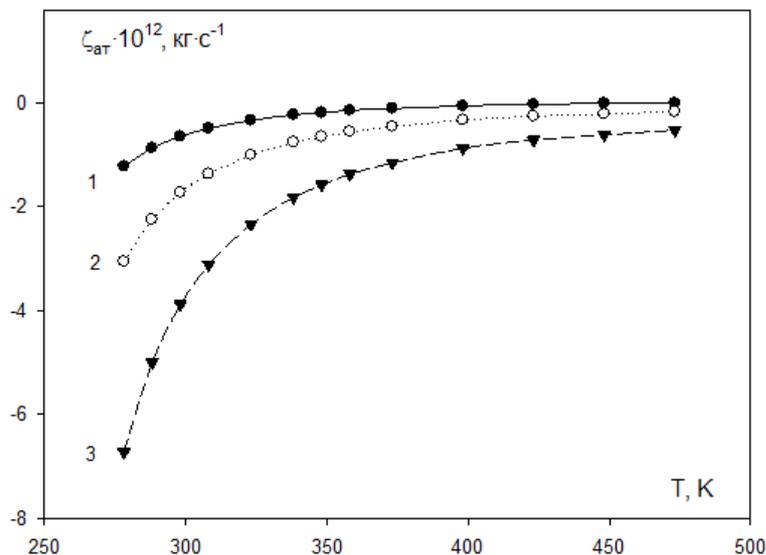


Рисунок 1. Зависимость  $\zeta_{\text{ат}}$  от температуры при давлении насыщенного пара для ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  (1 –  $r(\text{H}_3\text{O}^+) = 1/2 r(\text{H}_2\text{O})$ ; 2 –  $r(\text{H}_3\text{O}^+) = r(\text{H}_2\text{O})$ ) и  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (3 –  $r(\text{H}_5\text{O}_2^+) = 2r(\text{H}_2\text{O})$ ).

**Таблица 1.** Значения коэффициента аттракционного трения ( $\zeta_{am}$ , кг·с<sup>-1</sup>) для H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>-ионов в воде при различных температурах (Т, К) и давлениях (Р, кг/см<sup>2</sup>)

Т, К	$\zeta_{am} \cdot 10^{12}$ , кг·с <sup>-1</sup>																	
	1 кг/см <sup>2</sup>		1000 кг/см <sup>2</sup>		2000 кг/см <sup>2</sup>		3000 кг/см <sup>2</sup>		4000 кг/см <sup>2</sup>		5000 кг/см <sup>2</sup>		6000 кг/см <sup>2</sup>		7000 кг/см <sup>2</sup>		8000 кг/см <sup>2</sup>	
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
298.15	-1.71	-3.87	-1.68	-3.78	-1.77	-3.94	-1.88	-4.16	-2.03	-4.46	-2.21	-4.81	-2.42	-5.24	-2.66	-5.71	-2.92	-6.25
323.15	-0.99	-2.32	-1.04	-2.40	-1.10	-2.52	-1.18	-2.67	-1.27	-2.85	-1.37	-3.05	-1.49	-3.29	-1.62	-3.54	-1.77	-3.84
348.15	-0.65	-1.57	-0.70	-1.67	-0.76	-1.78	-0.81	-1.89	-0.89	-2.04	-0.96	-2.18	-1.04	-2.33	-1.13	-2.52	-1.23	-2.72
373.15	-0.45	-1.15	-0.49	-1.22	-0.55	-1.33	-0.60	-1.43	-0.65	-1.54	-0.71	-1.65	-0.77	-1.77	-0.83	-1.89	-0.90	-2.03
398.15	-0.33	-0.89	-0.38	-0.97	-0.43	-1.07	-0.47	-1.15	-0.51	-1.23	-0.56	-1.33	-0.61	-1.43	-0.66	-1.54	-0.72	-1.66
423.15	-0.25	-0.71	-0.29	-0.79	-0.34	-0.87	-0.38	-0.96	-0.42	-1.03	-0.46	-1.12	-0.51	-1.22	-0.55	-1.30	-0.60	-1.40

**Таблица 2.** Значения коэффициента аттракционного трения ( $\zeta_{am}$ , кг·с<sup>-1</sup>) для Cl<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup>-ионов в воде при различных температурах (Т, К) и давлениях (Р, кг/см<sup>2</sup>)

Р, кг/см <sup>2</sup>	$\zeta_{am} \cdot 10^{12}$ , кг·с <sup>-1</sup>											
	298.15 К		323.15		348.15 К		373.15 К		398.15 К		423.15 К	
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
1	-0.010	-0.21	0.077	-0.052	0.094	0.009	0.096	0.037	0.095	0.052	0.092	0.059
1000	-0.028	-0.24	0.046	-0.085	0.068	-0.019	0.075	0.014	0.075	0.030	0.074	0.039
2000	-0.074	-0.29	0.014	-0.12	0.036	-0.055	0.056	-0.010	0.057	0.009	0.057	0.021
3000	-0.13	-0.35	-0.017	-0.16	0.022	-0.073	0.035	-0.034	0.040	-0.010	0.041	0.003
4000	-0.19	-0.43	-0.056	-0.21	-0.008	-0.11	0.013	-0.060	0.023	-0.029	0.025	-0.015
5000	-0.26	-0.51	-0.097	-0.25	-0.036	-0.14	-0.009	-0.084	0.003	-0.051	0.009	-0.033
6000	-0.35	-0.61	-0.14	-0.31	-0.067	-0.18	-0.033	-0.11	-0.016	-0.073	-0.008	-0.052
7000	-0.44	-0.73	-0.20	-0.37	-0.11	-0.22	-0.058	-0.134	-0.036	-0.096	-0.026	-0.072
8000	-0.56	-0.86	-0.26	-0.44	-0.15	-0.27	-0.085	-0.17	-0.060	-0.12	-0.045	-0.094

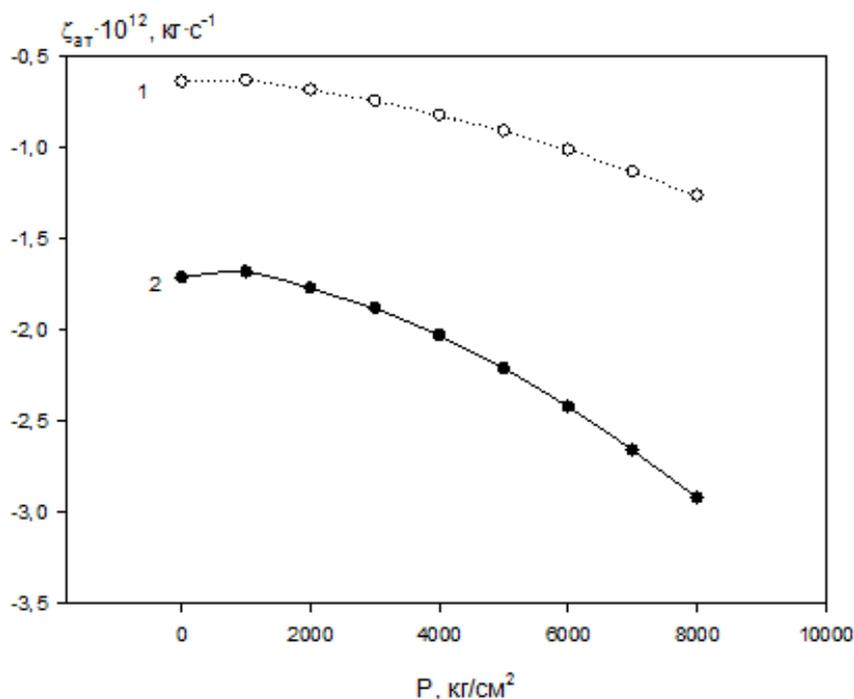


Рисунок 2. Зависимость  $\xi_{ат}$  иона  $H_3O^+$  от давления при температуре 298.15 К:  
 1 –  $r(H_3O^+) = 1/2 r(H_2O)$ ; 2 –  $r(H_3O^+) = r(H_2O)$

Таблица 3. Коэффициенты регрессии (3) для определения температуры перехода ( $T_{пер.}$ , К) и (4) для определения давления перехода ( $P_{пер.}$ , К) от отрицательной к положительной гидратации для  $Cl^-$  и  $Br^-$  ионов и коэффициент корреляции ( $R^2$ ) регрессий (3) и (4)

Ион	$T_{пер.}, K$				$P_{пер.}, кг/см^2$			
	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$R^2$	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$R^2$
$Cl^-$	299,9	$2,686 \cdot 10^{-3}$	$2,996 \cdot 10^{-6}$	0,9994	-38121,4	199,2	-0,2272	0,9997
$Br^-$	344,5	0,0150	$2,996 \cdot 10^{-6}$	0,9998	-45321,2	207,7	-0,2200	0,9999

Таким образом, полученные нами некоторые результаты и установленные факты подтверждают литературные данные [23, 25, 26, 30], а в ряде случаев их уточняют (при  $T > 298 K$  и  $P > 1000 кг/см^2$  температура и давление оказывают противоположное влияние на ближнюю сольватацию).

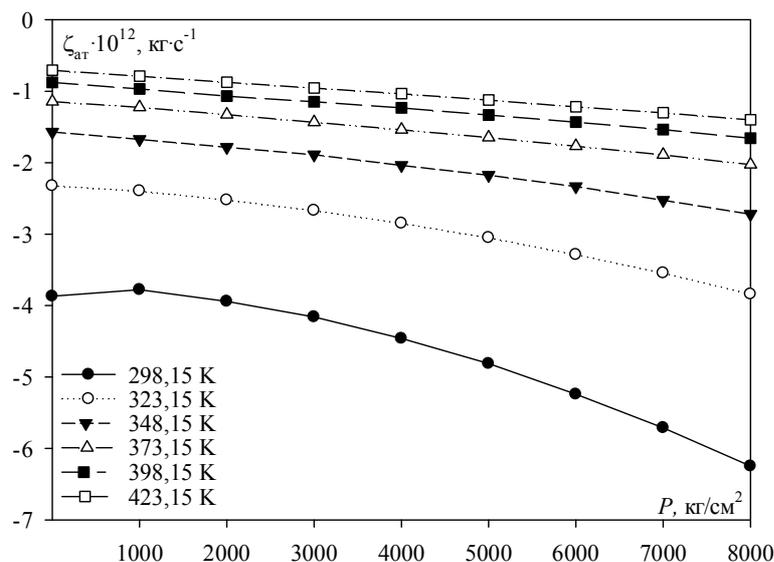


Рисунок 3. Зависимость  $\xi_{ат}$  иона  $H_3O_2^+$  от давления при различных температурах

Уменьшение КАТ с ростом давления для  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  является, вероятно, результатом уплотнения структуры растворителя. Ближняя сольватация в предельно разбавленном растворе обусловлена короткодействующими ион-молекулярными (ИМ) и межмолекулярными (ММ) взаимодействиями [19]. Рассматривая  $\zeta_{\text{ат}}$  в качестве количественной характеристики кинетической устойчивости ионного сольвата, представим его в виде двух составляющих:

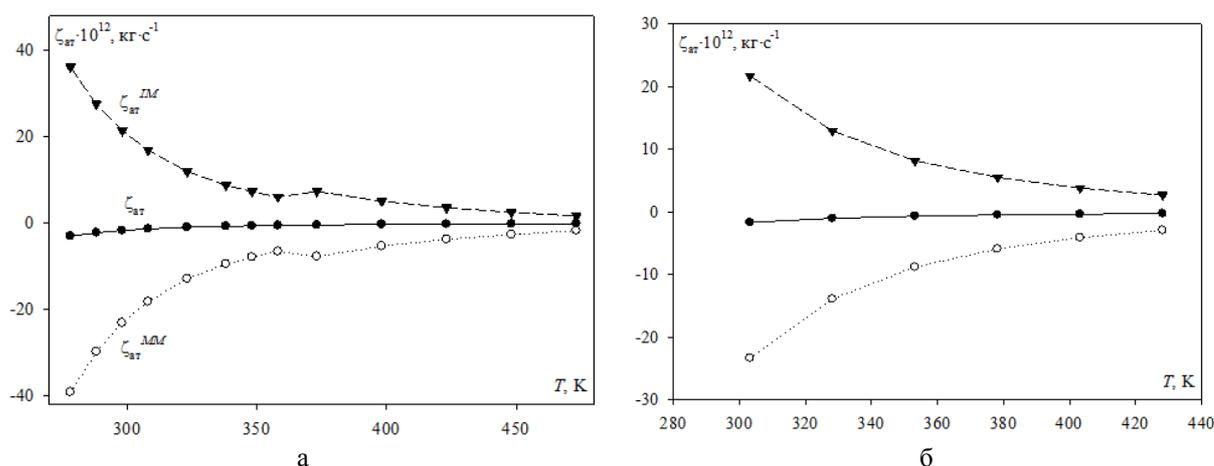
$$\zeta_{\text{ат}} = \zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} + \zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}, \quad (5)$$

где  $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}$  – составляющая КАТ, связанная с взаимодействием молекулы растворителя, удаленной из сольватной оболочки иона, с молекулой в объеме растворителя;  $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}$  – составляющая КАТ, связанная с выходом молекулы растворителя из сольватной оболочки иона.

Составляющую КАТ  $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}$  рассчитывали по уравнению (6):

$$\zeta_{\text{ат}} = \frac{\Delta G_{\text{ММ}}^*}{D^* N_A}, \quad (6)$$

где  $D^*$  – коэффициент самодиффузии молекул растворителя [27],  $\Delta G_{\text{ММ}}^*$  – составляющая изменения энергии Гиббса короткодействующего взаимодействия молекул растворителя, которые находились вблизи иона, со своими соседями, при удалении первых на некоторое расстояние от иона. Величину  $\Delta G_{\text{ММ}}^*$  рассчитывали по методике [28] с использованием теории диэлектриков Кирквуда-Онзагера – Фрелиха, развитой Винкельманом [29]. Расчет составляющих производили для иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  при давлении насыщенного пара и при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$  при  $T = 273,15 - 473,15 \text{ К}$ . На рис. 4 представлены величины  $\zeta_{\text{ат}}$  и его составляющие для иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  в воде при давлении насыщенного пара ( $P = 1 \text{ кг/см}^2$ ) (рис. 4а), при давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$  (рис. 4б) при температурах  $273,15 - 473,15 \text{ К}$ . Из-за отсутствия необходимых для расчета данных при более высоких давлениях, аналогичные расчеты не производили.



**Рисунок 4.** Зависимость коэффициента аттракционного трения ( $\zeta_{\text{ат}}$ ) иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  и его составляющих ( $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}$  и  $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}$ ) от температуры при: а) давлении насыщенного пара; б) при  $1000 \text{ кг/см}^2$

Из анализа данных по влиянию различных факторов на составляющие  $\zeta_{\text{ат}}$  установлены следующие закономерности.

1. Составляющие КАТ для иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  при указанных параметрах состояния имеют противоположные знаки:  $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} < 0$ ,  $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}} > 0$ . Общий знак  $\zeta_{\text{ат}}$ , определяемый уравнением (5), связанный со структурным изменением растворителя, зависит от преобладающего влияния одной из составляющих.

2. С ростом температуры  $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}$  увеличивается, а  $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}$  уменьшается (рис. 4).

3. Для  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ -ионов в воде имеет место переход от отрицательной к положительной гидратации, что соответствует равенству  $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} = \zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}$ .

В случае положительной сольватируемости иона для выхода из его первичной оболочки молекуле воды необходимо преодолеть потенциальный барьер, величина которого больше, чем аналогичная в чистом растворителе. В величинах коэффициента аттракционного трения :

$$\zeta_{\text{ат}} > 0 \text{ при } \zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} < 0; \zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}} > |\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}|; \zeta_{\text{ат}} = \zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} + \zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}} > 0.$$

При отрицательной сольватируемости иона ( $\zeta_{ат} < 0$ ), потенциальный барьер, связанный с выходом молекулы воды из первичной гидратной оболочки, меньше, чем в чистом растворителе. Следовательно:  $\zeta_{ат} < 0$  при  $\zeta_{ат}^{MM} < 0$ ;  $\zeta_{ат}^{IM} < |\zeta_{ат}^{MM}|$ ;

$\zeta_{ат} = \zeta_{ат}^{MM} + \zeta_{ат}^{IM} < 0$ . Другими словами, положительная гидратируемость иона характеризуется преобладающим влиянием абсолютных значений составляющей, связанной с дегидратацией ( $\zeta_{ат}^{IM} > |\zeta_{ат}^{MM}|$ ), в то время как при отрицательной сольватируемости, наоборот,  $|\zeta_{ат}^{MM}| > \zeta_{ат}^{IM}$ . При равенстве составляющих  $\zeta_{ат}$  происходит переход от отрицательной гидратации к положительной.

Таким образом, отрицательная сольватируемость иона связана с преобладающим влиянием в растворе межмолекулярных взаимодействий, по сравнению с ион-молекулярным, что соответствует более слабому обмену М-М по сравнению с обменом I-М. Отсюда усиление отрицательной гидратируемости свидетельствует об усилении обмена I-М, т.е. о более слабой удерживаемости молекул воды протоном. Иными словами,  $\zeta_{ат}$  будет тем более отрицательным, чем сильнее связи молекула – молекула и чем слабее связи I-М. Некоторое ослабление отрицательной сольватируемости ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  в области  $T \leq 298,15 \text{ K}$  и давлений  $P \geq 1 - 1000 \text{ кг/см}^2$  связано с образованием в жидкой воде полостей [30], которые при дальнейшем увеличении  $T$  и  $P$  исчезают вследствие более тесного прижатия молекул воды друг к другу.

Уменьшение величины  $\frac{\partial \zeta_{ат}}{\partial P}$  с ростом давления для отрицательно гидратированных ионов является, вероятно, результатом упрочнения структуры растворителя за счет короткодействующих некулоновских взаимодействий.

Давление весьма существенно влияет на структуру воды [31]. Аномально высокая сжимаемость воды связывается [31] не только с уменьшением межмолекулярных расстояний, но и с изменением степени упорядоченности структуры. Под влиянием давления может изменяться структура сольватов и их устойчивость. Несмотря на противоположное влияние  $T$  и  $P$  на отрицательную сольватируемость ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , ПМЭП протона, в отличие от обычных ионов, при повышении температуры и давления, увеличивается. ПМЭП отрицательно гидратируемых ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  с ростом давления падает в интервале температур  $298,15 - 423,15 \text{ K}$ . При этом КАТ становится более отрицательным. Последний факт является доказательством того, что в случае ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  проявляется своя специфика, связанная с характером короткодействующих взаимодействий протона с молекулами растворителя.

В зависимости от значения параметров  $T$ ,  $P$  прототропный перенос реализуется по 2-м механизмам [10]:

1) гидрониевый перенос протона от иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  к молекулам «свободной воды»:



2) структурная диффузия катиона Цунделя, которая обусловлена его отрицательной сольватацией [1] и наличием молекул «свободной воды» [32]. Отрицательная сольватируемость приводит к пересольватации протона внутри комплекса  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , что обуславливает перестройку электронной структуры в системе химических связей в «квазисимметричном» ионе  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (рис. 5).

Пересольватация протона внутри комплекса  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  является неоднозначным процессом. В зависимости от направления смещения равновесия (II) возможны два случая (рис. 5): распад катиона Цунделя без обмена протоном и его изомеризация с обменом протоном между молекулами воды. Второй случай отвечает переносу протона. В этом случае ковалентная связь в  $\text{H}_3\text{O}^+$  сначала растягивается вследствие отталкивания между связующей и несвязующей электронными парами, а затем превращается в H-связь. При этом H-связь между  $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$  превращается в ковалентную.

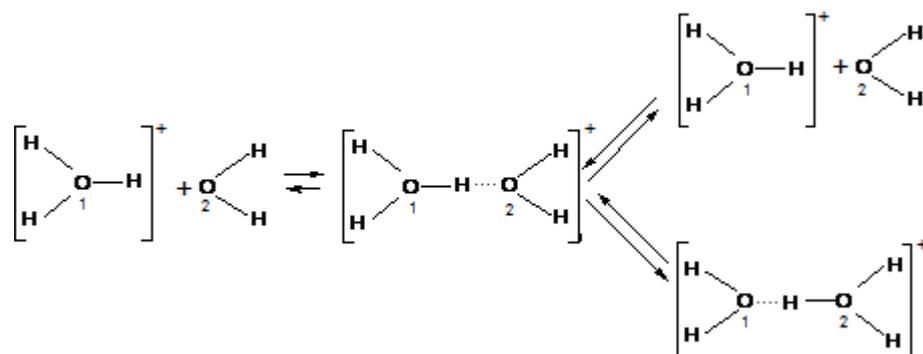


Рисунок 5. Схема переноса протона в воде.

Важнейшим фактором, обеспечивающим структурную диффузию протона, являются тепловые и поляризационные флуктуации в растворителе, обуславливающие перегруппировку первой сольватной оболочки протона. Ключевую роль при перегруппировке структуры играют молекулы «свободной воды».

Теоретическое объяснение Н-связи в фрагменте  $[-O-H^+ \dots O-]$  можно получить в рамках концепции гипервалентной (трехцентрковой, четырехэлектронной) связи [33], образование которой отвечает перераспределению электронной плотности и её накоплению не только на концевых атомах фрагмента, но и комплекса в целом. Последнее приводит к динамической неустойчивости катиона  $H_5O_2^+$  и способствует пересольватации протона. Повышение давления, по-видимому, приводит к уменьшению устойчивости катиона Цунделя и к постепенному смещению равновесия (I) (рис. 5) влево, т.е. к распаду катиона Цунделя. Следовательно, структурная диффузия по мере роста давления будет заменяться гидрониевым переносом.

Специфика ближней сольватации ионов и её изменение с изменением параметров состояния связаны с характером короткодействующих взаимодействий, которые, как известно, имеют квантовое происхождение. Их характерной особенностью является то, что они на «больших» расстояниях соответствуют межчастичному притяжению, а на очень «коротких» – сильному отталкиванию, которые обусловлены взаимодействием электронных облаков взаимодействующих частиц (молекул, ионов), а также силами ядерного характера. Увеличение или уменьшение  $\zeta_{ат}$  с ростом давления можно связать с усилением или ослаблением ближней сольватации, т.е. с притяжением или с отталкиванием.

Знак и величина вкладов от короткодействующих взаимодействий I-M и M-M в величину  $\zeta_{ат}$  определяют динамическую структуру и кинетические свойства растворов электролитов. Инверсия знака барического коэффициента в области невысоких температур  $\sim 298,15 - 323,15$  К при давлении до  $1000 \text{ кг/см}^2$  может быть связана и с изменением координационного числа воды в растворе или в комплексе  $[H(H_2O)_2]^+$ .

### Литература

1. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Ближняя сольватация и подвижность ионов в предельно разбавленных спиртовых и водных растворах галогеноводородов // Укр. хим. журн. – 2012. – Т. 78. – № 8. – С. 82 – 91.
2. Кластерная структура воды (обзор) / С.Д. Захаров, И.В. Мосягина. – Москва: ФИАН. – 2011. – 24 с. (Препринт).
3. Pura S. Ion association anhydrous ferric chloride in primary alcohols at different temperatures // J. Mol. Liquids. – 2007. – V. 136. – № 1-2. – P. 64 – 70.
4. Agmon N. The Grotthuss mechanism // Chem. Phys. Lett. – 2005. – V. 244. – № 5-6. – P. 456 – 462.
5. Asthagiri D., Pratt L.R., Kress J.D. Ab initio molecular dynamic and quasichemical study of  $H^+(aq)$  // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2005. – V. 244. – № 19. – P. 6704 – 6708.
6. Markovitch O., Agmon N. Structure and energetics of the hydronium hydration shells // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – № 12. – P. 2253 – 2256.
7. Cukierman S. Proton mobilities in water and in different stereoisomers of covalently linked gramicidin A channels // Biophys. J. – 2000. – V. 78. – № 4. – P. 1825 – 1834.

8. Markovitch O., Chen H., Izvekov S., Paesani F., Voth G.A., Agmon N Special pair dance and partner selection: elementary steps in proton transport in liquid water // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – № 31. – P. 9456–9466.
9. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз/ Отв. ред. А.Ю.Цивадзе. – М.: изд-во ЛКИ. – 2008. – С. 200 – 261.
10. Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Spohr E., Ulstrup J. Kinetics of proton transport in water // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – № 15. – P. 3351–3366.
11. Kreuer K.-D., Paddison J.S., Spohr E., Schuster M. Transport in proton conductance for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology// *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4637 – 4678.
12. Voth G.A. Computer simulation of proton solvation and transport in aqueous and biomolecular systems // *Acc. Chem. Res.* – 2006. – V. 39. – № 2. – P. 143-150.
13. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды // *УФН.* – 2006. – Т. 146. – № 8. – С. 833 – 845.
14. Yao S.H., Lee J., Robinson G.W. Water structure affected by a weak base // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – № 15. – P. 5698 – 5700.
15. Urquidi J., Singh S., Cho C.H., Robinson G.W. Origin of temperature and pressure effects on radial distribution function of water// *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 103. – № 12. – P. 2348 – 2350.
16. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Влияние температуры на аномальную электрическую проводимость протона в бесконечно разбавленных спиртовых растворах иодоводорода // *Укр. хим. журн.* – 2011. – Т. 77. – № 4. – С. 14 – 21.
17. Ларионов Э.Г. Предельная эквивалентная электропроводность HCl и аномальная подвижность протона в воде при температурах до 150°C и давлениях до 8000 кг/см<sup>2</sup> // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* – 1976. – №5 – С. 3-9.
18. Leopold K.R. Hydrated acid clusters// *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 2011. – V. 62. – P. 327–349.
19. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР. – 1957. – 183 с.
20. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Отлейкина Е.П. Новый параметр структурных эффектов ионов в растворителе // *Вестн. Харьков. ун-та.* – 1998. – №2, химия. – С. 149-152.
21. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д., Либрович Н.Б. Структура сольватов протона в растворах и их колебательные спектры // *Успехи химии.* – 1995. – Т. 64, № 10. – С. 963-974.
22. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир. – 1976. – 596 с.
23. Ларионов Э.Г. К расчету предельной электропроводности индивидуальных ионов при высоких температурах и давлениях // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* – 1976. – №6 – С. 3-9.
24. Краткий справочник физико-химических величин. / А.А. Равдель, А.М. Пономарева – Изд-во Спец. Лит., 1983. – 232 с.
25. Вдовенко В.М., Гуриков Ю.В., Леггин Е.К. Термодинамика двухструктурной модели воды. I. О структуре тяжелой воды // *Ж. структурн. химии.* – 1966. – Т. 7. – № 6. – С. 819 – 824.
26. Самойлов О.Я., Носова Т.А. Структурные особенности воды// *Ж. структурн. химии.* – 1965. – Т. 6. – № 5. – С. 798 – 808.
27. Krynicki K., Green C.D., Sawyer D.W. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water// *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1978. – V. 66. – P. 199-208.
28. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Межионные взаимодействия в спиртовых растворах электролитов // *Ж. физ. хим.* – 2008. – Т. 82. – № 9. – С. 1681 – 1684.
29. Журавлев В.И., Усачева Т.М. Равновесные диэлектрические свойства бутандиолов// *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 274 – 278.
30. Horne N.A., Axelrod E.H Proton mobility and electron exchange in aqueous media // *J. Chem. Phys.* – 1964. – Vol. 40, №6. – P. 1518-1522.
31. Горбатый Ю.Е. Возможности дифракционных методов в исследовании водных систем при высоких температурах и давлениях// *Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях. Межвуз. сб. научн. трудов.* – Иваново. – 1986. – С. 83-91.
32. Frank H.S., Wen W.V. Ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure // *Disc. Faraday Soc.* – 1957. – Vol. 24. – P. 133-140.
33. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. Учебник. – 2005. – Спб.: Изд-во С.-Петербургск. ун-та. – 656 с.

## References

1. Bulavin V.I., Vyunnik I.N. Blizhnyaya solvatatsiya i podvizhnost' ionov v predel'no razbavlennykh spirtovykh i vodnykh rastvorakh galogenovodorodov //Ukr. Khimich. Zh.– 2012. – T. 78. – № 8. – S. 82 – 91.
2. Klasternaya struktura vody (obzor) / S.D. Zakharov, I.V. Mosyagina. – Moskva: FIAN. – 2011. – 24 s. (Preprint).
3. Pura S. Ion association anhydrous ferric chloride in primary alcohols at different temperatures //J. Mol. Liquids. – 2007. – V. 136. – № 1-2. – P. 64 – 70.
4. Agmon N. The Grotthuss mechanism //Chem. Phys. Lett. – 2005. – V. 244. – № 5-6. – P. 456 – 462.
5. Asthagiri D., Pratt L.R., Kress J.D. Ab initio molecular dynamic and quasichemical study of H+(aq)//Proc. Natl. Acad. Sci. USA.– 2005. – V. 244. – № 19. –P. 6704 –6708.
6. Markovitch O., Agmon N. Structure and energetics of the hydronium hydration shells // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. –№ 12. –P. 2253–2256.
7. Cukierman S. Proton mobilities in water and in different stereoisomers of covalently linked gramicidin A channels //Biophys. J. – 2000. –V. 78. – № 4. – P.1825–1834.
8. Markovitch O., Chen H., Izvekov S., Paesani F., Voth G.A., Agmon N Special pair dance and partner selection: elementary steps in proton transport in liquid water //J. Phys. Chem. B.– 2008. – V. 112. –№ 31. – P. 9456–9466.
9. Lagodzinskaya G.V., Yunda N.G., Manelis G.B. Srukturnaya samoorganizatsiya v rastvorakh i na granitse razdela faz/ Otv. red. A.Yu. Tsivaddze. – M.:zd-vo LKI. – 2008. – S. 200 – 261.
10. Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Spohr E., Ulstrup J. Kinetics of proton transport in water //J. Phys. Chem. B.– 2003. – V. 107. – № 15. – P. 3351–3366.
11. Kreuer K.-D., Paddison J.S., Spohr E., Schuster M. Transport in proton conductance for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology// Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4637 – 4678.
12. Voth G.A. Computer simulation of proton solvation and transport in aqueous and biomolecular systems // Acc. Chem. Res. – 2006.– V. 39. – № 2. – P. 143-150.
13. Sarkisov G.N. Strukturnye modeli vody //Uspekhi fiz. nauk. – 2006. – T. 146. – № 8. – S. 833 – 845.
14. Yao S.H., Lee J., Robinson G.W. Water structure affected by a weak base //J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112. – № 15. – P. 5698 – 5700.
15. Urquidi J., Singh S., Cho C.H., Robinson G.W. Origin of temperature and pressure effects on radial distribution function of water//Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 103. – № 12. – P. 2348 – 2350.
16. Bulavin V.I., Vyunnik I.N. Vliyanie temperatury na anomal'nyu elektricheskuyu provodimost' protona v beskonechno razbavlennykh spirtovykh rastvorakh iodovodoroda // Ukr. Khimich. Zh.– 2011. – T. 77. – № 4. – S. 14 – 21.
17. Larionov E.G. Predel'naya ekvivalentnaya elektroprovodnost' HCl i anomal'naya podvizhnost' protona v vode pri temperaturakh do 150°C i davleniyakh do 8000 kg/sm<sup>2</sup> // Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. – 1976. – №5 – S. 3-9.
18. Leopold K.R. Hydrated acid clusters//Ann. Rev. Phys. Chem. – 2011. – V. 62. – P. 327 –349.
19. Samojlov O.Ya. Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidratatsiya ionov.– M.: izd-vo AN SSSR. – 1957. – 183 s.
20. Vyunnik I.N., Kalugin O.N., Otlejkina E.P. Novyj parametr strukturnykh effektov ionov v rastvoritele // Vestn. Khark. un-ta. – 1998. –№2, khimiya. – S. 149-152.
21. Yukhnevich G.V., Tarakanova E.G., Majorov V.D., Librovich N.B. Struktura sol'vatov protona v rastvorakh i ikh kolebatel'nye spektry // Uspekhi khimii. –1995. – T. 64, № 10. – S. 963-974.
22. Erdei-Gruz T. Yavleniya perenosa v vodnykh rastvorakh. – M.: Mir. – 1976. – 596 s.
23. Larionov E.G. K raschetu predel'noj elektroprovodnosti individual'nykh ionov pri vysokikh temperaturakh i davleniyakh // Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. – 1976. – №6 – S. 3-9.
24. Kratkij spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin / A.A. Ravdel', A.M. Ponomareva – Izd-vo Spez. Lit., 1983. – 232 s.
25. Vdovenko V.M., Gurikov Yu.V., Legnin E.K. Termodinamika dvukhstrukturnoj modeli vody. I. O structure tyazhelej vody //Zh. Strukturn. khimii. – 1966. – T. 7. – № 6. – S. 819 – 824.

26. Samojlov O.Ya., Nosova T.A. Strukturnye osobennosti vody// Zh. Struktutrn. khimii. – 1965. – Т. 6. – № 5. – С. 798 – 808.
27. Krynicki K., Green C.D., Sawyer D.W. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water//Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1978. – V. 66. – P. 199-208.
28. Bulavin V.I., Vyunnik I.N. Mezhiionnye vzaimodejstviya v spirtovykh rastvorakh elektrolitov //Zh. fizich. khim. – 2008. – Т. 82. – № 9. – С. 1681 – 1684.
29. Zhuravlev V.I., Usacheva T.M. Ravnovesnye dielektricheskie svoystva butandiolov// Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. – 2010. –Т.51. – № 4. – С. 274 –278.
30. Horne N.A., Axelrod E.H Proton mobility and electron exchange in aqueous media // J.Chem. Phys. – 1964. – Vol. 40, №6. – P. 1518-1522.
31. Gorbatyj Yu.E. Vozmozhnosti difraktsionnykh metodov v issledovanii vodnykh sistem pri vysokikh temperaturakh i davleniyakh// Termodinamicheskie svoystva rastvorov pri ekstremal'nykh usloviyakh. Mezhevuz. sborn. nauchn. trudov. – Ivanovo. – 1986. – С. 83-91.
32. Frank H.S., Wen W.V. Ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure // Disc. Faraday Soc. – 1957. – Vol. 24. – P. 133-140.
33. Korol'kov D.V., Skorobogatov G.A. Teoreticheskaya khimiya. Uchebnik. – 2005. – St.Petersburg: izd-vo St.Petersburgsk. un-ta. – 656 s.

*Поступила в редакцию 14 октября 2013 г.*

В. І. Булавін, І. М. В'юнник, А. Є. Сависько. Ближня гідратація іонів у гранично розведених водних розчинах гідрогенгалогенів: вплив температури та тиску.

Проведено розрахунок коефіцієнта атракційного тертя (КАТ,  $\xi_{am}$ ) протона ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ),  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  іонів у воді при температурах від 273,15 до 473,15 К та тиску від 1 до 8000 кг/см<sup>2</sup> з використанням експериментальних літературних даних з граничної молярної електричної провідності іонів, що вказані вище. На підставі одержаних даних встановлено негативну гідратацію протона при вивчених температурах та тиску. Для  $\text{Cl}^-$  та  $\text{Br}^-$  іонів спостерігається перехід від негативної до позитивної гідратації, встановлені області температур та тиску, що відповідають цьому переходу. Показано, що негативна сольватація іонів пов'язана з переважаючим впливом короткодійних міжмолекулярних взаємодій в порівнянні з іон-молекулярними. Запропонована схема завбачуваного механізму прототропного переносу протона включає гідроній перенесення та структурну дифузію катіона Цунделя в об'ємі «вільного розчинника».

**Ключові слова:** вода, протон, гідрогенгалогени, негативна гідратація, коефіцієнт атракційного тертя, тиск, температура, пересольватація протона, механізм переносу протона.

V. I. Bulavin, I. N. Vyunnik, A. E. Savysko. Near hydration of ions in infinitely dilute solutions of hydrogen halogens: influence of temperature and pressure.

The calculation of attraction coefficient ( $\xi_{at}$ ) in water for proton, chloride- and bromide-ion was carried out over the temperature range from 273.15 to 473.15 K and pressure range from 1 to 8000 kg/cm<sup>2</sup> using the literary limiting electrical conductance of these ions. Negative hydration of proton was identified at all temperatures and pressures on the basis of the results we obtained. The transformation from negative to positive hydration was revealed for chloride- and bromide-ion. Temperature and pressure range, when this transition is observable, were determined. It is shown, that negative solvation is connected with prevailing influence of short-range intermolecular interactions as compared to ion-molecular. The scheme of the supposed mechanism of prototropic transfer of proton is offered. This scheme includes transfer of hydronium and structural diffusion of Zundel cation in volume of "free solvent".

**Key words:** water, proton, hydrogen halogens, negative hydratation, attraction coefficient, pressure, temperature, resolution of proton, mechanism of proton transfer.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

**Таблица 1.** Значения коэффициента аттракционного трения ( $\zeta_{am}$ , кг·с<sup>-1</sup>) для H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>-ионов в воде при различных температурах (Т, К) и давлениях (Р, кг/см<sup>2</sup>)

Т, К	$\zeta_{am} \cdot 10^{12}$ , кг·с <sup>-1</sup>																	
	1 кг/см <sup>2</sup>		1000 кг/см <sup>2</sup>		2000 кг/см <sup>2</sup>		3000 кг/см <sup>2</sup>		4000 кг/см <sup>2</sup>		5000 кг/см <sup>2</sup>		6000 кг/см <sup>2</sup>		7000 кг/см <sup>2</sup>		8000 кг/см <sup>2</sup>	
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
298.15	-1.71	-3.87	-1.68	-3.78	-1.77	-3.94	-1.88	-4.16	-2.03	-4.46	-2.21	-4.81	-2.42	-5.24	-2.66	-5.71	-2.92	-6.25
323.15	-0.99	-2.32	-1.04	-2.40	-1.10	-2.52	-1.18	-2.67	-1.27	-2.85	-1.37	-3.05	-1.49	-3.29	-1.62	-3.54	-1.77	-3.84
348.15	-0.65	-1.57	-0.70	-1.67	-0.76	-1.78	-0.81	-1.89	-0.89	-2.04	-0.96	-2.18	-1.04	-2.33	-1.13	-2.52	-1.23	-2.72
373.15	-0.45	-1.15	-0.49	-1.22	-0.55	-1.33	-0.60	-1.43	-0.65	-1.54	-0.71	-1.65	-0.77	-1.77	-0.83	-1.89	-0.90	-2.03
398.15	-0.33	-0.89	-0.38	-0.97	-0.43	-1.07	-0.47	-1.15	-0.51	-1.23	-0.56	-1.33	-0.61	-1.43	-0.66	-1.54	-0.72	-1.66
423.15	-0.25	-0.71	-0.29	-0.79	-0.34	-0.87	-0.38	-0.96	-0.42	-1.03	-0.46	-1.12	-0.51	-1.22	-0.55	-1.30	-0.60	-1.40

**Таблица 2.** Значения коэффициента аттракционного трения ( $\zeta_{am}$ , кг·с<sup>-1</sup>) для Cl<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup>-ионов в воде при различных температурах (Т, К) и давлениях (Р, кг/см<sup>2</sup>)

Р, кг/см <sup>2</sup>	$\zeta_{am} \cdot 10^{12}$ , кг·с <sup>-1</sup>											
	298.15 К		323.15		348.15 К		373.15 К		398.15 К		423.15 К	
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
1	-0.010	-0.21	0.077	-0.052	0.094	0.009	0.096	0.037	0.095	0.052	0.092	0.059
1000	-0.028	-0.24	0.046	-0.085	0.068	-0.019	0.075	0.014	0.075	0.030	0.074	0.039
2000	-0.074	-0.29	0.014	-0.12	0.036	-0.055	0.056	-0.010	0.057	0.009	0.057	0.021
3000	-0.13	-0.35	-0.017	-0.16	0.022	-0.073	0.035	-0.034	0.040	-0.010	0.041	0.003
4000	-0.19	-0.43	-0.056	-0.21	-0.008	-0.11	0.013	-0.060	0.023	-0.029	0.025	-0.015
5000	-0.26	-0.51	-0.097	-0.25	-0.036	-0.14	-0.009	-0.084	0.003	-0.051	0.009	-0.033
6000	-0.35	-0.61	-0.14	-0.31	-0.067	-0.18	-0.033	-0.11	-0.016	-0.073	-0.008	-0.052
7000	-0.44	-0.73	-0.20	-0.37	-0.11	-0.22	-0.058	-0.134	-0.036	-0.096	-0.026	-0.072
8000	-0.56	-0.86	-0.26	-0.44	-0.15	-0.27	-0.085	-0.17	-0.060	-0.12	-0.045	-0.094

## ФИЗИКО–ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183/.183.7+543.395+543.429.23+543.554.4+544.023.57+544.723

### ВПЛИВ ПРИРОДИ ТЕМПЛАТУ НА СТРУКТУРНІ, МОРФОЛОГІЧНІ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРМОСИЛІВ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ АМІНОГРУПАМИ

**О. С. Ткаченко, І. В. Христенко, А. А. Міхралієва, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холін**

Методом золь-гель синтезу з використанням катіонного та аніонного ПАР синтезовано два ормосили, Матеріал 1 і Матеріал 2, з питомими площами поверхні  $17\pm 2$  і  $176\pm 5$  м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> та середнім розміром пор 3.6 і 3.3 нм, відповідно. Видалення ПАР з матриці було більш ефективним для Матеріалу 1, ніж для Матеріалу 2. Протолітичні рівноваги за участю іммобілізованих аміногруп для обох матеріалів адекватно описує модель бідентатного зв'язування. Основність аміногруп у складі Матеріалу 2 вища ніж основність аміногруп у Матеріалі 1; протонування аміногруп обох матеріалів проходить під впливом ефектів негативної кооперативності.

**Ключові слова:** темплат, ормосил, бідентатне зв'язування, ефекти кооперативності.

#### Вступ

Синтез, дослідження і використання гібридних органо-мінеральних матеріалів на основі кремнезему – це галузь хімічного матеріалознавства, що інтенсивно розвивається. На поверхні кремнезему досить легко закріпити різні органічні модифікатори; органо-кремнеземні матеріали не набухають, відрізняються високою швидкістю масообміну, володіють високою термічною та механічною стійкістю, мають великі питомі площі поверхні, є ефективними прекурсорами для створення матеріалів з унікальними властивостями та широким спектром застосування: в сорбції [1-4], каталізі [5,6], електрохімічному аналізі [7,8], екстракції [5,9] та хроматографії [5,10]. Для закріплення органічних модифікаторів на поверхні кремнеземної матриці використовують, переважно, три методи: а) нековалентну іммобілізацію модифікатора [11]; б) ковалентне прищеплення модифікуючого реагенту на поверхню з можливою наступною хімічною модифікацією [12]; в) золь-гель технологію [2,6,8], в основі якої лежить реакція гідролітичної поліконденсації силоксанів та органосилоксанів у водно-етанольно-аміачному середовищі за відсутності чи у присутності поверхнево-активних речовин (темплатів). Останній метод найбільш привабливий та найшвидший, оскільки дозволяє контролювати морфологічні та структурні характеристики матеріалів, а використання темплату дає можливість отримати силікатні матеріали, що характеризуються високою питомою поверхнею, фіксованими об'ємом та діаметром пор. Це поширює використання матеріалів у процесах селективної сорбції, каталізі, в якості оптичних і електрохімічних сенсорів. Типові методики синтезу мезопоруватих матеріалів включають стадії формування первинної структури, гідротермальну обробку та видалення темплату.

Серед органо-мінеральних матеріалів, добутих золь-гель технологією, поширеного використання набули аміновмісні ормосили [4,6,8]. Аміновмісні ормосили, отримані без використання темплату, характеризуються нерегулярною структурою та широким розподілом за розміром пор [2,8], що суттєво впливає на швидкість дифузії в порах та сорбційну ємність матеріалів, і, як наслідок, ускладнює практичне використання матеріалів. Збільшення питомої концентрації закріплених аміногруп частково вирішує дану проблему, але в той же час призводить до збільшення кількості водневих зв'язків між аміно та силанольними групами, а отже, і до формування більшого напівциклічного каркасу, який потребує більшого місця в порах, ніж при меншій кількості водневих зв'язків, і тим самим сприяючи зменшенню площі поверхні матеріалів [13].

В роботі [6] вивчали властивості та структуру аміновмісних ормосилів, отриманих із використанням темплату. Матеріали характеризувалися упорядкованою структурою, розмір пор був у межах 3.6-3.7 нм, але матеріали мали порівняно невисокий вміст аміногруп (<2 ммоль г<sup>-1</sup>). Можливість добування матеріалів з високим загальним вмістом аміногруп (>2 ммоль г<sup>-1</sup>) була показана авторами робіт [14,15]. Проте висока концентрація аміногруп за даними елементного

аналізу за відсутності кількісних характеристик основності аміногруп не дозволяє зробити висновки про реакційну здатність усіх іммобілізованих аміногруп, а, отже, і кількісно оцінити можливість і раціональність використання отриманих матеріалів.

Як було зазначено в попередніх дослідженнях [4,8], кількісна характеристика протолітичних властивостей закріплених аліфатичних амінів є необхідним етапом дослідження фізико-хімічних властивостей органокремнеземів. Протолітичні властивості закріплених груп визначають їх реакційну здатність та стійкість утворених ними металокомплексів залежно від рН середовища. Зондування поверхні аміноксерогелів іонами  $H^+$  (побудова ізотерм адсорбції іонів  $H^+$ ) та кількісний фізико-хімічний аналіз (КФХА) [12] дозволяють знайти кількість видів і стехіометричний склад продуктів реакцій у приповерхневому шарі та константи рівноваги відповідних процесів, і, тим самим, визначити напрямки раціонального використання матеріалів даного типу в якості сорбентів для органічних барвників [4] і як платформи для створення сенсорів на неорганічні іони [8] та на біологічно активні речовини.

Метою даної роботи був синтез гомопористих аміновмісних ормосилів із високим вмістом аміногруп та вивчення впливу природи темплату на структурні, морфологічні та сорбційні властивості матеріалів.

### Експериментальна частина

*Вихідні реагенти:* тетраетоксисилан (ТЕОС), 3-амінопропілтриетоксисилан (АПТЕС), цетильтриметиламоній бромід (ЦТАБ), натрій додецилсульфат (НДС) (всі Merck, >98%), етанол із вмістом основної речовини 96% (Дубов'язівський спиртовий завод, Україна), амоній ацетат ( $CH_3COONH_4$ ), соляна кислота (HCl) і калій нітрат ( $KNO_3$ ) (всі Реахім, Росія, 99%), дистильована та бідистильована вода. Реактиви використовувалися без попереднього очищення.

Розчин соляної кислоти готували з фіксаналу. Розчин  $KNO_3$  з концентрацією  $0.1$  моль  $л^{-1}$  готували шляхом розчинення наважки солі в бідистильованій воді.

*Синтез матеріалів.* Матеріал 1 синтезували за модифікованою процедурою [14]:  $1.77$  г ЦТАБ розчиняли в  $25$  мл етанолу, потім одночасно додавали по  $4$  мл ТЕОС і АПТЕС при постійному перемішуванні за невеликої швидкості. Через  $10$  хв. додавали  $8$  мл дистильованої води і продовжували перемішування протягом  $1$  год., додаючи кожні  $15$  хвилин по  $0.25$  мл HCl ( $0.1$  моль  $л^{-1}$ ). Отриману реакційну суміш залишали на  $24$  години у закритому бюксі. Далі порошок відфільтровували на воронці Бюхнера і промивали етиловим спиртом ( $5-7$  мл). Екстрагування ЦТАБ з матеріалу проводили підкисленням розчином етилового спирту ( $90$  мл етанолу та  $10$  мл HCl) за допомогою зворотного холодильника при  $90^\circ C$  протягом  $10$  год. Охолоджували при кімнатній температурі, матеріал відфільтровували на воронці Бюхнера, промивали дистильованою водою. Висушування проводили в мікрохвильовій печі протягом  $10$  хв при потужності випромінювання  $70$  Вт, потім  $5$  хв при потужності випромінювання  $150$  Вт.

Матеріал 2 було отримано за зміненою методикою [15]:  $0.79$  г НДС розчиняли в  $40$  мл дистильованої води при температурі  $60^\circ C$ , потім при постійному перемішуванні додавали  $4$  мл АПТЕС, через  $2$  хв. –  $4$  мл ТЕОС, через  $10$  хв. –  $8$  мл дистильованої води ( $20^\circ C$ ). Впродовж  $30$  хв. реакційну суміш перемішували, далі додавали два рази по  $0.4$  мл HCl ( $0.1$  моль  $л^{-1}$ ) кожні  $5$  хв. і продовжували перемішувати ще  $30$  хв. Отриману систему залишали у закритому бюксі на  $24$  год. Далі порошок відфільтровували на воронці Бюхнера та промивали дистильованою водою ( $5$  мл). Вимивання НДС з матеріалу та висушування отриманого Матеріалу 2 проводили за процедурою, аналогічно Матеріалу 1, в якості екстрагенту використовували розчин, приготований шляхом змішування  $72$  мл етилового спирту,  $28$  мл дистильованої води і  $2$  г  $CH_3COONH_4$ .

*Дослідження структури та властивостей аміноксерогелів.* Для отримання ізотерм адсорбції-десорбції рідкого азоту на поверхні аміноксерогелів при  $77.3$  К використовували апарат Nova Station B (Quantachrome Instruments, США). Перед проведенням експерименту поверхню матеріалів очищували від сорбованих газів при  $353$  К протягом  $4$  год. Питому площу поверхні матеріалів розраховували методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [16]. Середній розмір пор матеріалів приймали рівним положенню максимуму кривої розподілу за розмірами пор, яку розраховували методом Баррета-Джойнера-Геленди (БДГ) [17], використовуючи як вихідні дані ізотерму адсорбції рідкого азоту на поверхні.

За допомогою спектроскопії ядерного магнітного резонансу для ізотопів  $^{13}\text{C}$  та  $^{29}\text{Si}$  (CP/MAS ЯМР) при використанні спектрометра AC300/P (Bruker, США) визначали ефективність видалення темплату з пор матеріалів.  $^{13}\text{C}$  CP/MAS спектри вимірювали при використанні частоти імпульсу з часом контакту 4 мс, інтервал між імпульсами 1 с. Спектри  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS отримували при використанні частоти імпульсу із часом контакту 3 мс, інтервал між імпульсами 2 с. Адамтан і каолінит використовували як внутрішні стандарти для хімічних зсувів  $^{13}\text{C}$  та  $^{29}\text{Si}$ .

Для зондування поверхні матеріалів іонами  $\text{H}^+$  використали метод рН-метричного титрування. Для визначення рН розчинів використовували хімічне коло з переносом: скляний електрод із водневою функцією ЕС-10603, хлорсрібний електрод порівняння ЕВЛ-1МЗ (обидва ХімЛаб-орРеактив, Україна) та сольовий місток, заповнений насиченим розчином  $\text{KNO}_3$  в агар-агарі. Значення рН реєстрували за допомогою лабораторного іономіру U-160 Му (Измерительная Техника ИТ, Росія). Градування приладу проводили за стандартними буферними розчинами з точним значенням рН. Оцінка стандартного відхилення виміряних рН становила 0.02. Величина суспензійного ефекту не перевищувала 0.1 рН.

Попередні дослідження показали, що тривалість вимірювання – мінімум 30 хв. – забезпечує отримання рівноважних величин рН (в інтервалі 2-9) розчинів після додавання чергової порції розчину  $\text{HCl}$ . Зондування поверхні матеріалів іонами  $\text{H}^+$  проводили методом рН-метричного титрування при температурі  $25^\circ\text{C}$  та при іонній силі розчинів  $(0.1 - 2) \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{л}^{-1}$ . Точні наважки матеріалів (0.05 г) суспендували в 20 мл розчинів фонового електроліту і титрували  $0.1$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  розчином  $\text{HCl}$ . Суспензії безперервно перемішували та підтримували робочу температуру системи за допомогою мішалки з нагрівним елементом RCT IKAMAG (ІКА, Німеччина). Величини адсорбції розраховували як

$$q = \frac{C_i - [\text{H}^+]}{m_s} \cdot V \quad (1)$$

де  $C_i$  і  $[\text{H}^+]$  – початкова та рівноважна концентрації іонів  $\text{H}^+$  (моль  $\text{л}^{-1}$ ), відповідно;  $V$  – об'єм розчину (л);  $m_s$  – маса сорбенту (г).

Моделювання сорбційних процесів проводили з використанням програми CLINP 2.1 [18]. Для розрахунку констант протолітичних рівноваг можна застосовувати декілька моделей: ідеальної адсорбції (рівняння ізотерми Ленгмюра), хімічних реакцій, енергетичної неоднорідності або полідентатного зв'язування (МПЗ). Як було показано в роботі [2], остання з перерахованих моделей [1] надає найбільш змістовну інформацію про особливості протонізації аміногруп, що іммобілізовані в складі ормосилу. Тому для опису експериментальних даних використовували саме цю модель та відповідні розрахункові засоби [1,2]. Використання МПЗ надає можливість виявити та кількісно описати ефекти кооперативності, що впливають на протонування аміногруп. В моделі полідентатного зв'язування поверхню аміновмісного ормосилу розглядають як ансамбль незалежних сорбційних центрів  $\overline{Q}_Z$ , кожен з яких містить  $Z$  аміногруп, а зв'язування іонів  $\text{H}^+$  реакційними центрами описують як ступінчатий процес (рис. 1), що характеризується  $Z$  константами рівноваги  $K_i^{(Z)}$ ,  $i = 1, 2, \dots, Z$ . Для кожного випробуваного значення розміру полідентатного центру константи рівноваги розраховують, мінімізуючи критеріальний функціонал  $\chi_{\text{екс}}^2 = \sum_{k=1}^N w_k \cdot (q_k^{\text{поз}} - q_k^{\text{екс}})^2$ , де  $N$  – кількість експериментальних точок, статистичні ваги  $w_k = 1/(q_k^2 \cdot \sigma_r^2)$ ,  $\sigma_r$  – відносне стандартне відхилення значення  $q_k$  (в цій роботі  $\sigma_r$  приймали рівним 0.1).

Якщо справедлива нерівність  $\chi_{\text{екс}}^2 < \chi_f^2 (5\%)$ , де  $f = N - Z$  – число ступенів свободи, модель визнають адекватною експериментальним даним.

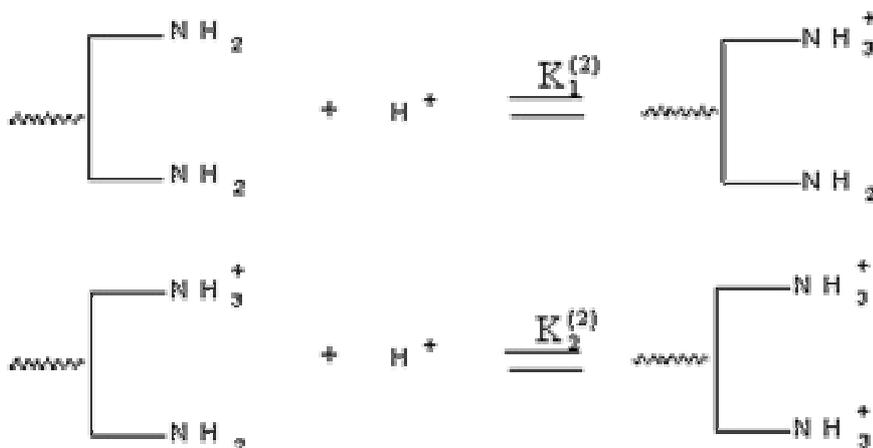
Іншим важливим параметр МПЗ є питома концентрація сорбційних центрів  $\overline{Q}_Z = t_Q / Z$ , де  $t_Q$  – питома концентрація всіх активних аміногруп (ефективна сорбційна ємність).

Ефективну сорбційну ємність, визначену з лінеаризованого рівняння ізотерми Ленгмюра  $\tilde{t}_Q$ , слід розглядати лише як попередню оцінку. Для більш об'єктивного розрахунку  $t_Q$  викори-

стали таку процедуру [19]: а) варіювали  $t_Q$  в інтервалі  $0.5 \cdot \tilde{t}_Q < t_Q < 1.5 \cdot \tilde{t}_Q$  і для кожного випробуваного значення  $t_Q$  визначали  $\chi_{екс}^2$ ; б) серед випробуваних  $t_Q$  обирали ті, використання яких забезпечує адекватне відтворення експериментальних даних ( $\chi_{екс}^2 < \chi_f^2 (5\%)$ ); в) знаходили середньозважену оцінку  $\overline{t_Q}$  як

$$\overline{t_Q} = \sum_{j=1}^J t_{Qj} \times \frac{(\chi_{екс}^2)_j^{-1}}{\sum_{j=1}^J (\chi_{екс}^2)_j^{-1}} \quad (2)$$

де  $J$  – кількість значень  $t_Q$ , для яких знайдено адекватні моделі. Отримане значення  $\overline{t_Q}$  використовували далі для розрахунку остаточних оцінок ступінчатих констант протонізації аміногруп.



**Рисунок 1.** Опис протонізації іммобілізованих амінів моделлю полідентатного зв'язування при  $Z=2$ .

Із результатів застосування МПЗ легко отримати інформацію про наявність і характер ефектів кооперативності. За їх відсутності зв'язування частинок сорбату кожним центром  $Q_Z$  описується єдиною характеристичною константою рівноваги. Тоді відношення ступінчатих констант рівноваги  $K_{i+1}^{(Z)} / K_i^{(Z)}$  дорівнюють статистичним факторам [1]

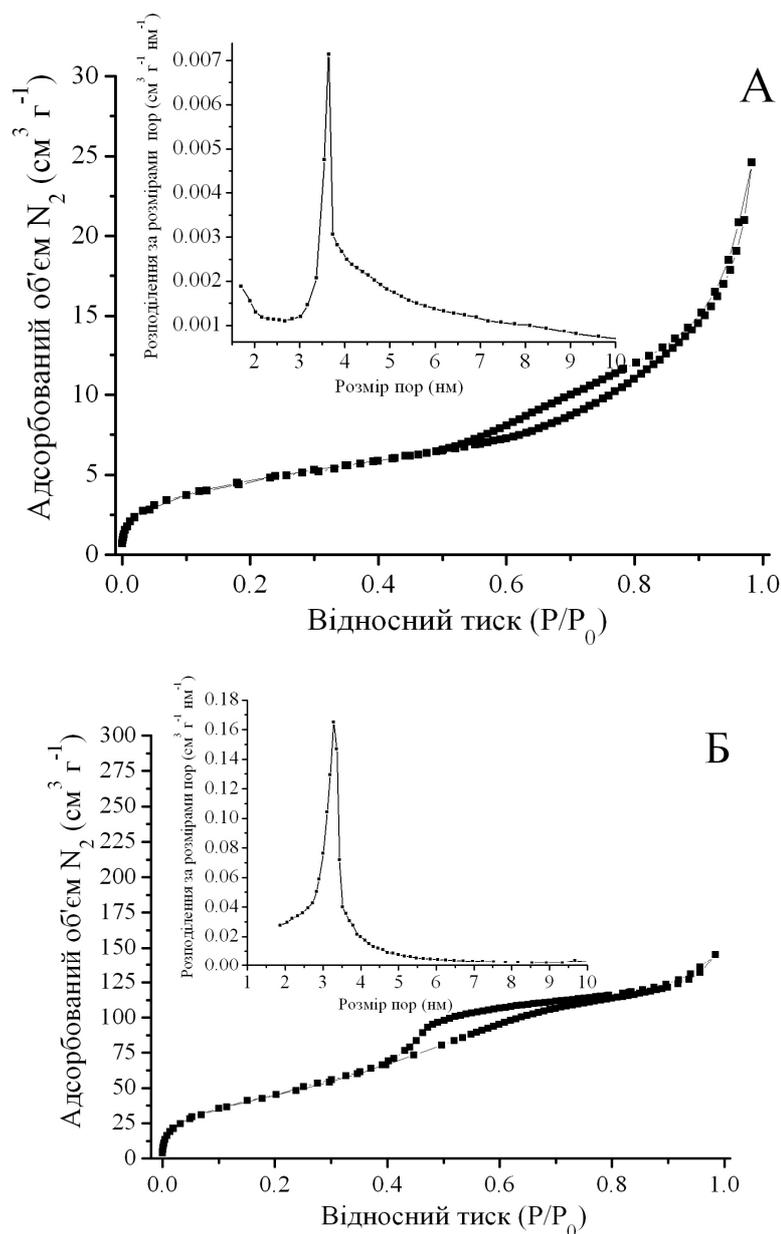
$$Y_{i+1} = \frac{(Z - i + 1) \cdot (i + 1)}{i \cdot (Z - 1)} \quad (3)$$

При позитивній кооперативності відношення  $K_{i+1}^{(Z)} / K_i^{(Z)}$  більше за  $Y$ , тоді як при негативній кооперативності  $K_{i+1}^{(Z)} / K_i^{(Z)} < Y$ .

### Результати та їх обговорення

Ізотерми сорбції-десорбції рідкого азоту на поверхні матеріалів представлені на рис. 2. Для обох досліджених матеріалів ізотерми відносяться до III, V типів ізотерм за класифікацією IUPAC [20]. Такі ізотерми характерні для сорбції мезопоруватими матеріалами при сильних взаємодіях адсорбент-адсорбат.

Наявність петлі гістерезису в ізотермах сорбції-десорбції є наслідком капілярної конденсації, що обумовлена пористою структурою сорбенту. Для досліджених матеріалів (рис. 2) не спостерігається досягнення межі насичення при найвищому значенні  $p/p^\circ$ , тому тип кривої гістерезису відноситься до типу НЗ. Для подібних матеріалів характерні агрегати пластинчастих частинок, що породжують щілиноподібні пори [20].



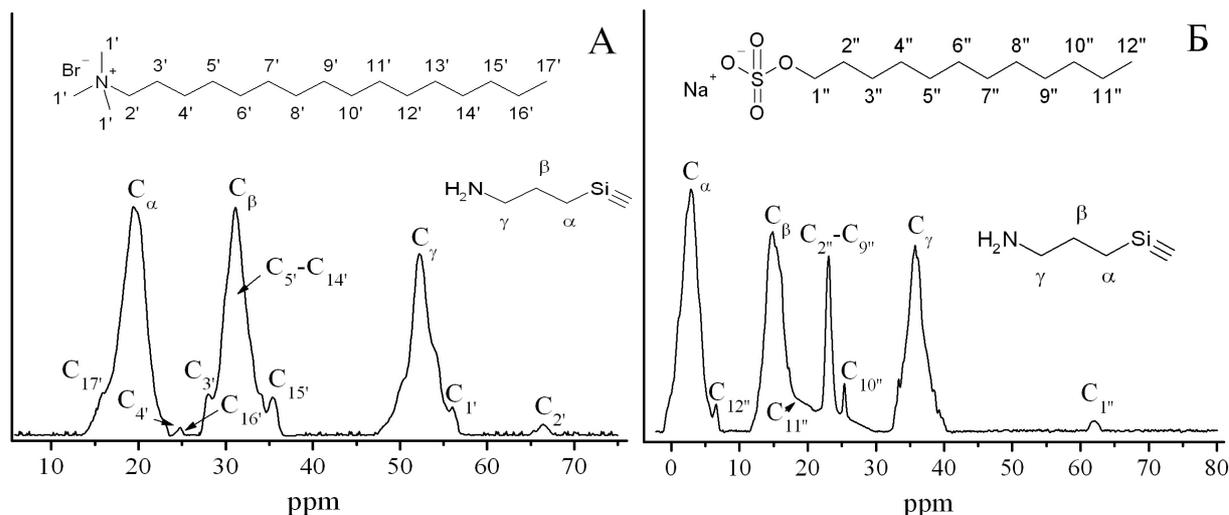
**Рисунок 2.** Ізотерми сорбції-десорбції рідкого азоту при 77.3 К на поверхні Матеріалу 1 (А) та Матеріалу 2 (Б). Вставлені рисунки: відповідні розподіли за розмірами пор для матеріалів

Розрахована за методом БЕТ питома площа поверхні Матеріалу 1 ( $S_{\text{пит}} = 17 \pm 2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ) значно нижча, ніж для Матеріалу 2 ( $S_{\text{пит}} = 176 \pm 5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ). Така різниця у значеннях питомої поверхні обумовлена, на наш погляд, різною хімічною природою темплату, що позначається на формуванні каркасу матриці матеріалу під час синтезу. При добуванні Матеріалу 1 використовувалася ПАР, з катіонними гідрофільними групами, які завдяки електростатичній взаємодії із слабкокислими силанольними групами (HO-Si~) кремнійвмісних реагентів, зумовлювали утворенню силосанового каркасу, орієнтованого силанольними групами навколо агрегатів ПАР. Після вимивання органічного темплату, утворені пори ставали насиченими силанольними групами. Амінопропільні радикали розміщувалися хаотично і на деяких ділянках утворювали водневі зв'язки з силанольними групами, збільшуючи розмір каркасу, а, отже, зменшуючи питому площу поверхні [13]. При синтезі Матеріалу 2, де використовувалася ПАР з аніонною гідрофільною частиною (сульфогрупою), каркас будувався інакше. Слабколужне середовище, яке підтримувало додаванням HCl до реакційної системи під час синтезу, стимулювало електростатичну взаємодію сульфогрупи аніонної ПАР з аміногрупою АПТЕС, в результаті чого утворював-

ся силосановий каркас, орієнтований амінопропільними групами навколо агрегатів ПАР [21]. У даному випадку кількість органічних радикалів, що розміщуються хаотично, значно менша, а, отже, і менше водневих зв'язків, які призводять до збільшення каркасу та зменшення площі поверхні.

На рис.2 наведено розраховані за методом БДГ розподіли пор за розмірами для кожного із матеріалів. Для обох матеріалів, незалежно від природи темплату, спостерігаються вузькі розподіли з центрами при 3.6 (Матеріал 1) та 3.3 нм (Матеріал 2), що вказує на монодисперсність матеріалів за розміром пор (у випадку аміновмісного ормосилу, отриманого без використання темплату, розподіл пор за розміром є широким [8]).

Ступінь вимивання ПАР з матеріалів можна якісно оцінити з характерних сигналів у  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектрах обох матеріалів (рис. 3).



**Рисунок 3.**  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектри Матеріалу 1 (А) та Матеріалу 2 (Б); в структурних формулах ЦТАБ (А), НДС (Б) та  $\gamma$ -амінопропілу пронумеровані атоми карбону.

Кількісно охарактеризувати частку ПАР, що залишилися в порах, важко, оскільки частина сигналів для атомів  $^{13}\text{C}$  молекул ПАР співпадає з сигналами атомів  $^{13}\text{C}$  амінопропільного радикалу. Дані по хімічним зсувам атомів  $^{13}\text{C}$  амінопропільної групи [8,22] наведено в Таблиці 1.

Аналіз  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектрів дозволяє стверджувати, що певна частка темплату присутня в порах обох матеріалів. Це, головним чином, молекули, блоковані силосановою матрицею, які змінюють хімічні зсуви для атомів  $^{13}\text{C}$  амінопропільного радикалу, але практично не впливають на властивості приповерхневого шару аміновмісних ормосилів [23].

Хімічні зсуви (рис. 3А)  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -атомів  $^{13}\text{C}$  у Матеріалі 1 зміщуються на 7 ppm в область слабких полів порівняно з аналогічними хімічними зсувами атомів  $^{13}\text{C}$  невпорядкованого аміновмісного ормосилу [8]. Оскільки хімічні зсуви атомів  $\text{C}_5 - \text{C}_{14}$  [24] частково співпадають із зсувами  $\text{C}_\beta$ , вони значно підсилюють сигнал, й інтенсивність сигналів  $\alpha$ -,  $\beta$ -атомів майже однакова, тоді як в матеріалах за відсутності ПАР у порах інтенсивність сигналів від атомів  $\text{C}_\beta$  менше [8, 22]. Ледь помітні хімічні зсуви від атомів  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_{15}$ ,  $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{17}$  (а в порівнянні зі зсувами атомів  $\text{C}_5 - \text{C}_{14}$  вони середньої інтенсивності [24]) вказують на невелику кількість ЦТАБ, що не вимився з Матеріалу 1.

Наявність вузької смуги інтенсивного сигналу (рис. 3Б) при 23 ppm (що відповідає зсувам атомів  $\text{C}_2 - \text{C}_9$  [25]) вказує на значно більшу кількість ПАР у Матеріалі 2, ніж у Матеріалі 1. На відміну від Матеріалу 1, у випадку Матеріалу 2 хімічні зсуви  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -атомів  $^{13}\text{C}$  зміщуються на 9 ppm в область сильних полів порівняно з аналогічними хімічними зсувами атомів карбону для невпорядкованого аміновмісного ормосилу [8]. Відносні положення та інтенсивність сигналів, а також їх форми для всіх трьох атомів карбону амінопропільного радикалу у Матеріалі 2 подібні, як і у випадку з матеріалами за відсутності ПАР в порах [8,22].

**Таблиця 1.** Хімічні зсуви атомів  $^{13}\text{C}$  в  $\gamma$ -амінопропілній групі.

	$\alpha$ -атом $^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	$\beta$ -атом $^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	$\gamma$ -атом $^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)
Матеріал 1	19	31	52
Матеріал 2	3	15	36
Аміновмісний ормосил <sup>1</sup>	12	24	45
Кремнезем з прищепленою на поверхню $\gamma$ -амінопропільною групою <sup>2</sup>	10	21	43

<sup>1</sup>Матеріал отримано методом гідролітичної поліконденсації ТЕОС і АПТЕС без використання темплату [8];

<sup>2</sup>Модифікований кремнезем отримано методом хімічної прививки АПТЕС на поверхню кремнезему [22].

$^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектроскопія була застосована для підтвердження наявності зв'язку  $\sim\text{Si}-\text{C}$ -, тобто для доказу того факту, що умови вимивання ПАР не призвели до видалення органічного модифікатору з кремнеземної матриці, а також для розрахунку мольних часток кремнійвмісних форм у добутих матеріалах.

$^{29}\text{Si}$  CP/MAS ЯМР спектри (в даній роботі не наведені) вказують на присутність двох різних груп атомів Si. Перша – це група атомів, що складають остов матриці: силосанові групи  $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ , ізольовані силанольні групи  $[\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}]$  та гемінальні силанольні групи  $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$ . До другої групи атомів відносяться кремнійвмісні угруповання, зв'язані хімічним зв'язком з атомами карбону  $\gamma$ -амінопропільних залишків ( $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OH})(\text{OSi})_2]$  та  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OSi})_3]$ ).

За  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS ЯМР спектрами розраховували мольні частки різних форм Si в матеріалах (Таблиця 2).

**Таблиця 2.** Мольні частки ( $\alpha$ , %) різних форм Si в матеріалах 1 та 2

	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OH})(\text{OSi})_2]$	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OSi})_3]$	$[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$	$[\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}]$	$[\text{Si}(\text{OSi})_4]$
Матеріал 1	18	29	9	16	28
Матеріал 2	20	23	4	18	35

Низьку концентрацію гемінальних силанольних груп на поверхні аміноксерогелів можна пояснити їхньою еволюцією з часом у силосанові та ізольовані силанольні групи, як було показано в роботі [26].

Оцінки ефективної сорбційної ємності, визначені за лінеаризованим рівнянням ізотерми Ленгмюра, становили для Матеріалів 1 та 2 1.45 та 1.59 ммоль  $\text{г}^{-1}$ , відповідно.

Використання моделі полідентатного зв'язування з  $Z = 1$  не забезпечило опису експериментальних даних у межах експериментальних похибок: мінімальні значення  $\chi_{\text{екс}}^2$  (109 та 119, відповідно) значно перевищували критичне значення  $\chi_{f=12}^2(5\%) = 21$ . Неможливість застосування моделі монодентатного зв'язування вказує на неідеальний характер адсорбції іонів  $\text{H}^+$ , а, отже, і на значущість ефектів кооперативності. Адекватного відтворення кривих рН-метричного титрування вдалося досягти при використанні моделі бідентатного зв'язування. Знайдені ефективні ємності обох матеріалів відносно іонів  $\text{H}^+$  і логарифми ступінчастих констант протонування аміногруп наведено в Таблиці 3. На рівноваги сорбції іонів  $\text{H}^+$  матеріалами впливають ефекти негативної кооперативності: при теоретичному значенні  $Y_1 = 4$  відношення ступінчастих констант  $K_2^{(2)} / K_1^{(2)}$  становлять для Матеріалу 1  $7 \cdot 10^{-3}$ , а для Матеріалу 2 –  $6 \cdot 10^{-3}$ . Основність аміногруп у складі Матеріалу 1 нижча, ніж основність таких груп у Матеріалі 2.

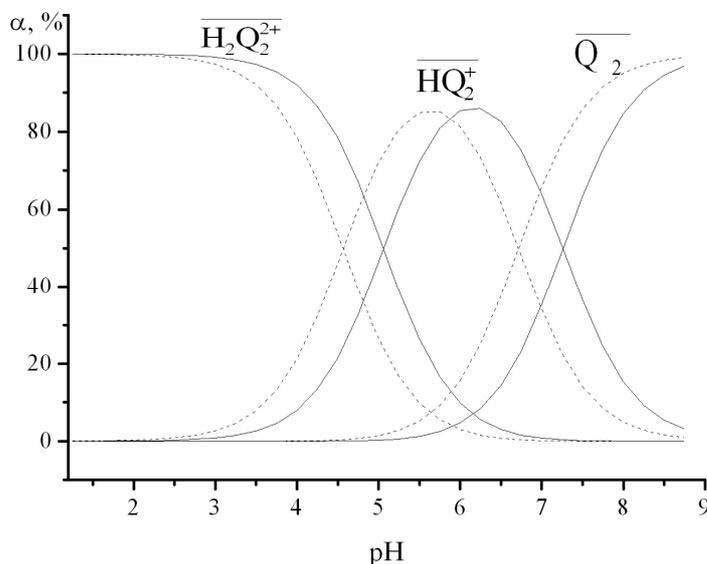
**Таблиця 3.** Параметри моделі бідентатного зв'язування.

	$\bar{t}_Q$ , ммоль $\text{г}^{-1}$	$\lg K_1^{(2)}$	$\lg K_2^{(2)}$	$K_2^{(2)} / K_1^{(2)}$	$\chi_{\text{екс}}^2$	$\chi_{f=11}^2(5\%)$
Матеріал 1	1.45	$6.72 \pm 0.06$	$4.57 \pm 0.06$	0.007	19.5	19.7
Матеріал 2	1.57	$7.26 \pm 0.06$	$5.06 \pm 0.06$	0.006	15.6	

За результатами моделювання розраховали залежності ступенів утворення хімічних форм на поверхні матеріалів від значень рН розчинів (рис. 4).

$$\alpha_i = \frac{[\overline{L}_i]}{[\overline{Q}_2] + [\overline{HQ}_2^+] + [\overline{H}_2Q_2^{2+}]} \times 100\%, \quad (4)$$

де  $[\overline{L}_i]$  – рівноважні концентрації хімічних форм  $\overline{Q}_2$ ,  $\overline{HQ}_2^+$  чи  $\overline{H}_2Q_2^{2+}$ .



**Рисунок 4.** Ступені утворення хімічних форм на поверхні Матеріалу 1 (пунктирні лінії) та Матеріалу 2 (суцільні лінії).

Той факт, що значна частка іммобілізованих аміногруп залишається протонованою навіть у нейтральному середовищі (рис. 4), указує на перспективність використання отриманих матеріалів для сорбції аніонних барвників.

### Висновки

Порівняння структурних характеристик двох аміновмісних ормосилів, отриманих за золь-гель методом при використанні в якості темплатів поверхнево-активних речовин, показує, що хімічна природа темплату впливає на значення питомої площі поверхні матеріалів: Матеріал 1 має значно меншу питому площу поверхні ( $17 \pm 2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), ніж Матеріал 2 ( $176 \pm 5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ). Середній розмір пор у обох матеріалів майже однаковий (3.6 та 3.3 нм, відповідно). Обом матеріалам властиві вузькі розподіли пор за розмірами, що відрізняє їх від невпорядкованих аміновмісних ормосилів. Основність аміногруп у складі досліджених ормосилів нижче основності н-пропіламіну у водних розчинах; протонування аміногруп під впливом ефектів негативної кооперативності.

### Литература

1. Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-n-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger / A. M.S. Lucho, A. V. Panteleimonov, Yu. V. Kholin, Y. Gushikem // Journal of Colloid and Interface Science. — 2007. — Vol. 310. — P. 47–56.
2. Построение моделей, описывающих протолитические равновесия на поверхности аминоксерогеля / А. Ю. Барабан, И. В. Христенко, О. С. Ткаченко [и др.] // Хімія, фізика та технологія поверхні. — 2012. — Т. 3, № 1. — С. 45–52. [<http://www.cpts.com.ua/images/stories/pdf/3/3.1/kholin.pdf>].
3. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—The temperature dependence and a

- thermodynamic multivariate analysis / A. R. Cestari, E. F. S. Vieiraa, G. S. Vieiraa [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. — 2009. — Vol. 161. — P. 307–316.
4. Адсорбция индигокармина аминоксерогелем из водных растворов / А. Ю. Барабан, В. В. Кравченко, Р. В. Сухов [и др.] // *Вісник Харківського національного університету*. — 2012. — № 1026, вип. 21(44). — С. 287–296. [<http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2012/32.pdf>].
  5. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules / S. Dash, S. Mishra, S. Patel, B. K. Mishra // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2008. — Vol. 140. — P. 77–94.
  6. Macquarrie D. J. Organically modified hexagonal mesoporous silicas. Clean synthesis of catalysts and the effect of high loading and non-catalytic second groups on catalytic activity of amine-derivatised materials / D. J. Macquarrie // *Green Chemistry*. — 1999. — Vol. 1, N 4. — P. 195–198.
  7. Electrooxidation of nitrite on a silica–cerium mixed oxide carbon paste electrode / G. Silveira, A. de Moraes, P. C. M. Villis [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2012. — Vol. 369. — P. 302–308.
  8. Hybrid silica-organic material with immobilized amino groups: surface probing and use for electrochemical determination of nitrite ions / O. Tkachenko, A. Rahim, A. Baraban [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. — 2013. — Vol. 67, N 1. — P. 145–154.
  9. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel / F. A. Pavan, S. L. P. Dias, E. C. Lima, E. V. Benvenuti // *Dyes and Pigments*. — 2008. — Vol. 76. — P. 64–69.
  10. Ionic liquid mediated sol–gel sorbents for hollow fiber solid-phase microextraction of pesticide residues in water and hair samples / M. Ebrahimi, Z. Es‘haghi, F. Samadi, M. S. Hosseini // *Journal of Chromatography A*. — 2011. — Vol. 1218. — P. 8313–8321.
  11. Morosanova E. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples / E. Morosanova, A. Velikorodny, Yu. Zolotov // *Fresenius J. Anal. Chem.* — 1998. — Vol. 361, N 3. — P. 305 – 308.
  12. Kholin Yu. Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces / Yu. Kholin, V. Zaitsev // *Pure and Applied Chem.* — 2008. — V. 80, N 7. — P. 1561–1592.
  13. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption / L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2003. — Vol. 221. — P. 221–230.
  14. Yang H. Characterization of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas directly synthesized with dimethyldecylamine and its application for decolorization of sulphonated azo dyes / H. Yang, Q. Feng // *Journal of Hazardous Materials*. — 2010. — Vol. 180. — P. 106–114.
  15. Haoquan Z. Amino and quaternary ammonium group functionalized mesoporous silica: An efficient ion-exchange method to remove anionic surfactant from AMS // H. Zheng, C. Gao, S. Che // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2008. — Vol. 116. — P. 299–307.
  16. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // — *Journal of the American Chemical Society*. — 1938. — Vol. 60. — P. 309–319.
  17. Barrett E. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / E. P. Barrett, E. G. Joyner, P. Halenda // *Journal of the American Chemical Society*. — 1951. — Vol. 73. — P. 373–380.
  18. <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
  19. Cooperativity Effects in Adsorption of Small Probes by Silica-Organic Hybrid Materials: Detection and Characterization / A. Panteleimonov, O. Tkachenko, A. Baraban [et al.] // *Adsorption*. Submitted.
  20. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul [et al.] // *Pure & Appl. Chem.* — 1985. — Vol. 57, N 4. — P. 603–619.

21. Anionic surfactant-templated mesoporous silica (AMS) nano-spheres with radially oriented mesopores / J. G. Wang, Q. Xiao, H. J. Zhou [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2008. — Vol. 323. — P. 332–337.
22. Structural Characterization of (3-Aminopropyl)triethoxysilane-Modified Silicas by Silicon-29 and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance / G. S. Caravajal, D. E. Leyden, G. R. Quinting, G. E. Maciel // *Anal. Chem.* — 1988. — Vol. 60. — P. 1776–1786.
23. Template Removal and Thermal Stability of Organically Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles / R. Kumar, H.T. Chen, J. L. V. Escoto [et al.] // *Chem. Mater.* — 2006. — Vol. 18, N 18. — P. 4319–4327.
24. Surfactant Organization in MCM-41 Mesoporous Materials As Studied by <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si Solid-State NMR / R. Simonutti, A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani // *Chem. Mater.* — 2001. — Vol. 13, N 3. — P. 771–777.
25. Berns A E. Effect of ramp size and sample spinning speed on CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectra of soil organic matter / A. E. Berns, P. Conte // *Organic Geochemistry*. — 2011. — Vol. 42. — P. 926–935.
26. Vega A. J. Study of structural evolution of silica gel using <sup>1</sup>H and <sup>29</sup>Si NMR / A. J. Vega, G. W. Scherer // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1989. — Vol. 111. — P. 153–166.

### References

1. Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-n-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger / A. M.S. Lucho, A. V. Panteleimonov, Yu. V. Kholin, Y. Gushikem // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2007. — Vol. 310. — P. 47–56.
2. A. Yu. Baraban, I. V. Khristenko, O. S. Tkachenko [i dr.] // *Hi'mi'ya, fi'zika ta tehnologi'ya poverhni'*. — 2012. — T. 3, № 1. — S. 45–52. [<http://www.cpts.com.ua/images/stories/pdf/3/3.1/kholin.pdf>] [in Russian]
3. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis / A. R. Cestari, E. F. S. Vieiraa, G. S. Vieiraa [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. — 2009. — Vol. 161. — P. 307–316.
4. A. Yu. Baraban, V. V. Kravchenko, R. V. Sukhov [i dr.] // *Visn. Hark. nac. univ.*, 2012, №1026, Ser. Him., issue 21(44), P. 287. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2012/32.pdf>] [in Russian]
5. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules / S. Dash, S. Mishra, S. Patel, B. K. Mishra // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2008. — Vol. 140. — P. 77–94.
6. Macquarrie D. J. Organically modified hexagonal mesoporous silicas. Clean synthesis of catalysts and the effect of high loading and non-catalytic second groups on catalytic activity of amine-derivatised materials / D. J. Macquarrie // *Green Chemistry*. — 1999. — Vol. 1, N 4. — P. 195–198.
7. Electrooxidation of nitrite on a silica–cerium mixed oxide carbon paste electrode / G. Silveira, A. de Moraes, P. C. M. Villis [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2012. — Vol. 369. — P. 302–308.
8. Hybrid silica-organic material with immobilized amino groups: surface probing and use for electrochemical determination of nitrite ions / O. Tkachenko, A. Rahim, A. Baraban [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. — 2013. — Vol. 67, N 1. — P. 145–154.
9. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel / F. A. Pavan, S. L. P. Dias, E. C. Lima, E. V. Benvenuti // *Dyes and Pigments*. — 2008. — Vol. 76. — P. 64–69.
10. Ionic liquid mediated sol–gel sorbents for hollow fiber solid-phase microextraction of pesticide residues in water and hair samples / M. Ebrahimi, Z. Es'haghi, F. Samadi, M. S. Hosseini // *Journal of Chromatography A*. — 2011. — Vol. 1218. — P. 8313–8321.

11. Morosanova E. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples / E. Morosanova, A. Velikorodny, Yu. Zolotov // Fresenius J. Anal. Chem. — 1998. — Vol. 361, N 3. — P. 305 – 308.
12. Kholin Yu. Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces / Yu. Kholin, V. Zaitsev // Pure and Applied Chem. — 2008. — V. 80, N 7. — P. 1561–1592.
13. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption / L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2003. — Vol. 221. — P. 221–230.
14. Yang H. Characterization of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas directly synthesized with dimethyldecylamine and its application for decolorization of sulphonated azo dyes / H. Yang, Q. Feng // Journal of Hazardous Materials. — 2010. — Vol. 180. — P. 106–114.
15. Haoquan Z. Amino and quaternary ammonium group functionalized mesoporous silica: An efficient ion-exchange method to remove anionic surfactant from AMS // H. Zheng, C. Gao, S. Che // Microporous and Mesoporous Materials. — 2008. — Vol. 116. — P. 299–307.
16. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // — Journal of the American Chemical Society. — 1938. — Vol. 60. — P. 309–319.
17. Barrett E. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / E. P. Barrett, E. G. Joyner, P. Halenda // Journal of the American Chemical Society. — 1951. — Vol. 73. — P. 373–380.
18. <http://www.chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
19. Cooperativity Effects in Adsorption of Small Probes by Silica-Organic Hybrid Materials: Detection and Characterization / A. Panteleimonov, O. Tkachenko, A. Baraban [et al.] // Adsorption. Submitted.
20. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul [et al.] // Pure & Appl. Chem. — 1985. — Vol. 57, N 4. — P. 603–619.
21. Anionic surfactant-templated mesoporous silica (AMS) nano-spheres with radially oriented mesopores / J. G. Wang, Q. Xiao, H. J. Zhou [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. — 2008. — Vol. 323. — P. 332–337.
22. Structural Characterization of (3-Aminopropyl)triethoxysilane-Modified Silicas by Silicon-29 and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance / G. S. Caravajal, D. E. Leyden, G. R. Quinting, G. E. Maciel // Anal. Chem. — 1988. — Vol. 60. — P. 1776–1786.
23. Template Removal and Thermal Stability of Organically Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles / R. Kumar, H.T. Chen, J. L. V. Escoto [et al.] // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18, N 18. — P. 4319–4327.
24. Surfactant Organization in MCM-41 Mesoporous Materials As Studied by <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si Solid-State NMR / R. Simonutti, A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani // Chem. Mater. — 2001. — Vol. 13, N 3. — P. 771–777.
25. Berns A E. Effect of ramp size and sample spinning speed on CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectra of soil organic matter / A. E. Berns, P. Conte // Organic Geochemistry. — 2011. — Vol. 42. — P. 926–935.
26. Vega A. J. Study of structural evolution of silica gel using <sup>1</sup>H and <sup>29</sup>Si NMR / A. J. Vega, G. W. Scherer // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1989. — Vol. 111. — P. 153–166.

*Поступила в редакцію 07 октября 2013 г.*

О. С. Ткаченко, И. В. Христенко, А. А. Михралиева, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холін. Влияние природы темплата на структурные, морфологические и сорбционные свойства ормосилов с иммобилизованными аминогруппами.

Методом золь-гель синтеза с использованием катионного и анионного ПАВ синтезировано два ормосила, Материал 1 и Материал 2, с удельными площадями поверхности  $17 \pm 2$  и  $176 \pm 5$  м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> и средним размером пор 3.6 и 3.3 нм соответственно. Удаление ПАВ из матрицы было более эффективным

для Материала 1, чем для Материала 2. Протолитические равновесия с участием иммобилизованных аминогрупп для обоих материалов адекватно описывает модель бидентатного связывания. Основность аминогрупп в составе Материала 2 больше, чем основность аминогрупп у Материала 1; протонирование аминогрупп обоих материалов происходит при влиянии эффектов отрицательной кооперативности.

**Ключевые слова:** темплат, ормосил, бидентатное связывание, эффекты кооперативности.

O. S. Tkachenko, I. V. Khristenko, A. A. Mikhraliieva, A. V. Panteleimonov, Yu. V. Kholin. The influence of surfactant nature on the structural, morphological and sorption properties of ormosils with immobilized aminogroups.

Two samples of ormosils, Material 1 and Material 2, synthesized by sol-gel procedure using cation and anion surfactants, have specific surface areas  $17\pm 2$  and  $176\pm 5$   $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  and average pore sizes 3.6 and 3.3 nm, correspondingly. The proposed method for surfactants removing was better for Material 1 than for Material 2. The model of bidentate binding adequately describes the protolytic properties of immobilized aminogroups in both cases. The basicity of immobilized aminogroups is higher for Material 2; negative cooperativity effects are observed at protonation of aminogroups for both materials.

**Key words:** template, ormosil, bidentate binding, cooperativity effects.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 544.032.733

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА НА Ti6Al4V СУБСТРАТАХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО ИОННОГО СОСТАВА

А. А. Яновская<sup>1</sup>, В. Н. Кузнецов<sup>1</sup>, А. С. Станиславов<sup>1</sup>, С. Н. Данильченко<sup>1</sup>,  
Л. Ф. Суходуб<sup>2</sup>

Различия в морфологии и фазовом составе биоматериалов и покрытий для медицинских имплантатов определяют их биоактивность и способность к биорезорбции, что является важными аспектами для их биомедицинского применения. В работе изучено влияние основных параметров (ионного состава растворов, температуры, времени осаждения) на формирование кальций-фосфатных покрытий методом термодепозиции. При варьировании параметров эксперимента получены однофазные ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_6$ ) и двухфазные ( $\text{CaHPO}_4 / \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_6$ ) покрытия.

**Ключевые слова:** монетит, гидроксиапатит, термодепозиция, осаждение, рентгеновские дифрактограммы, морфология поверхности, покрытие.

### Введение

Разработка кальций-фосфатных покрытий для материалов медицинских имплантатов с функциональными свойствами, зависящими от морфологии их поверхности, а также от фазового состава переходных слоёв является перспективным направлением исследований в области физической химии и медицинского материаловедения. Основные биомедицинские свойства (необходимый уровень биоактивности, биорезорбируемости и стимулирования образования костной ткани) зависят от соотношения в биоматериалах более стабильных и более растворимых кальций-фосфатных фаз в двух-, трёх- и многофазных системах состоящих из различных фосфатов кальция [1].

Поиск методов нанесения покрытий, обладающих биологической активностью, совместимостью с костной тканью требует учитывать закономерности кристаллизации в зависимости от варьирования физико-химических параметров эксперимента (t, pH, ионного состава растворов, времени осаждения, концентраций компонентов). Кроме того, желательным является выбор методов формирования покрытий, в которых возможно введение в их состав биомолекул, а также лекарственных компонентов. В нашей работе [2] был разработан и усовершенствован метод термодепозиции, удовлетворяющий заявленным требованиям, а также исследована динамика кристаллизации покрытий и установлены временные интервалы для получения покрытий заданной толщины.

Впервые метод термодепозиции был предложен японскими учёными [3, 4] для получения покрытий гидроксиапатита (ГА) на нагретых титановых субстратах из водных растворов солей  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (3 ммоль/л)  $\text{CaCl}_2$  (7 ммоль/л). Было исследовано влияние концентрации компонентов, pH раствора, шероховатости поверхности и соотношения Ca/P в исходном растворе на процесс осаждения ГА. [3-7]. Фазовый состав осадка зависит от концентраций исходных компонентов в растворе и pH. При  $\text{pH} > 6$  преимущественно ГА осаждается на субстрате, при  $\text{pH} = 4$  фазовый состав представлен монетитом. В растворах с отношением  $\text{Ca/P} = 0.0167$  фазовый состав покрытий также представлен монетитом [4].

В данной работе рассмотрено влияние ионного состава исходных растворов, времени осаждения, а также температуры субстрата на формирование кальций-фосфатных покрытий методом термодепозиции.

<sup>1</sup> Институт прикладной физики НАН Украины, 40000 Сумы, ул. Петропавловская 58, Украина

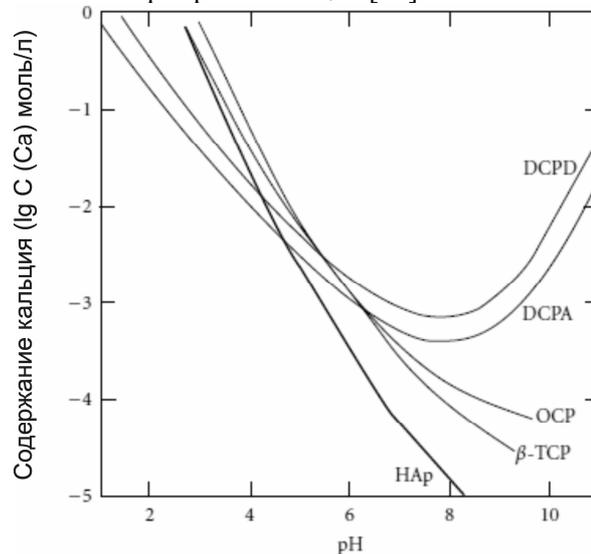
<sup>2</sup> Сумский государственный университет, медицинский институт Министерство образования и науки Украины, 40007 Сумы, ул. Римского-Корсакова 2, Украина

© А. А. Яновская, В. Н. Кузнецов, А. С. Станиславов, С. Н. Данильченко, Л. Ф. Суходуб, 2013

### Теоретическая часть

Фосфаты кальция имеют различную стабильность при варьировании pH в зависимости от соотношения Ca/P в них.

При  $\text{pH} \approx 7$  наиболее стабильным является гидроксиапатит. Кислые фосфаты кальция: монетит ( $\text{CaHPO}_4$ ) и брушит ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) термодинамически нестабильны при  $\text{pH} > 6-7$  и трансформируются в более стабильные фосфаты кальция [10].



**Рисунок 1.** Изотермы растворимости кальций-фосфатов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $37^\circ\text{C}$  в зависимости от pH водных растворов.

На рисунке приведены международные обозначения кальций-фосфатных фаз согласно литературе [8, 9]. Где HAр – гидроксиапатит ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ); TCP – кальций ортофосфат ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ); OCP – октакальцийфосфат ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ); DCPA – монетит ( $\text{CaHPO}_4$ ); DCPD – брушит ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Метод термодепозиции основан на уменьшении растворимости гидроксиапатита с увеличением температуры. Зависимость константы растворимости гидроксиапатита от температуры выражается следующим уравнением [8, 9]:

$$\log K_s = \log [\text{Ca}^{2+}]^5 [\text{PO}_4^{3-}]^3 [\text{OH}^-] = - 8219,41/T - 1,6657 - 0,098215T \quad (1),$$

где  $K_s$  – константа растворимости (моль/л)<sup>9</sup>,  $T$  – температура в Кельвинах.

### Экспериментальная часть

В деталях установка для получения покрытий методом термодепозиции описана в работе [2].

При нагревании водных растворов, содержащих ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  происходит осаждение кальций-фосфатов в растворе, в том числе и ГА. При нагревании субстрата и одновременном охлаждении исходного раствора происходит осаждение ГА непосредственно на нагретый субстрат. Увеличение концентрации ионов кальция или фосфат-ионов, как и увеличение pH раствора приводит к осаждению гидроксиапатита.

Как видно из Рис.1. наиболее стабильной фазой при  $\text{pH} > 5$  является гидроксиапатит, при определенной концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  и контроле температуры. В связи с этим для осаждения покрытий данным методом pH в растворе поддерживали на уровне 6.5– 6.7.

В качестве субстратов были использованы подложки, изготовленные из широко используемого в ортопедии и стоматологии сплава Ti-6Al-4V (состав которого 90% Ti, 6% Al, 4% V). Субстраты были очищены последовательной ультразвуковой обработкой по 10 минут в ацетоне и 96% этаноле с последующей промывкой дистиллированной водой. Для синтеза кальций-фосфатных покрытий использованы исходные растворы различного ионного состава (Табл. 1).

Концентрации исходных веществ выбирали исходя из необходимости соотношения Ca/P в растворе 1,67, характерного для ГА. В случае 2 при смешивании исходных растворов

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (10 ммоль/л) и Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (6 ммоль/л) pH раствора составляет 6.7 и дальнейшее его изменение при проведении эксперимента не требуется. В случаях 1 и 3 исходные растворы прозрачны, а значение pH=6,5 достигается добавлением по каплям 1 М раствора NaOH. Все реактивы имели квалификацию «ч.д.а».

Анализ морфологии полученных покрытий проведён с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭММА-102 (ОАО «SELMГ», Сумы, Украина). Элементный состав определён с помощью рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергиям.

**Таблица 1.** Ионный состав водных растворов для осаждения кальций-фосфатных покрытий

	Ионный состав раствора	Концентрации веществ	pH раствора	Температура субстрата	Длительность осаждения
1	CaCl <sub>2</sub> NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10 ммоль/л 6 ммоль/л	6.5	80-85°C	30 минут
2	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	10 ммоль/л 6 ммоль/л	6.7	80-85°C	30 минут
3	CaCl <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)	10 ммоль/л 6 ммоль/л	6.5	80-85°C	30 минут

Рентгендифракционные исследования структуры материала были выполнены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 (НПП «Буревестник»). При съёмке использовалось излучение Cu Kα (λ=0,154 нм), фокусировка по Брэггу-Брентано θ-2θ. Значения тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли 20 мА и 40 кВ. Съёмка образцов проводилась в режиме непрерывной регистрации (скорость 1°/мин) в диапазоне углов 2θ от 10° до 60°. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Концентрации присутствующих фаз в покрытиях были рассчитаны по методу корундовых чисел [11]. Суть метода корундовых чисел состоит в вычислении концентрации фаз с использованием корундового числа, соответствующего определенной фазе. Корундовое число *k* – это величина, равная отношению интенсивностей основного пика фазы к основному пику синтетического корунда (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в их 50/50 смеси. В картотеке JCPDS данный параметр указывается для большинства представленных фаз. Концентрация искомой фазы *C* рассчитывается по формуле:

$$C_i = \left( \frac{k_i I_i^{rel}}{I_i} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{k_i I_i^{rel}} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где *I<sub>i</sub>* – интенсивность выбранного пика *i*-той фазы, *I<sub>i</sub><sup>rel</sup>* – относительная интенсивность выбранного пика *i*-той фазы.

Размер кристаллитов рассчитан по формуле Шеррера [12]:

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}, \quad (3)$$

где *L* – размер кристаллита, *K* – коэффициент формы (принимается *K*=1), *B* – интегральная ширина профиля дифракционной линии.

### Результаты и обсуждение

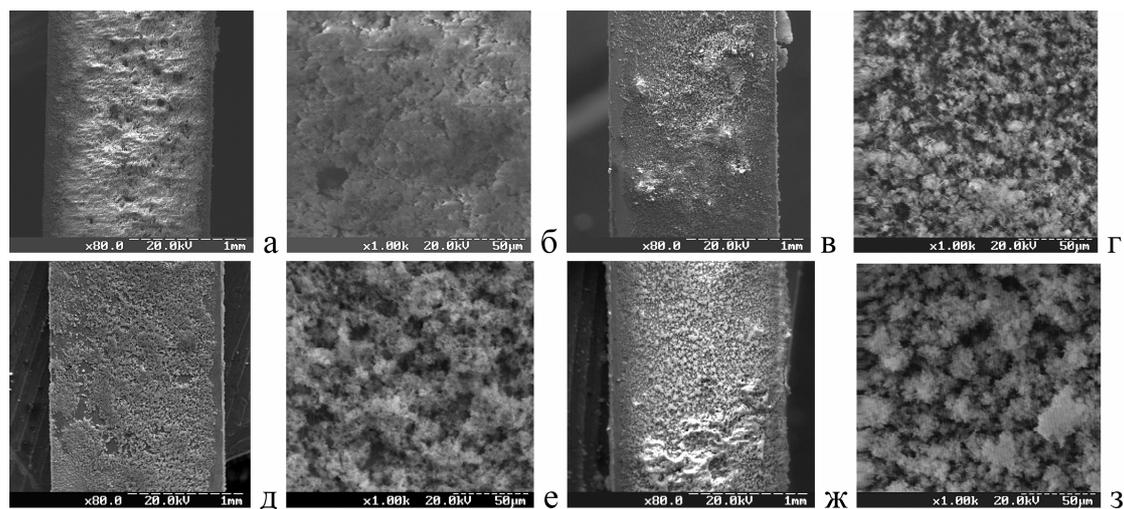
Морфология покрытий, полученных из водных растворов различного ионного состава, отличается не существенно (Рис.2).

Это вызвано тем, что при определённом отношении Са/Р в исходном растворе, а также заданной температуре 80-85°C, после одинакового промежутка времени происходит формирование осадка ГА, морфология которого обусловлена скорее температурным фактором (Рис.4). Следовательно, для синтеза ГА методом термодепозиции возможно использование растворов различного ионного состава, что свидетельствует о некоторой универсальности его применения для получения покрытий на материалах модельных медицинских имплантатов.

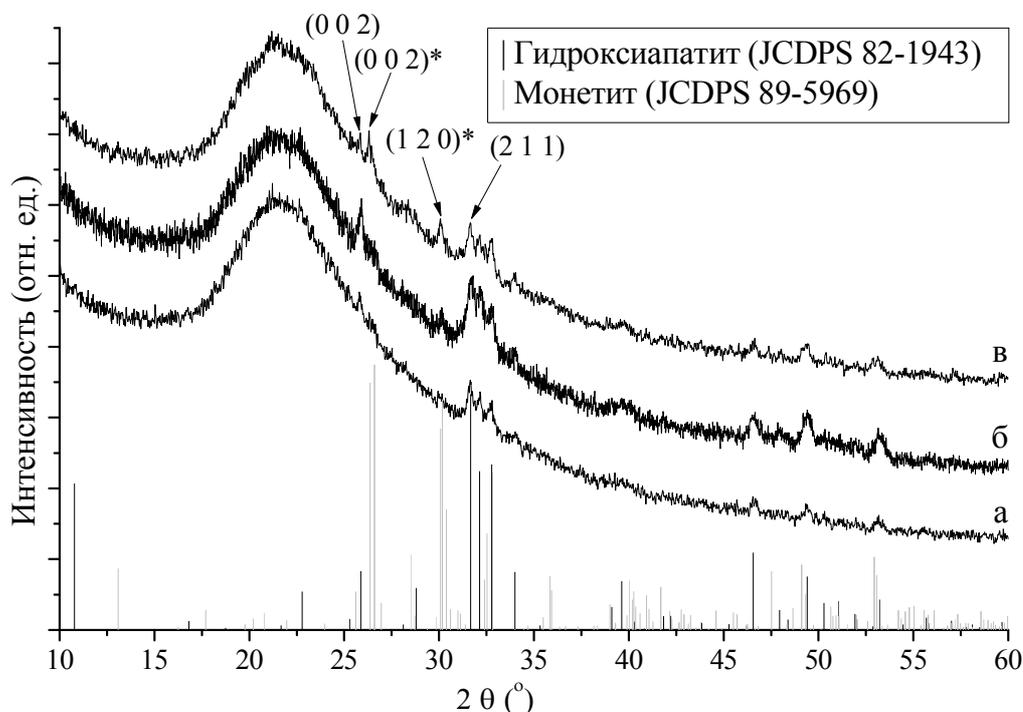
Морфология покрытий полученных из растворов  $\text{CaCl}_2 / \text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) при постоянном перемешивании и в отсутствии перемешивания отличается не существенно, однако, использование постоянного перемешивания предпочтительнее, поскольку обеспечивает равномерное распределение частиц в растворе и равномерное охлаждение исходного раствора с помощью используемой системы охлаждения.

Рентгеновский фазовый анализ показал наличие в образцах двух фаз – ГА (JCPDS 82-1943) и монетита (JCPDS 89-5969) (Рис. 3 а-в).

Для образцов б и в по методу корундовых чисел (2) были рассчитаны концентрации присутствующих фаз. В случае образца а, расчет концентраций не представлялся возможным из-за плохо разрешенных рефлексов монетита вследствие его малого содержания.



**Рисунок 2.** Покрытия ГА полученные из растворов различного ионного состава при  $t_{\text{субстр.}} 80-85^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,5-6,7$  (Табл. 1):  $\text{CaCl}_2 / \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а, б);  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (в, г);  $\text{CaCl}_2 / \text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) (д, е) – покрытие получено без перемешивания раствора; (ж, з) условия осаждения те же что и (д,е) с перемешиванием исходного раствора.



**Рисунок 3.** Дифрактограммы покрытий полученных при условиях –  $t_{\text{субстр.}} 80-85^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6,5-6,7$  (Табл. 1) из растворов различного ионного состава: а)  $\text{CaCl}_2 / \text{H}_3\text{PO}_4$  (85%); б)  $\text{CaCl}_2 / \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . \* – фаза монетита.

**Таблица 2.** Размеры кристаллитов и процентное содержание фаз в покрытиях

Образец	Размеры кристаллитов, нм				Конц-ция ГА в покрытии	Конц-ция монетита в покрытии
	(0 0 2)	(1 2 0)*	(2 1 1)	(1 1 2)		
а	48,5	–	32	36	–	–
б	44,7	53,2	19,6	18,5	65	35
в	96,1	41,6	27,5	30,7	47	53

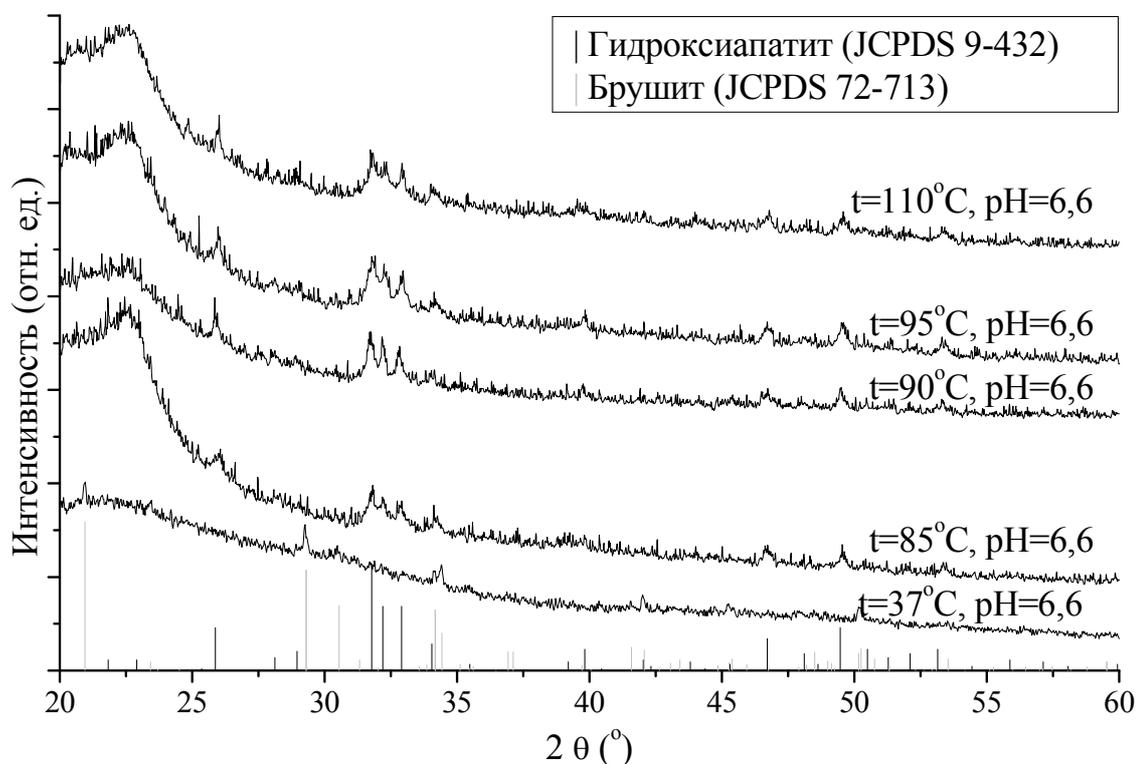
\* – фаза монетита

Уменьшение размеров кристаллитов в плоскостях (0 0 2), (2 1 1) и (1 1 2) для образца б, в сравнении с образцом а, вероятно обусловлено заметным увеличением концентрации фазы монетита. Для более подробного изучения механизмов влияния наличия фазы монетита на кристалличность гидроксиапатита необходимы дальнейшие исследования.

Кристаллы ГА обладают преимущественной ориентировкой в плоскости (0 0 2) к поверхности кюветы при угле  $2\theta$   $26^\circ$ , что определяется большей интенсивностью пика данной плоскости по отношению к пику плоскости (2 1 1). Наблюдаемая текстура в случае порошкового образца обусловлена анизотропией формы кристаллитов ГА. Это подтверждается данными растровой электронной микроскопии.

В работе [10] показано, что кристаллический монетит, ориентированный в плоскости (112) относительно поверхности субстрата, электрохимически осаждённый на титановых субстратах при погружении в щелочной раствор превращается в ГА ориентированный в плоскости (002) относительно поверхности субстрата. Температура и время осаждения также оказывают влияние на образование определённых кальций-фосфатных фаз. Показано, что после 15 минут нахождения в 0,1 М растворе NaOH фазовый состав покрытия представлен ГА и монетитом, что соответствует полученным нами данным.

Покрытия полученные осаждением из раствора  $\text{CaCl}_2 / \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (30 мин) содержат монетит и гидроксиапатит (Рис. 3), в то время как после осаждения в течении 60 и 120 минут, фазовый состав представлен только ГА (Рис. 4).



**Рисунок 4.** Фазовый состав кальций-фосфатных покрытий полученных из раствора 10 ммоль/л  $\text{CaCl}_2$  / 6 ммоль/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при pH=6,6 в течении 2 часов осаждения и различных температурах субстрата.

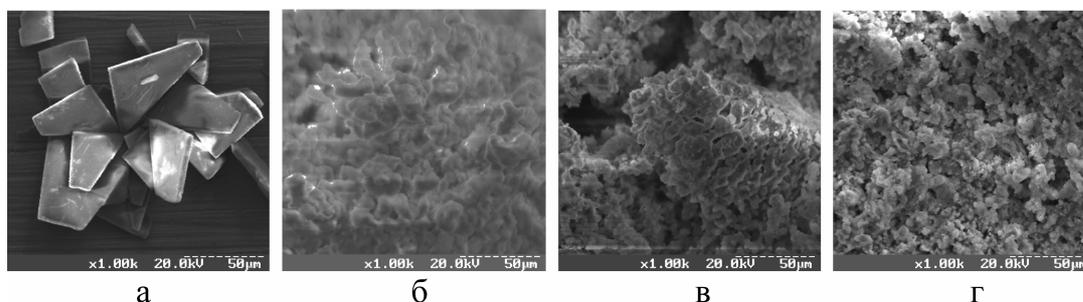
Постепенное превращение монетита в ГА происходит в основном за счёт растворения и повторного осаждения. При растворении монетита создаётся избыток ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ , достига-

ется термодинамическое равновесие, кристаллы ГА осаждаются на поверхности монетита, которая выступает в качестве субстрата для ориентированного осаждения ГА. Кристаллы гидроксиапатита ориентированы в плоскости (002), что определяется большей высотой ее пика при значении  $2\theta=25,8^\circ$  по сравнению с эталоном (JCPDS 9-432). Полученные покрытия ГА имеют преимущественную ориентировку в с-плоскости по отношению к поверхности кюветы. Определённое ориентирование кристаллов имеет значение, поскольку различные виды кристаллографических плоскостей имеют разные заряды (положительно заряженная, за счёт  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов с-поверхность и отрицательно заряженная за счёт  $\text{OH}^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  ионов а-поверхность) [13], благодаря этому может быть обеспечена избирательная адсорбция различных ионов и органических соединений. Покрытия, содержащие в своём составе брушит и монетит, обладают большей растворимостью, чем ГА при  $\text{pH}\approx 7$  и способны к биорезорбции в сравнении с материалами на основе ГА [14]. Кроме того,  $\text{CaHPO}_4$  превращается в карбонатапатит низкой кристалличности при  $37^\circ\text{C}$  в течении 48 часов (в условиях организма) [14]. Следовательно, варьируя время и температуру осаждения возможно получение как двухфазных, так и однофазных покрытий в зависимости от поставленных задач. Фазовый состав покрытия полученного при  $37^\circ\text{C}$  соответствует брушиту (JCPDS 72-713), а при температурах от  $80-110^\circ\text{C}$  (2 часа) – гидроксиапатиту (JCPDS 9-432) (Рис. 4).

Сравнение синтезированных образцов с разными стандартами фаз ГА (JCPDS 9-432 и JCPDS 82-1943) обусловлено определенными отличиями в их кристаллической структуре. Стандарт JCPDS 82-1943 является рассчитанным на основе данных кристаллической структуры фазы, приведенных в картотеке ICSD, ему соответствует ГА с параметрами элементарной ячейки  $a=9.460$ ,  $c=6.880$ ; стандарт JCPDS 9-432 – результат непосредственных рентгendifракционных исследований образца ГА с параметрами элементарной ячейки  $a=9.418$ ,  $c=6.884$ .

Подобные различия в структуре полученных образцов могут быть связаны с влиянием присутствия монетита на особенности формирования гидроксиапатита, однако данный вопрос требует дальнейшего изучения.

Морфология покрытий полученных при варьировании нагрева субстратов (Рис.5) существенно отличается. Соотношение Ca/P в полученных покрытиях 1.29 – 1.55 вес. %, что характерно для брушита и 2.15 – 2.21 вес. % – для гидроксиапатита.



**Рисунок 5.** Морфология покрытий, полученных методом термодепозиции из раствора 10 ммоль/л  $\text{CaCl}_2$  / 6 ммоль/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $\text{pH}=6,6$  в течении 2 часов осаждения и температуре субстрата:  $37^\circ\text{C}$  (а);  $95^\circ\text{C}$  (б);  $100^\circ\text{C}$  (в);  $110^\circ\text{C}$  (г).

### Выводы

Используя метод термодепозиции получены кальций-фосфатные покрытия с различной морфологией поверхности и заданным фазовым составом на модельных медицинских имплантатах. Установлено влияние температуры субстрата и времени осаждения на морфологию и фазовый состав покрытий. Рассчитано соотношение фаз в двухфазном покрытии и определён размер кристаллитов. Таким образом, варьируя параметры осаждения и состав исходных растворов, получить покрытия различной морфологии и фазового состава, тем самым можно регулировать их резорбционную способность, получая материалы для биомедицинского применения с заданными свойствами.

### Литература / References

1. Sergey V. Dorozhkin Review. Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates // Acta Biomaterialia — 2012. — V.8. — P. 963—977.
2. A.A. Yanovska V.N. Kuznetsov, S.N. Danilchenko, L.F. Sukhodub Obtaining of uniform hydroxyapatite-based coatings by thermal substrate method // Biophysical bulletin V.N. Karazin Kharkiv National University. — 2010. — V. 25, № 2. — P. 128—142 (in Russian).
3. M. Okido, K. Kuroda, R. Ichino, M. Ishikawa Hydroxyapatite coatings on titanium by means of thermal substrate method in aqueous solutions // Solid State Ionics. — 2002. — V.151. — P. 47—52.
4. K. Kuroda, R. Ichino, M. Okido, O. Tokai Effect of ion concentration and pH on hydroxyapatite deposition from aqueous solution onto titanium by the thermal substrate method // J. Biomed. Mat. Res. — 2002. — V.61. — P. 354—359.
5. Kuroda K., Nakamoto S., Ichino R. et al. Hydroxyapatite coatings on a 3D porous surface using thermal substrate method // Materials Transactions. — 2005. — V. 46 (7). — P. 1633—1635.
6. Okido M., Kuroda K., Ichino R. Formation of calcium phosphate film on Ti substrate in aqueous solutions in the control of temperature and ion activity // Materials Science Forum. — 2003. — V. 426—432. — P. 3457—3462.
7. Kuroda, K., Miyashita, Y., Ichino, R., Okido, M., Takai, O. Preparation of calcium phosphate coatings on titanium using the thermal substrate method and their in vitro evaluation // Materials Transactions. — 2002. — V. 43 (12). — P. 3015—3019.
8. K. Kuroda, M. Okido Hydroxyapatite Coating of Titanium Implants Using Hydroprocessing and Evaluation of Their Osteoconductivity // Hindawi Publishing Corporation. Bioinorganic chemistry and Applications. — 2012. — Article ID 730693. — doi:10.1155/2012/730693.
9. Elliott J.C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. — Amsterdam—London—New York—Tokyo: Elsevier, 1994. — 489 p. — (Studies in inorganic chemistry).
10. M.H. Prado Da Silva, J.H.C. Lima, G.A. Soares, C.N. Elias, M.C. de Andrade, S.M. Best, I.R. Gibson Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium // Surface and Coatings Technology. — 2001. — V. 137. — P. 270—276.
11. F. H. Chung. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. // J. Appl. Cryst. — 1974. — V. 7. — P. 519—525.
12. Klug H. P., Alexander L. E. X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials. — New York: Wiley, 1974. — 966 p.
13. Bojan Jokic', Miodrag Mitric', Velimir Radmilovic', Sasa Drmanic', Rada Petrovic', Djordje Janac'kovic' Synthesis and characterization of monetite and hydroxyapatite whiskers obtained by a hydrothermal method // Ceramics International — 2011. — V. 37. — P. 167—173.
14. Tarang R. Desai, Sarit B. Bhaduri, and A. Cuneyt Tas A Self-setting Monetite (CaHPO<sub>4</sub>) Cement for Skeletal Repair // Advances in Bioceramics and Biocomposites — 2007. — V. 2. — P. 61—69.

*Поступила в редакцию 02 апреля 2013 г.*

Г. О. Яновська, В. М. Кузнецов, О. С. Станіславов, С. М. Данильченко, Л. Ф. Суходуб. Формування покриттів гідроксиапатиту на Ti6Al4V субстратах з водних розчинів різного іонного складу.

Різниця у морфології та фазовому складі біоматеріалів і покриттів для медичних імплантатів визначають їх біоактивність і здатність до біорезорбції, що є важливими аспектами для їх біомедичного призначення. В роботі досліджено вплив основних параметрів (іонного складу розчинів, температури, часу осадження) на формування кальцій-фосфатних покриттів методом термодепозиції. При варіюванні параметрів експерименту отримані однофазні (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>) та двофазні (CaHPO<sub>4</sub> / Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>) покриття.

**Ключові слова:** монетит, гідроксиапатит, термодепозиція, осадження, рентгенівські дифрактограми, морфологія поверхні, покриття.

A. A. Yanovska, V. N. Kuznetsov, A. S. Stanislavov, S. N. Danilchenko, L. F. Sukhodub. Hydroxyapatite coatings formation on Ti6Al4V substrates from aqueous solutions with various ionic composition.

The distinctions in morphology and phase composition of biomaterials and coatings for medical implants determine their bioactivity and ability to bioresorption, which are important for biomedical applications. In this work the influence of main experimental conditions (ionic composition, temperature, time of deposition) on the coatings formation by thermal substrate method is studied. The single-phase ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_6$ ) and bi-phase ( $\text{CaHPO}_4 / \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_6$ ) coatings were obtained by varying the experimental conditions.

**Key words:** monetite, hydroxyapatite, thermal substrate method, deposition, x-ray diffraction patterns, surface morphology, coating.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 539.231, 539.24, 537.311.31

**THE STRUCTURE, MORPHOLOGY AND ELECTRICAL PROPERTIES OF Ni<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O FILMS, PREPARED BY SOL-GEL METHOD****O. S. Bezkrivnyi\*, N. V. Babayevskaya\*, P. V. Mateychenko\*,  
O. M. Vovk\*, Yu. N. Savvin\*, O. K. Kapustnyk\***

Nickel oxide (NiO) and Ni<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O thin films (thicknesses 20 – 100 nm) were prepared by sol-gel spin-coating technique on glass substrates. The effect of annealing temperature on films structure and morphology was studied. It was shown, that the temperature range of pore and crack free NiO films crystallization is 250 – 500 °C. The effect of Li concentration in Ni<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O system on the films structure, morphology and electrical resistance was studied. Defects-free Ni<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O films were formed at Li concentration up to 40 at. %. The electrical measurements showed that the resistance of the films decreased with the increase of Li concentration level up to 40 at. % and the increase the film thickness from 20 nm to 100 nm. The minimum of the electrical resistance (10<sup>4</sup> Ω·cm) took place in Ni<sub>0.60</sub>Li<sub>0.40</sub>O films with the thickness 100 nm.

**Key words:** nickel oxide film, lithium, sol-gel, electrical properties.

**Introduction**

The materials for transparent or oxide electronics and in particular the formation of hybrid technology with the use of inorganic semiconductors based on oxide materials obtained by sol-gel technology has seen rapid development past decades [1,2]. The main potential applications of these materials in transparent electronics are touch screens and flexible displays, organic LEDs, thin-film photovoltaics, various electronic and optical coatings [3-5]. Most of the all well-known and commercially used transparent conductive oxide materials (TCO): indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), indium oxide doped with tin (ITO), zinc oxide (ZnO) and tin oxide (SnO<sub>2</sub>) have n - type conductivity [6-8]. Nickel oxide (NiO) is one of the most promising materials with p-type conductivity (band gap of 3.6 - 4.0 eV) [9]. In addition, compared with other oxides NiO has a high chemical and thermal stability (T<sub>melt.</sub> = 1230 °C) and relatively low crystallization temperature 200 - 250 °C [10]. It is known that at room temperature NiO crystals are an insulator with a resistivity of the order of 10<sup>13</sup> Ω·cm. Therefore, the increase of the conductivity of NiO films is an important issue for improving the applicability of NiO materials. There are several ways to change the conductivity in oxides of 3-d metals: for example, creating non-stoichiometric oxides or "dilution" of oxides (mixing highly conducting and poorly conducting oxides). However, these processes have a number of technological obstacles that will disturb on the limited use of semiconductors. A more reliable way is the way of controlled valence [11]. An example is the system Li<sub>2</sub>O-NiO. The key factor to form substitutional solid solution is the similar atomic radii of the cations. Most appropriate candidate for NiO doping is Li<sup>+</sup> ions with ionic radius of 0.68 Å which close to radius of Ni<sup>2+</sup> (0.79 Å) [12]. A variety of methods have been used to prepare pure NiO films and NiO doped with lithium ions, such as sputtering [13,14], thermal evaporated [15]. Sol-gel method is one of the fast, low cost, low temperature method for prepare large-area films, and provides excellent control of the composition and homogeneity [10,16,17].

The sol-gel films technology, including NiO, has a number of varieties: the use of different sources of nickel both organic and inorganic, and using different time and temperature of heat treatment of final products. In [18] two stage process for the sol-gel NiO films was reported: first stage - obtaining crystalline NiO powder and second stage - dissolving it in m-cresol with stirring 11 hours. In [19] the use of surfactants is needed to provide adhesion to the substrate of NiO film. Wen Guo et al [20] reported high conductivity nickel oxide with lithium sol-gel films. In their work NiCl<sub>2</sub> was a source of Ni ions. In this method HCl (hydrochloric acid) was formed and its releasing was during sintering at higher temperature. The effects of Li doping concentration on the structural, electrical and optical properties of Li:NiO films were studied. However, the authors do not study the thickness, microstructure and morphology of the films. In [21] was shown that the minimum resistance 4.7 MΩ/Square was observed for the lithium concentration about 50 at. %. Increasing the concentration of lithium leads to

\* Institute for Single Crystals, SSI "Institute for Single Crystals", NAS of Ukraine, Lenin Ave 60, 61001, Kharkiv, Ukraine

the formation of defects in the films, making them difficult to use as a hole transport layer in electroluminescent light-emitting diodes and solar cells. In addition, for films obtained by spray-pyrolysis, the high surface roughness is observed [22]. This paper is devoting to the simple sol-gel synthesis of Ni<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O (0 ≤ x ≤ 0.8) thin (from 20 nm to 100 nm) films. The effects of the Li concentration on the morphology, structural, electrical and optical properties of NiO films were studied.

### Experimental

Nanocrystalline NiO films and NiO doped with lithium ions films were prepared by solgel spin-coating technology. Nickel acetate tetrahydrate Ni(Ac)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O (≥99,9%, Sigma- Aldrich) and lithium acetate dihydrate LiAc×2H<sub>2</sub>O (≥99,9%) (Sigma-Aldrich) were used as a starting agents. 0.1-0.5 M solutions of Ni<sup>2+</sup> and Li<sup>+</sup> in 2-ethoxyethanol with the complexing agent - monoethanolamine (MEA) in a molar ratio of C(Me<sup>x+</sup>):C(MЭA) = 1:1, where C(Me<sup>x+</sup>) - total concentration of nickel and lithium cations in solution, were separately prepared from the acetates of lithium and nickel. The starting solutions of nickel and lithium acetate (Li concentration was from 0 to 80 at. %) were being stirred for 2 hours at room temperatures. Modification of nickel oxide by lithium ions was carried out by mixing of nickel and lithium acetate solutions in different atomic ratios of Ni<sup>2+</sup>:Li<sup>+</sup>. The resulted solutions of lithium and nickel acetates were deposited on a glass substrate by spin-coating at 2000 rpm. The increase of the film thickness was achieved by raising the solution concentration. The increase in the film thickness was achieved by raising the solution concentration. Finally, the films were annealed at 250 - 600 °C for 1 hour in the air. The films microstructure and the phase composition were investigated by transmission electron microscopy (TEM) with EM-125 electron microscope (Selmy, Ukraine) operating at accelerating voltage of 100 kV. The morphology and thicknesses of films were studied by scanning electron microscopy (SEM) JSM-6390LV and atomic force microscopy (AFM) Solver PRO. Resistance of the films was investigated by two-probe method on voltmeter-electrometer V-7/30 using (Ga-In) electrodes.

### Result and discussion

The TEM image shows that the films consist of the close-packed monodisperse nanoparticles. The average diameter of nanoparticle ranging from 4 nm up to 12 nm depending on the annealing temperature (Fig. 1a-c). The selected area electron diffraction (SAED) pattern (Fig. 2 a-c) confirmed a polycrystalline nature of NiO films with cubic structures in all annealing temperature range (250 - 600 °C).

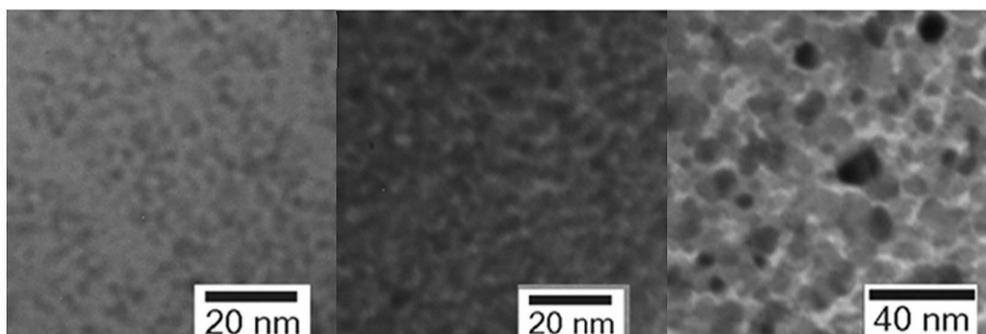
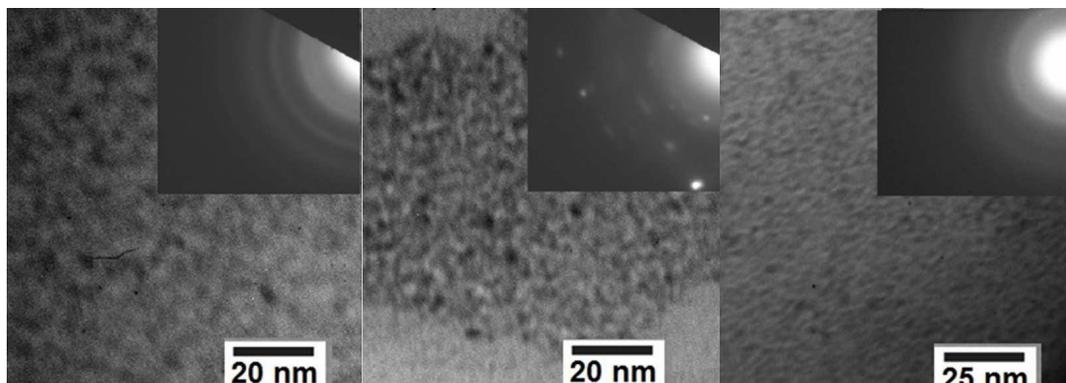


Figure 1. TEM images of the NiO films annealed at different temperatures: a-250°C, b- 300°C, c- 600°C



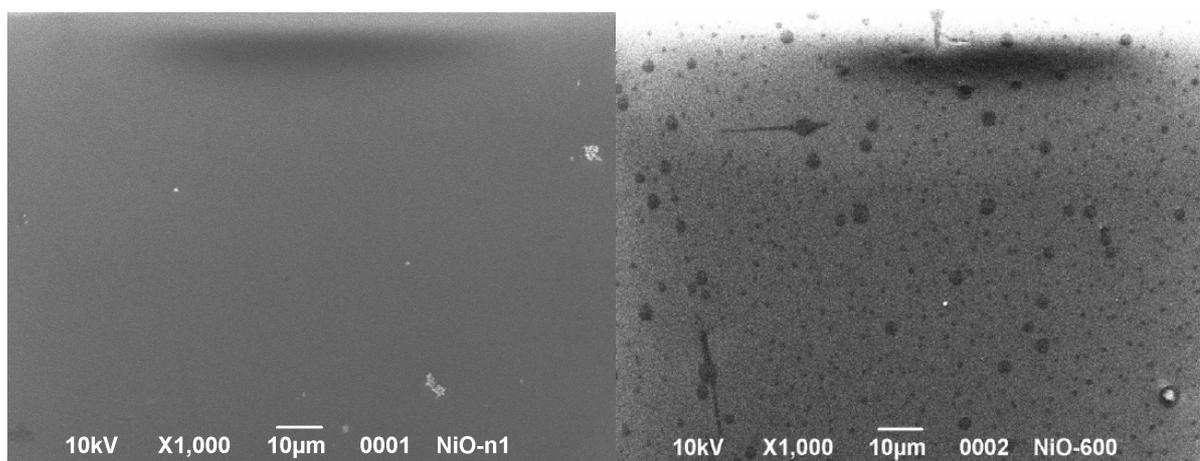
Figure 2. SAED images of the NiO films annealed at a – 250 °C, b – 300 °C, c – 600°C

The influence of the lithium content in  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  films (annealed at 300 °C) on the phase composition was investigated (Fig. 3 a-c). The electron diffraction pattern of selected area (inset in Fig. 3) showed that cubic structure of nickel oxide is retained at the lithium content up to 40 at. %. An increase in the Li concentration of more than 40 at. % led to the destruction of the cubic structure and to the amorphous phase formation.



**Figure 3.** TEM images and SAED (insets) of the  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  films (annealed at 300 °C) with different Li content: a – 0 at. %, b – 40 at. %, c – 60 at%.

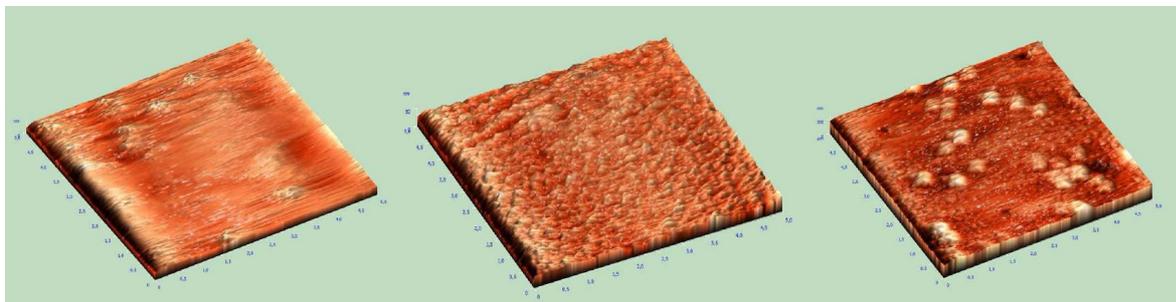
The surface morphology and roughness has a great influence on the functional properties of the films. It is known that micron and submicron defects (cracks and pores) are strongly influence on the optical and optoelectronic properties of the films [10]. They may be potential sites of electrical breakdown. The main reasons of cracks formation in the oxide films are mechanical stresses during annealing process. The cracks formation is due to the gas evolution in the bulk of the film during annealing as well as due to the difference between thermal expansion coefficients of the film and substrate [22]. The gas release inside the film volume during annealing process was associated with thermal decomposition of organic compounds. To minimize the gas processes in the film bulk, we used thin films (20-100 nm), and heating was done at a low heating rate (3-5 °C/min) to achieve preset temperature. The surface quality of NiO films depending on the annealing temperature was studied. Figure 4 showed the SEM images of the typical morphology of NiO films of 20 nm thicknesses annealed at 250 °C, 500 °C and 600 °C. Homogeneous (without cracks and pores) NiO films formed at the temperature range from 250 to 500 °C. The increasing of the annealing temperature up to 600 °C led to the cracks appearance. The pores with the average size of 2 microns are inherent for samples annealed at 600 °C, and they occupied about 5 % of the film area.



**Figure 4.** SEM images of the NiO films morphology annealed at a – 250 °C, b – 600 °C.

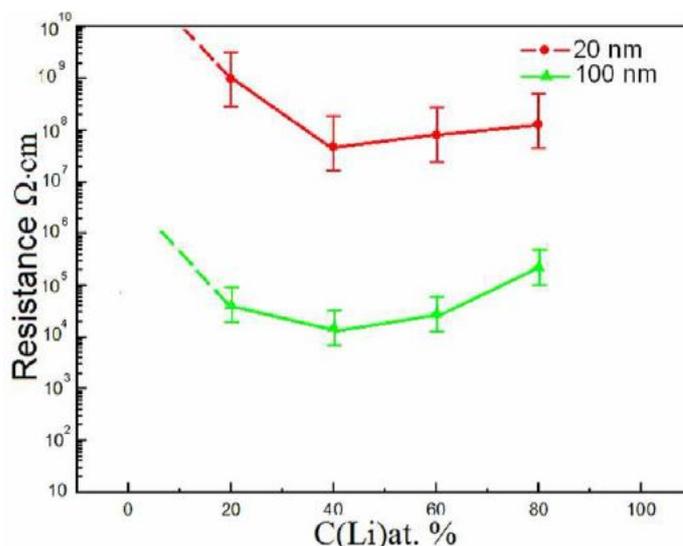
An effect of varying the concentration of lithium on the films morphology was studied by AFM. Fig. 5 shows AFM images of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  films with lithium content from 0 to 80 at. %. The increasing of  $\text{Li}^+$  ions concentration from 0 to 40 at. % did not led to substantial change in the films homogeneity,

the roughness of these films remains in the range of 1 – 4.1 nm. However, a further increasing of the lithium content up to 60 - 80 at. % resulted to the formation of the aggregates  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  particles of several tens nanometers. Films roughness increased from 1.2 nm ( $\text{Li}^+$  content is 0 at. %) to 11.02 nm ( $\text{Li}^+$  content is 80 at.%). It can be assumed that this effect was due to the limited solubility of lithium in nickel oxide [23].



**Figure 5.** AFM images of the  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  films with different  $\text{Li}^+$  content: a – 0 at. %, b – 40 at. %, c -80 at. %.

Fig. 6 shows the results of the electrical resistivity measurements of the  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  films. Electrical resistance of undoped NiO films lay out of the measure range of our voltmeter-electrometer ( $10^{10} \Omega \text{ cm}$ ) therefore it wasn't determined. The intercalation of lithium ions (40 - 80 at. %) reduced the resistivity of the NiO film structures. It is due to p-type semiconductor  $[\text{Li}_x^+\text{Ni}_x^{3+}\text{Ni}_{1-x}^{2+}]\text{O}^{2-}$  formation with lithium ions addition. As known, the resistance of the  $[\text{Li}_x^+\text{Ni}_x^{3+}\text{Ni}_{1-x}^{2+}]\text{O}^{2-}$  film decrease with increase of  $\text{Ni}^{3+}$  ions content, and concentration of  $\text{Ni}^{3+}$  ions depends on  $\text{Li}^+$  concentration in NiO matrix. It was found that the minimal resistance take place for  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  films at Li content 40 at. Apparently it is due to isomorphous limit of  $\text{Li}^+$  addition to NiO matrix.



**Figure 6.** Plots of resistance of the  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  films with different thickness as a function of  $\text{Li}^+$  content.

The increase of the film thickness from 20 to 100 nm led to the decrease of the resistivity up to near 2 orders of magnitude and was about  $10^4 \Omega \text{ cm}$ . It may be due to reduction of the relative volume of the surface defect layer, and formation of coating with better crystalline structure.

### Conclusions

$\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) nanocrystalline films with the thickness of 20-100 nm were obtained by sol-gel and spin-coating methods on the glass substrates. Formation of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  crystalline phase was observed at 250 °C. It was shown that the formation of crack and pore-free NiO films took place at a temperature range of 250-500 °C. The roughness of the films depends on the Li concentration and ranges from 1.2 to 11.4 nm with the increasing of Li concentration from 0 to 80 at. %. It was found

that the minimal resistance of  $10^4 \Omega\text{-cm}$  is observed for  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  films with Li content 40 at. % and the film thickness of 100 nm. Despite the fact that the resistance of our  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  films was bigger than  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  prepared by FSP [21]; our films have lower surface roughness.

### Литература

1. J. M. Caruge, J. E. Halpert, V. Wood, V. Bulovic & M. G. Bawendi / Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers // *Nature Photonics* 2(2008) 247 - 250
2. V. Wood, M.J. Panzer, J.E. Halpert, J.-M. Caruge, M.G. Bawendi, V. Bulović / Selection of Metal Oxide Charge Transport Layers for Colloidal Quantum Dot LEDs // *ACS Nano* 3 (2009) 3581–3586.
3. K.X. Steirer, J. P. Chesin, N.E. Widjonarko, J.J. Berry, A. Miedaner, D.S. Ginley, D.C. Olson / a Solution deposited NiO thin-films as hole transport layers in organic photovoltaics // *Organic Electronics*, 11 (2010) 1414-1418.
4. B. Ling, X.W. Sun, J.L. Zhao, Ch. Ke, S.T. Tan, R. Chen, H.D. Sun, Zh. L. Dong / A SnO<sub>2</sub> Nanoparticle/Nanobelt and Si Heterojunction Light-Emitting Diode // *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 18390-18395.
5. J. Zhai, D. Wang, L. Peng, Y. Lin, X. Li, T. Xie / Visible-light-induced photoelectric gas sensing to formaldehyde based on CdS nanoparticles/ZnO heterostructures // *Sensors and Actuators B* 147(2010) 234–240
6. M.A. Flores-Mendozaa, R. Castanedo-Pereza, G. Torres-Delgadoa, J. Márquez Marína, O. Zelaya-Angel / Influence of the annealing temperature on the properties of undoped indium oxide thin films obtained by the sol–gel method / *Thin Solid Films*, 517 (2008) 681–685.
7. F. Xu, M. Dai, Y. Lu, and L. Sun / Hierarchical ZnO nanowire-nanosheet architectures for high power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells // *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 2776–2782
8. M. Izzerouken, S. Kermadi, N. Soamni, A. Sari, M. Boumaur / Influence of reactor neutrons irradiation on electrical, optical and structural properties of SnO<sub>2</sub> film prepared by sol–gel method // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 611 (2010) 1-, Issue 1, Pages 14-17.
9. H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada / Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*, 236 (1993) 27–31
10. A. A. Al-Ghamdi, W. E. Mahmoud, S. J. Yaghmour and F. M. Al-Marzouki / Structure and Optical Properties of Nanocrystalline NiO Thin Film Synthesized by Sol-Gel Spin-Coating Method // *Journal of Alloys and Compounds*, 486 (2009) 9-13.
11. Брусенцов Ю. А., Минаев А. М. Основы физики и технологии оксидных полупроводников // Учебное пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. -2002. -С.80.
12. H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 236 (1993) 27-31.
13. K.S. Ahn, Y.Ch. Nah, Y.E Sung / Thickness-dependent microstructural and electrochromic properties of sputter-deposited Ni oxide films // *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20 (2002) 1468 - 1474.
14. S.W. Park, J.M. Choi, E. Kim, Seongil Im / Inverted top-emitting organic light-emitting diodes using transparent conductive NiO electrode // *Applied Surface Sci.*, 244 (2005) 439.
15. D. Duygu Dogan, Yasemin Caglar , Saliha Ilcan, Mujdat Caglar / Investigation of structural, morphological and optical properties of Nickel Zinc Oxide films prepared by sol–gel method // *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 2461-2465
16. M. Martini, G.E.S. Brito, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, A. Gorenstein / Electrochromic properties of NiO-based thin films prepared by sol–gel and dip coating // *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2275-2279.
17. A. Sawaby, M.S. Selim, S.Y. Marzouk, M.A. Mostafa, A. Hosny /Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films // *Physica B*, 405 (2010) 3412-3420.
18. B.T. Raut, S.G. Pawar, M.A. Chougule, S. Sen, V.B. Patil / New process for synthesis of nickel oxide thin films and their characterization // *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 9065-9070.

19. S. Banerjee, A. Santhanam, A. Dhathathreyan, P.M. Rao / Synthesis of Ordered Hexagonal Mesostuctured Nickel Oxide // *Langmuir*, 19 (2003) 5522- 5525.
20. W. Guo, K. N. Hui, K.S. Hui / High conductivity nickel oxide thin films by a facile sol-gel method // *Materials Letters*, 92 (2013) 291-295.
21. H.A. Juybari, M.M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi / Nickel-lithium oxide alloy transparent conducting films deposited by spray pyrolysis technique // *J. Alloys and Comp.* 509 (2011) 2770-2275.
22. S.P. Srivatava, R.C. Srivatava, I.D. Shing, S.D. Pandey, P.L. Gupta / Temperature Dependence of Thermal Expansion and Infrared Lattice Vibrational Mode of Nickel Oxide // *J. Phys Soc. Japan* 43 (1977) 885 - 890.
23. C.J. Toussaint / A high-temperature X-ray diffraction study of the NiO-Li<sub>2</sub>O system // *J. Appl. Crystallography*, 4 (1971) 293-297.

### References

1. J.M. Caruge, J.E. Halpert, V. Wood, V. Bulović, M.G. Bawendi, *Nature Photonics*, 2 (2008) 247.
2. V. Wood, M. J. Panzer, J.E. Halpert, J.M. Caruge, M.G. Bawendi, V. Bulović, *Am. Chem. Soc.*, 3 (2009) 3581.
3. K.X. Steirer, J. P. Chesin, N.E. Widjonarko, J.J. Berry, A. Miedaner, D.S. Ginley, D.C. Olson, *Organic Electronics*, 11 (2010) 1414.
4. B. Ling, X.W. Sun, J.L. Zhao, Ch. Ke, S.T. Tan, R. Chen, H.D. Sun, Zh. L. Dong, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 18390.
5. J. Zhai, D. Wang, L. Peng, Y. Lin, X. Li, T. Xie, *Sensors and Actuators B*, 147 (2010) 234.
6. M.A. Flores-Mendoza, R. Castanedo-Perez, G. Torres-Delgado, J. Márquez Marín, O. Zelaya-Angel, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 681.
7. F. Xu, M. Dai, Y. Lu, L. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 2776.
8. M. Izerrouken, S. Kermadi, N. Souami, A. Sari, M. Boumaour, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 611 (2009) 14.
9. H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films*, 236 (1993) 27.
10. [10] A.A. Al-Ghamdi, W. E. Mahmoud, S.J. Yaghmour, F.M. Al-Marzouki, *J. Alloys and Comp.*, 486 (2009) 9.
11. Yu.A. Brusentsov, A.M. Minayev, *Uchebnoje Posobiye*, Tambov: Tambov Univ. State. Technical. Press., (2002) 80.
12. H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films*, 236 (1993) 27.
13. K.S. Ahn, Y.Ch. Nah, Y.E. Sung, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20 (2002) 1468.
14. S.W. Park, J.M. Choi, E. Kim, Seongil Im, *Applied Surface Sci.*, 244 (2005) 439.
15. D. Duygu Dogan, Yasemin Caglar, Saliha Ilican, Mujdat Caglar, *J. Alloys and Comp.*, 509 (2011) 2461.
16. M. Martini, G.E.S. Brito, M.C.A. Fantini, A.F. Craievich, A. Gorenstein, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2275.
17. A. Sawaby, M.S. Selim, S.Y. Marzouk, M.A. Mostafa, A. Hosny, *Physica B*, 405 (2010) 3412.
18. B.T. Raut, S.G. Pawar, M.A. Chougule, S. Sen, V.B. Patil, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 9065.
19. S. Banerjee, A. Santhanam, A. Dhathathreyan, P.M. Rao, *Langmuir*, 19 (2003) 5522.
20. W. Guo, K. N. Hui, K.S. Hui, *Materials Letters*, 92 (2013) 291.
21. H.A. Juybari, M.M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, *J. Alloys and Comp.* 509 (2011) 2770.
22. S.P. Srivatava, R.C. Srivatava, I.D. Shing, S.D. Pandey, P.L. Gupta, *J. Phys Soc. Japan*, 43, (1977) 885.
23. C.J. Toussaint, *J. Appl. Crystallography*, 4 (1971) 293.

*Поступила в редакцию 27 июня 2013 г.*

А. С. Безкровный, Н. В. Бабаевская, П. В. Матейченко, О. М. Вовк, Ю. Н. Савин, А. К. Капустник. Структура, морфология и электрические свойства пленок  $Ni_{1-x}Li_xO$ , полученных золь-гель методом.

Пленки оксида никеля (NiO) и  $Ni_{1-x}Li_xO$  (толщиной 20-100 нм) были получены по золь-гель технологии методом центрифугирования на стеклянных подложках. Исследовано влияние температуры отжига пленок на их структуру и морфологию. Показано, что температурный интервал формирования беспористых кристаллических пленок NiO составляет 250 – 500 °С. Исследовано влияние концентрации лития в пленках  $Ni_{1-x}Li_xO$  на их структуру, морфологию и электрическое сопротивление. Установлено, что бездефектные пленки формируются вплоть до концентраций лития 40 ат. %. Исследование электрических свойств данных пленок показало увеличение электропроводности пленок до концентрации лития 40 ат. % и увеличение толщины пленок от 20 до 100 нм. Минимальное электросопротивление ( $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ) наблюдается для пленок толщиной 100 нм состава  $Ni_{0.60}Li_{0.40}O$ .

**Ключевые слова:** пленки оксида никеля, литий, золь-гель, электрические свойства.

О. С. Безкровний, Н. В. Бабаєвська, П. В. Матейченко, О. М. Вовк, Ю. М. Савін, О. К. Капустнік. Структура, морфологія та електричні властивості плівок  $Ni_{1-x}Li_xO$ , отриманих золь-гель методом.

Плівки оксиду нікелю (NiO) та  $Ni_{1-x}Li_xO$  (товщиною 20-100 нм) були отримані за золь-гель технологією методом центрифугування на скляних підкладках. Досліджено вплив температури відпалу плівок на їх структуру і морфологію. Показано, що температурний інтервал формування беспористих кристалічних плівок NiO становить 250 - 500 ° С. Досліджено вплив концентрації літію в плівках  $Ni_{1-x}Li_xO$  на їх структуру, морфологію і електричний опір. Встановлено, що бездефектні плівки формуються до концентрації літію 40 ат. %. Дослідження електричних властивостей даних плівок показало збільшення електропровідності плівок до концентрації літію 40 ат. % та збільшення товщини плівок від 20 до 100 нм. Мінімальний електричний опір ( $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ) спостерігається для плівок товщиною 100 нм складу  $Ni_{0.60}Li_{0.40}O$ .

**Ключові слова:** плівки оксиду нікелю, літій, золь-гель, електричні властивості.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 544.023

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА КІНЕТИКИ НАБРЯКАННЯ ХІТОЗАНОВИХ ПЛІВОК****Т. В. Солодовнік\*, Ю. М. Куриленко\*, О. В. Єгорова\***

В статті представлені результати дослідження термічного впливу на структуру та кінетику набрякання хітозанових плівок. Доведений значний вплив рН розчинів на вологопоглинаючу здатність та розчинність плівок на основі хітозану.

**Ключові слова:** хітозан, хітозанові плівки, кінетика набрякання, ступінь набрякання, морфологічна структура.

**Вступ**

Створення та використання плівок на основі природного амінополісахариду хітозану, який є біосумісним, нетоксичним, а також має протизапальні, плівкоутворювальні властивості, здатний до біодеструкції, може посилювати регенеративні процеси, є актуальним питанням при розробці плівкових матеріалів для медицини, косметології, харчовій промисловості, біоінженерії, а також при виготовленні біосумісних покриттів медичного обладнання [1,2].

Інформація про одержання та дослідження хітозанових плівок зустрічається в роботах багатьох авторів [3-6]. Автори [7] одними з перших дослідили структуру хітозанових плівок, які отримували розчиненням полімеру в 6-мас.% розчині ацетатної кислоти з послідовним випаровуванням розчинника та переведенням плівок із сольової форми (С-форми) в форму поліоснов (О-форму). Хітозанові плівки прозорі, однорідні, гнучкі та щільні [1,10], а також характеризуються досить стабільними механічними властивостями [8,9]. Значний вплив на властивості хітозанових плівок чинить морфологічна структура полімеру, його молекулярна маса, походження хітозану, ступінь деацетилювання (СД), спосіб формування плівок, наявність вільних аміногруп а також тип розчинника, який використовують для приготування розчинів хітозану [3,4,11,12].

Метою даної роботи є отримання плівок на основі хітозану та дослідження впливу температурної обробки на їх структуру та кінетику набрякання.

**Експериментальна частина**

Для виготовлення плівок сухим способом використовували хітозан ( $\beta$ -(1-4)-2-аміно-2-дезоксид-Д-глікополісахарид) молекулярної маси 200 кДа зі ступенем деацетилювання 82% виробництва ЗАТ «Біопрогрес», Росія (рис.1).

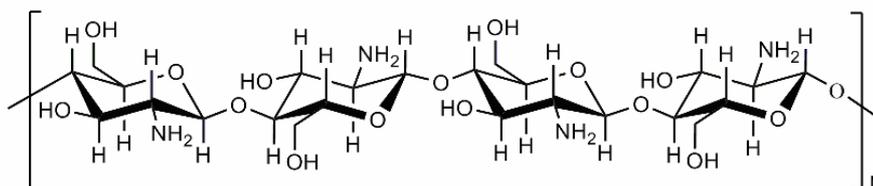


Рисунок 1. Структурна формула хітозану

Формувальні розчини готували на основі 2% розчину хітозану в 2% водному розчині ацетатної кислоти при перемішуванні на магнітній мішалці впродовж 15 хвилин. Формування плівок здійснювали в чашках Петрі. Розрахунок маси розчину ( $m$ ), необхідної для виготовлення плівок товщиною близько  $40 \pm 2$  мкм проводили за відомою формулою [13]:

$$m = \frac{S \cdot h \cdot \rho}{c}$$

\* Черкасский государственный технологический университет

де  $S$  – площа підложки,  $\text{см}^2$ ;  $h$  – товщина плівок,  $\text{см}$ ;  $\rho$  – густина полімеру,  $\text{г}/\text{см}^3$  (для хітозану  $1,44 \text{ г}/\text{см}^3$ );  $c$  – концентрація розчину  $\text{г}/\text{г}$ ;

Плівки висушували при кімнатній температурі  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  впродовж 72 годин. Для видалення залишкової кислоти та переведення плівок з сольової форми хітозан ацетату в основну форму плівки витримували в 2М розчині  $\text{NaOH}$  впродовж однієї години, після чого проводили промивання дистильованою водою до нейтрального середовища та висушували на поліетиленовій підложці. Термічне прогрівання плівок проводили в сушильній шафі при  $95^\circ\text{C}$  впродовж 1-3-х годин.

Кінетику набрякання досліджували ваговим методом на аналітичних терезах у буферних розчинах з  $\text{pH}$ : 1,1; 5,5; 6,86. Для аналізу використовували зразки плівок масою  $0,01 \pm 0,003 \text{ г}$ . Часовий інтервал від 1 до 60 хвилин. Ступінь набрякання ( $\alpha$ ) розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

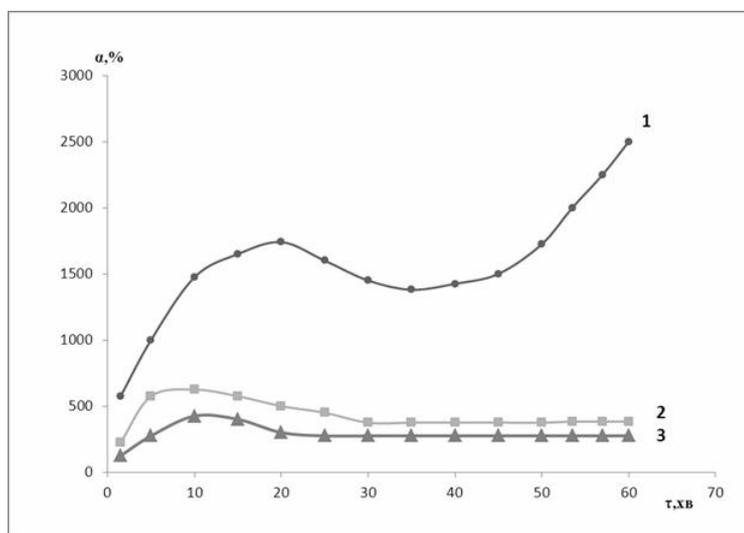
де  $m_0$  – маса плівки до набрякання,  $\text{г}$ ;  $m$  – маса плівки після набрякання,  $\text{г}$ .

Будували графічні залежності ступеню набрякання від часу та за кінетичними кривими визначали рівноважне значення ступеню набрякання ( $\alpha_{\text{рів}}$ ).

ІЧ-спектри зразків записували на спектрофотометрі «Perkin Elmer Spectrum» у діапазоні  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  у вигляді таблеток з  $\text{KBr}$ .

### Результати та їх обговорення

Всі отримані зразки плівок в сольовій формі однорідні та прозорі, товщина їх складає  $40 \pm 2 \text{ мкм}$ . Набрякання хітозанових плівок в С-формі описується кривими набрякання (рис.2). Необмежене набрякання хітозанових плівок характерне в розчині з  $\text{pH}=1.1$ . Максимум на кривій 1 характеризує утворення студня, який при подальшому набряканні повністю розчиняється (рис.2, крива 1). При  $\text{pH}=5.5$  та  $6.86$  вигляд кривих характеризує процес обмеженого набрякання, значення ступеня набрякання досягає максимуму, макромолекули хітозану поглинають розчинник, але в ньому не розчиняються (рис 2., криві 2 і 3).

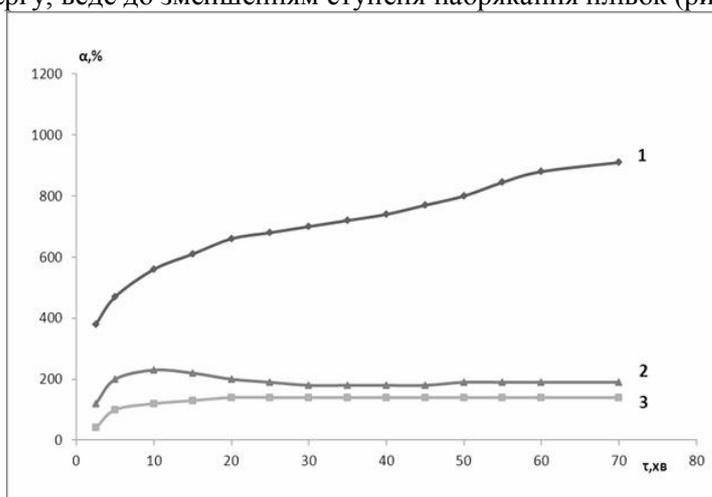


**Рисунок 2.** Залежність ступеню набрякання хітозанових плівок в С-формі (Хан-С) від часу набрякання: 1 –  $\text{pH}=1.1$ ; 2 –  $\text{pH}=5.5$ ; 3 –  $\text{pH}=6.86$

Зменшення  $\text{pH}$  призводить до збільшення ступеня набрякання і це, на нашу думку, відбувається в наслідок іонізації аміногруп хітозану в кислому середовищі, яка веде до збільшення густини заряду на молекулярному ланцюзі, тобто ланцюг розгортається завдяки відштовхуванню між однойменно зарядженими ланками. А при  $\text{pH}=5.5$  та  $6.86$  ланцюги хітозану набувають компактної конформації, що пояснює зменшення ступеня набрякання.

Витримування хітозанових плівок в 2М розчині лугу супроводжується переведенням їх з С-форми в О-форму, що призводить до значного збільшення густини упаковки макромолекул

хітозану з відповідним зменшенням доступності хітозанових ланок для взаємодії з розчинником, а це, в свою чергу, веде до зменшенням ступеня набрякання плівок (рис.3).



**Рисунок 3.** Залежність ступеню набрякання хітозанових плівок в О-формі (Хан-О) від часу набрякання: 1 – рН=1.1; 2 – рН=5.5; 3 – рН=6.86

Значно менше набрякання плівок в О-формі, в порівнянні з сольовими плівками, є безумовно їх перевагою, що надає можливість для більш тривалого використання. Але механічні властивості таких плівок, в більшості випадків, не відповідають вимогам до їх застосування, а саме, висока жорсткість, низька міцність та недостатня еластичність. Крім того, низька вологопоглинаюча здатність призводить до зменшення сорбційної властивості відносно рідких розчинів, що зменшує їх практичне застосування, наприклад, як медичних перев'язувальних матеріалів, що поглинають рановий екссудат.

Дані, наведені в таблиці, свідчать про те, що термічна обробка хітозанових плівок впродовж 1 години при температурі  $95^{\circ}\text{C}$  призводить до зменшення ступеня набрякання плівок як в С-формі так і в О-формі. Ці спостереження вказують на те, що зміни в макромолекулах хітозану, які відбуваються під впливом температури, або знижують вміст аміногруп, або зменшують здатність іонізованих молекул до конформаційних перетворень.

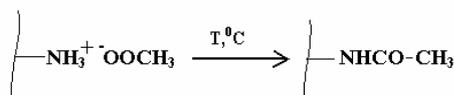
**Таблиця.** Вплив температури та рН розчинів на рівноважний ступінь набрякання хітозанових плівок в С- та О-формі

рН	Рівноважний ступінь набрякання ( $\alpha_{\text{рів}}$ )			
	Хан-С*	Хан-С-Т**	Хан-О*	Хан-О-Т**
1.1	—	—	—	—
5.5	375	280	200	175
6.86	250	170	150	95

\* - зразки хітозанових плівок до термообробки;

\*\* - зразки хітозанових плівок після термообробки при  $95^{\circ}\text{C}$  впродовж 1-ї години.

На нашу думку, термічна обробка плівок на основі хітозану супроводжується не тільки видаленням зв'язаної аміногрупами ацетатної кислоти, але і сприяє процесу амідування з утворенням хітинових ланок, що веде до упорядкування структури та зменшення розчинності плівок [14-16]. Наведена на рис. 4 схема реакції пояснює причини гідрофобізації хітозанових плівок після термообробки.



**Рисунок 4.** Схема реакції амідування хітозанових плівок в С-формі

Факт хімічних перетворень при дії температури для хітозанових плівок можна простежити за змінами, які відбуваються в ІЧ-спектрах (рис.5, рис.6). При збільшенні тривалості прогрівання

плівок в С-формі спостерігається зниження інтенсивності широкої смуги поглинання карбоксилат іонів (1565-1580), яка перекриває смугу поглинання аміногруп (1569  $\text{cm}^{-1}$ ). Спостерігається зростання смуги амід I (1660  $\text{cm}^{-1}$ ) та утворення «плеча» смуги амід II (1580  $\text{cm}^{-1}$ ) (рис.5).

Проходження реакції переходу з С-форми в О-форму підтверджується появою інтенсивної смуги поглинання в ІЧ-спектрі при довжині хвилі 1596  $\text{cm}^{-1}$ , що характерна для аміногруп (Рис. 6).

При прогріванні плівок в О-формі спостерігається накопичення амідних груп. Зі зростанням температури спостерігається зменшення інтенсивності піка деформаційних коливань аміногруп (1596  $\text{cm}^{-1}$ ) та збільшення інтенсивності смуг амід I (1680  $\text{cm}^{-1}$ ) та амід II (1546  $\text{cm}^{-1}$ ). В області валентних коливань гідроксильних і аміногруп (2930-3500  $\text{cm}^{-1}$ ) при прогріванні відбувається перерозподілення інтенсивності поглинання зі зміщенням максимуму в область менших довжин хвиль.

### Висновки

Таким чином, хітозанові плівки в сольовій формі характеризуються високим ступенем набрякання в кислому середовищі, яке призводить до поступового їх розчинення. При рН=5,5 та 6,8 вигляд кривих характеризує процес обмеженого набрякання, значення ступеня набрякання досягає максимуму, макромолекули хітозану поглинають розчинник, але в ньому не розчиняються.

Переведення плівок з сольової форми в основну призводить до зменшення ступеня набрякання, що сприяє подовженню тривалості використання плівок в О-формі, але їх механічні властивості погіршуються. До того ж низька вологопоглинаюча здатність веде до зменшення сорбційних властивостей відносно рідких розчинів, що звужує ряд областей практичного застосування плівок в О-формі.

При температурному впливі на хітозанові плівки в С- та О-формі спостерігається зменшення ступеня набрякання незалежно від рН середовища. Дослідження плівок ІЧ-спектроскопічним методом підтверджує, що під дією температури в плівках відбувається процес амідунання, який сприяє помітному упорядкуванню структури та зменшенню розчинності плівок.

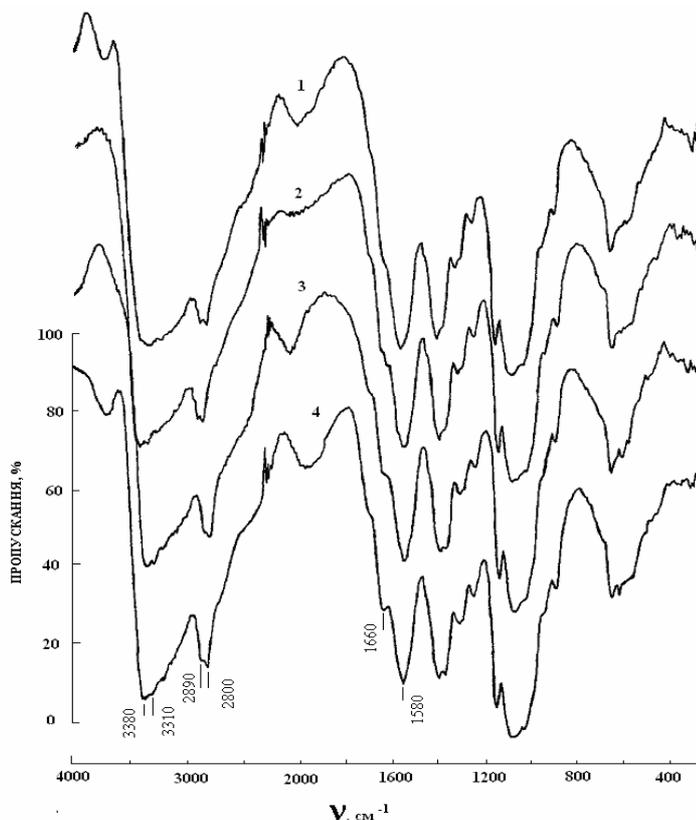
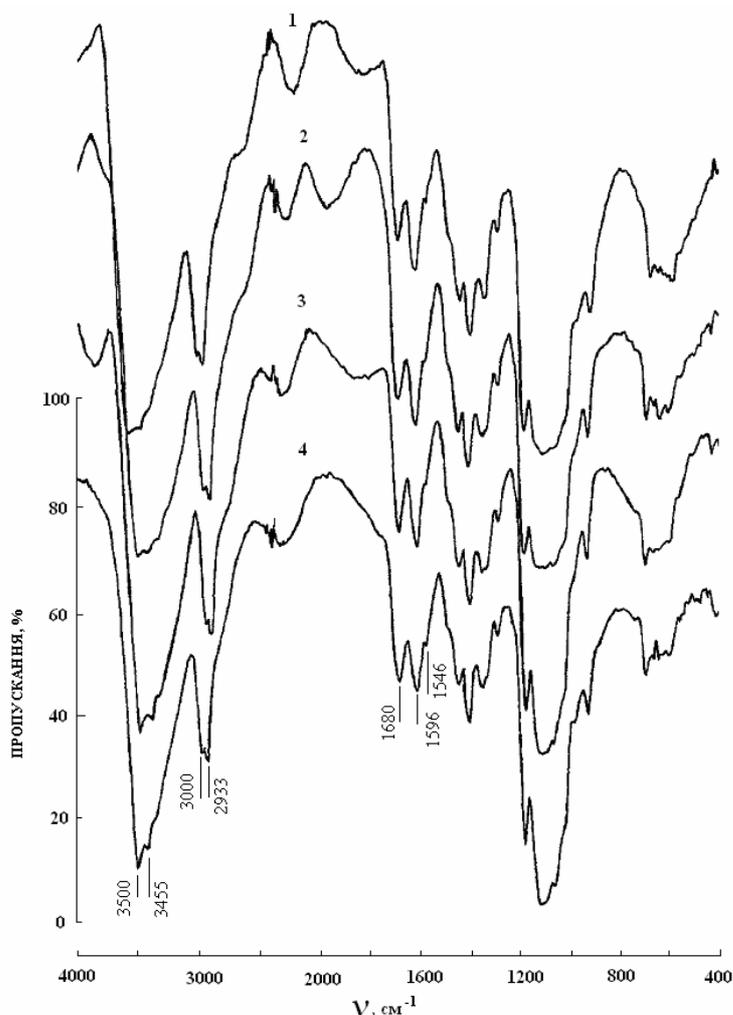


Рисунок 5. ІЧ-спектри плівок в С-формі до (1) та після прогріву при 95<sup>0</sup>С в продовж 1 години (2), 2 годин (3) і 3 годин (4)



**Рисунок 6.** ІЧ-спектри плівок в О-формі до (1) та після прогріву при 95<sup>0</sup>С в продовж 1 години (2), 2 годин (3) і 3 годин (4)

### Литература

1. Muzzarelli R. A. A. In: Chitin. – London : Pergamon press Ltd., 1977. – 143 p.
2. Гальбрайх Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соросовский образовательный журнал. – 2001.- №1.- С. 51-56.
3. Butler B. L., Vergano P. J., Testin R. F. and other. Mechanical and barrier properties of edible chitosan film as affected by composition and storage // Journal of food science. – 1996. – Vol. 61(5). – P. 953–961.
4. Chen R. H., Hwa H. D. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane // Carbohydrate polymers. – 1996. – Vol. 29. – P. 353–358.
5. Singh D. K., Ray A. R. Characterization of grafted chitosan films // Carbohydrate polymers. – 1998. – Vol. 36. – № 2-3. – P. 251–255.
6. Begin A., Van Calsteren M.-R. Antimicrobial films produced from chitosan // Carbohydrate polymers. – 1999. – Vol. 26. – № 1. – P. 63–67.
7. Каймин И.Ф., Озолия Г.А., Плиско Е.А. Исследование температурных переходов хитозана // Высокомолек. соед. – 1980.- Т.2, №1.- С.151-156.
8. Hoagland P. D., Parris N. Chitosan/pectin laminated films // Journal of agriculture and food chemistry. – 1996. – Vol. 44. – № 7. – P. 1915-1919.
9. Kittur F. S., Kumar A. B. V., Tharanathan R. N. Low molecular weight chitosans-preparation by depolymerization with Aspergillus niger pectinase, and characterization // Carbohydrate Research. – 2003. – Vol. 338. – № 12. – P. 1283–1290.

10. Hirano S., Tokura S. Chitin and Chitosan // Proceedings of the second international conference on chitin and chitosan. – Sapporo, 1982. – 254 p.
11. Samuels R. J. Solid state characterization of the structure of chitosan films // Journal of polymer science: polymer physics edition. – 1981. – Vol. 19. – № 7. – P. 1081–1105.
12. Lim L. Y., Wan L. S. C. Heat treatment of chitosan films // Drug development and industrial pharmacy. – 1995. – Vol. 21. – № 7. – P. 839-846.
13. Зоткин, Г.А. Вихорева, А.С. Кечекьян. Термомодификация хитозановых пленок в форме солей с различными кислотами // Высокомолек. соед. - 2004. - Т.46, №2. - С.359-364.
14. Бузинова Д.А., Шиповская А.Б. Сорбционные и бактерицидные свойства пленок хитозана // Известия Саратовского университета. -2008. Т. 8, Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 2. - С.42-46.
15. Кулиш Е.И., Резяпова Н.Р., Мударисова Р.Х. и др. Термически модифицированные пленки на основе хитозана и антибиотиков цефалоспоринового ряда // Весник Башкирского университета. - 2009. - Т 14, №2. - С. 377-380.
16. Кулиш Е.И., Чернова В.В., Володина В.П., Колесов С.В. Биodeградация пленочных полимерных покрытий на основе хитозана // Весник Башкирского университета. - 2008. - Т 13, №1. - С. 23-26.

### References

1. Muzzarelli R. A. A. In: Chitin. - London : Pergamon press Ltd., 1977. - 143 p.
2. Gal'brayh L.S. Hitin i hitozan: stroenie, svoystva, primenenie // Sorosovskiy obrazovatel'ny'y jurnal. - 2001.- №1.- С. 51-56.
3. Butler B. L., Vergano P. J., Testin R. F. and other. Mechanical and barrier properties of edible chitosan film as affected by composition and storage // Journal of food science. - 1996. - Vol. 61(5). - P. 953-961.
4. Chen R. H., Hwa H. D. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane // Carbohydrate polymers. - 1996. - Vol. 29. - P. 353-358.
5. Singh D. K., Ray A. R. Characterization of grafted chitosan films <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861797002609>> // Carbohydrate polymers. - 1998. - Vol. 36. - № 2-3. - P. 251-255.
6. Begin A., Van Calsteren M.-R. Antimicrobial films produced from chitosan <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813099000641>> // Carbohydrate polymers. - 1999. - Vol. 26. - № 1. - P. 63-67.
7. Kaymin I.F., Ozolinya G.A., Plisko E.A. Issledovanie temperaturny'h perehodov hitozana // Vy'sokomolek. soed. - 1980.- Т.2, №1.- С.151-156.
8. Hoagland P. D., Parris N. Chitosan/pectin laminated films // Journal of agriculture and food chemistry. - 1996. - Vol. 44. - № 7. - P. 1915-1919.
9. Kittur F. S., Kumar A. B. V., Tharanathan R. N. Low molecular weight chitosans-preparation by depolymerization with Aspergillus niger pectinase, and characterization // Carbohydrate Research <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00086215>>. - 2003. - Vol. 338. - № 12. - P. 1283-1290.
10. Hirano S., Tokura S. Chitin and Chitosan // Proceedings of the second international conference on chitin and chitosan. - Sapporo, 1982. - 254 p.
11. Samuels R. J. Solid state characterization of the structure of chitosan films // Journal of polymer science: polymer physics edition. - 1981. - Vol. 19. - № 7. - P. 1081-1105.
12. Lim L. Y., Wan L. S. C. Heat treatment of chitosan films // Drug development and industrial pharmacy. - 1995. - Vol. 21. - № 7. - P. 839-846.
13. Zotkin, G.A. Vihoreva, A.S. Kechek'yan. Termomodifikaciya hitozanovy'h plenok v forme soley s razlichny'mi kislotami // Vy'sokomolek. soed. - 2004. - Т.46, №2. - С.359-364.
14. Buzinova D.A., SHipovskaya A.B. Sorbcionny'e i baktericidny'e svoystva plenok hitozana // Izvestiya Saratovskogo universiteta. -2008. Т. 8, Сер. Himiya. Biologiya. E`kologiya, vy'p. 2. - С.42-46.

15. Kulish E.I., Rezyapova N.R., Mudarisova R.H. i dr. Termicheski modificirovanny'e plenki na osnove hitozana i antibiotikov cefalosporinovogo ryada // Vesnik Bashkirskogo universiteta. - 2009. - T 14, №2. - S. 377-380.
16. Kulish E.I., Chernova V.V., Volodina V.P., Kolesov S.V. Biodegradaciya plenochny'h polimerny'h pokry'tiy na osnove hitozana // Vesnik Bashkirskogo universiteta. - 2008. - T 13, №1. - S. 23-26.

*Поступила в редакцию 25 декабря 2012 г.*

Т. В. Солодовник, Ю. Н. Куриленко, О. В. Егорова. Исследование структуры и кинетики набухания хитозановых пленок.

В статье представлены результаты исследования термического воздействия на структуру и кинетику набухания хитозановых пленок. Доказано существенное влияние pH растворов на влагопоглощающую способность и растворимость пленок на основе хитозана.

**Ключевые слова:** хитозан, хитозановые пленки, кинетика набухания, степень набухания, морфологическая структура.

T. V. Solodovnik, Y. N. Kurylenko, O. V. Egorova. Investigation of the structure and kinetics of swelling chitosan films.

The paper presents the results of study of the thermal effects on the structure and kinetics of swelling chitosan films. It demonstrates a significant effect of pH in solutions on the moisture-absorbing ability and solubility of chitosan films.

**Key words:** chitosan, chitosan film, kinetics of swelling, degree of swelling, morphological structure.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.654.2:669.387

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ НИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**А. А. Правда, Т. С. Лукашук, В. И. Ларин, А. П. Радченкова**

Исследованы кинетические закономерности и механизм электроосаждения меди из растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{HNO}_3$ . Показано, что осаждение меди идёт через образование  $\text{Cu}^+$ . Лимитирующей является стадия диффузии ионов  $\text{Cu}^+$  от поверхности электрода. Установлено, что катодный выход меди по току уменьшается с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$ . Это объясняется протеканием на катоде побочных реакций восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов и растворения меди в азотной кислоте. Определены оптимальные условия получения качественных медных осадков.

**Ключевые слова:** медь, электроосаждение меди, нитратные электролиты меднения, лимитирующая стадия, механизм осаждения.

#### Введение

С развитием современной металлообрабатывающей промышленности и непрерывным ростом ассортимента изделий из металлов постоянно расширяется область применения электролитических медных покрытий. Одновременно повышаются требования, предъявляемые к технологии электроосаждения меди и к физико-химическим свойствам получаемых осадков. Для успешного решения новых задач, выдвигаемых перед современной гальванотехникой, необходимо наметить пути эффективной интенсификации и автоматизации гальванических процессов, а также разработать эффективную экологически чистую технологию нанесения медных покрытий, обладающих особыми заранее заданными свойствами. Естественно, что для оптимизации условий проведения процесса нужно знать особенности электрохимического поведения меди в системах разной природы. Перспективными в плане создания новых экологически чистых технологий нанесения медных покрытий являются нитратные электролиты. Однако серьезным препятствием для эффективного их использования является ограниченность сведений о механизме реакций, протекающих при выделении меди, а также о взаимосвязи между кинетикой процессов и свойствами осаждаемых покрытий. В литературе представлен большой массив данных по кинетике осаждения, структуре и свойствам медных покрытий, осаждаемых из сульфатных и перхлоратных [1–3], пирофосфатных [4], цитратных [5], виннокислосульфатных [6] и других электролитов, однако на их основании нельзя выявить никаких корреляций, поскольку зачастую исследования проводились в разных экспериментальных условиях.

Группой киевских ученых во главе с Л. И. Антроповым [7] обнаружено, что в нитратном электролите меднения (НЭМ) предельные токи осаждения меди в 2-5 раз больше, чем в сульфатных электролитах при том же значении pH и концентрации ионов меди, что связано с миграционным массопереносом ионов меди, скорость которого для 2-1 зарядного электролита в 1.5 раза выше, чем для бинарного. Авторы утверждают, что для разработки ускоренных способов гальванопластического формирования медных покрытий весьма перспективными можно считать нитратные растворы меднения.

Авторами [8] показано, что в электролитах меднения на основе нитратов можно достичь значительно большей скорости выделения меди, чем при использовании других кислых растворов (сернокислых, борфтористых, кремнефтористых). Однако электролитические осадки меди, выделенные из нитратного электролита, не содержащего свободной кислоты, отличаются повышенной хрупкостью, которая выявляется при небольшой толщине. Следует отметить, что эти исследования проводились в высококонцентрированных растворах нитратов.

**Целью** нашей работы явилось изучение механизма и кинетических закономерностей электроосаждения медных покрытий из нитратных электролитов низкой концентрации.

**Методика.** Базовые рабочие растворы содержали 0.125 моль/дм<sup>3</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и HNO<sub>3</sub> следующих концентраций: 0.25 моль/дм<sup>3</sup> (рН 0.9), 0.03 моль/дм<sup>3</sup> (рН 1.5) и 0.01 моль/дм<sup>3</sup> (рН 1.8). Растворы готовили из реактивов квалификации «хч» и «чда» на дважды дистиллированной воде.

Электролиз проводили в электролитической ячейке, объём растворов – 10<sup>-2</sup> дм<sup>3</sup>. Продолжительность опытов 30-60 минут, электролит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Поляризационные измерения в различных режимах проводились на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8. В качестве катодов и анодов служили медные пластины марки М-1 разной толщины. Перед электролизом медные пластины подвергали травлению в концентрированной азотной кислоте и механической шлифовке. Рабочая поверхность катодов составляла (8.75–11.75)·10<sup>-2</sup> дм<sup>2</sup>, нерабочую часть поверхности изолировали клеем БФ-2. Отношение поверхности анода к поверхности катода ~ 2:1.

Эффективность электролиза оценивали рядом факторов, к которым относятся: сила тока, напряжение, выход по току. Учёт фактического массопереноса меди проводили методом определения выходов по току (*BT*) по формуле:

$$BT = \frac{\Delta m}{\Delta m_0} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $\Delta m$  – количество практически выделившегося металла;  $\Delta m_0$  – количество металла, которое должно выделиться согласно закону Фарадея:

$$m = \frac{I\tau}{F} \cdot \frac{M}{z} , \quad (2)$$

$$\Delta m_0 = \frac{A}{z \cdot F} Q , \quad (3)$$

где  $Q$  – количество электричества, Кл;  $\tau$  – время, с;  $I$  – сила тока, А;  $F = 96500$  – число Фарадея;  $M$  – молярная масса вещества;  $A$  – атомная масса металла;  $z$  – количество электронов.

Количество практически выделившегося металла определяли гравиметрически. Скорость осаждения металла определяли по величине катодной плотности тока. Количество электричества, пропущенного через электролит, определяли с помощью медного кулонометра. Контроль содержания азотсодержащих компонентов раствора после электролиза проводили спектрофотометрически согласно методике, приведенной в [9].

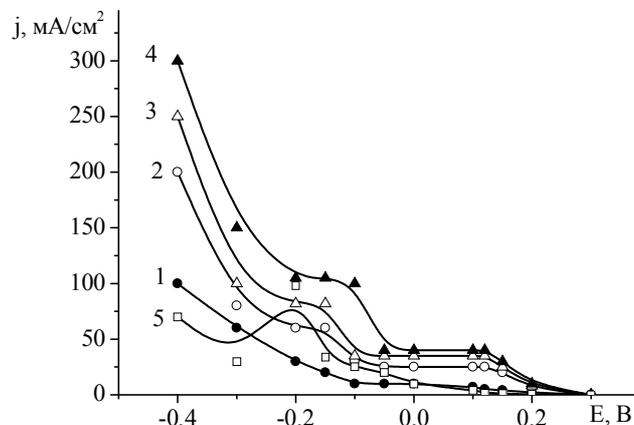
**Результаты опытов и их обсуждение.** Для выяснения общих закономерностей электролитического восстановления меди из нитратных растворов по данным гальваностатических поляризационных кривых были построены вольтамперные зависимости катодной поляризации медного электрода в растворах Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с добавками различных количеств HNO<sub>3</sub>, а также в растворе HNO<sub>3</sub> (рис. 1). Как видно из представленных данных особенностью катодного выделения меди является наличие двух площадок предельного тока в присутствии азотной кислоты. Идентичный ход кривых во всех электролитах, содержащих HNO<sub>3</sub>, дает возможность выделить общие закономерности катодного процесса.

В области потенциалов 0.3÷0.12 В, соответствующей началу катодной поляризации, наблюдается монотонное возрастание величины тока при смещении потенциала в область отрицательных значений. Согласно диаграмме Пурбе [10, с. 787, 788] указанная область потенциалов соответствует устойчивому состоянию иона одновалентной меди Cu<sup>+</sup>. Это согласуется также с данными многих авторов [11, 12], которыми зафиксировано наличие соединений одновалентной меди при ее электроосаждении.

Следует отметить, что в указанной области потенциалов выход по току Cu меньше 100 %. Сопоставление данных скорости процесса химического растворения в 0.125 моль/дм<sup>3</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0.25 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> с установленными выходами по току показывает, что уменьшение  $BT_{к}(Cu)$  приблизительно соответствует количеству химически растворившейся меди во время опыта.

При потенциалах от +0.12 до -0.05 В ток достигает предельного значения. В области потенциалов (-0.05)÷(-0.1) В происходит дальнейший рост тока, после чего в интервале потенциалов (-0.1)÷(-0.25) В наблюдается вторая площадка предельного тока, связанная, вероятнее всего, с

восстановлением  $\text{NO}_3^-$ -ионов, поскольку на кривых без добавления азотной кислоты эта площадка отсутствует (см. рис. 1, кривая 1), а в растворе  $\text{KNO}_3$ , не содержащем ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в указанной области потенциалов наблюдается максимум плотности тока (см. рис. 1, кривая 5). Дальнейшее увеличение тока на поляризационной кривой связано с выделением водорода.



**Рисунок 1.** Вольтамперные зависимости катодной поляризации медного электрода: 1, 2, 3, 4 – в растворах 0,125 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{HNO}_3$  (моль/дм<sup>3</sup>): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,25, 5 – 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{KNO}_3$ .

Как известно, в зависимости от природы лимитирующей стадии связь между скоростью процесса в единицах плотности тока ( $j$ ) и величиной поляризации ( $\Delta E$ ) выражается одним из следующих уравнений [13], которые могут быть представлены в виде линейных зависимостей в соответствующих координатах:

- для концентрационной поляризации

$$j = j_{np} \cdot -\frac{1}{c} \exp\left(-\frac{zFE}{RT}\right), \quad (4)$$

$$-\Delta E = a + b \lg \frac{j}{j_{np}}, \quad (5)$$

где  $a = \frac{2,3RT}{zF} \lg c$ ,  $b = -\frac{2,3RT}{zF}$ ;

- для затруднений на стадии разряда

$$j = z \cdot F \cdot k \cdot c \cdot \exp\left(-\frac{\beta zFE}{RT}\right), \quad (6)$$

$$-\Delta E = a + b \lg j, \quad (7)$$

где  $a = \frac{2,3RT}{\beta zF} \lg zFkc$ ,  $b = -\frac{2,3RT}{\beta zF}$ ;

- для смешанной кинетики

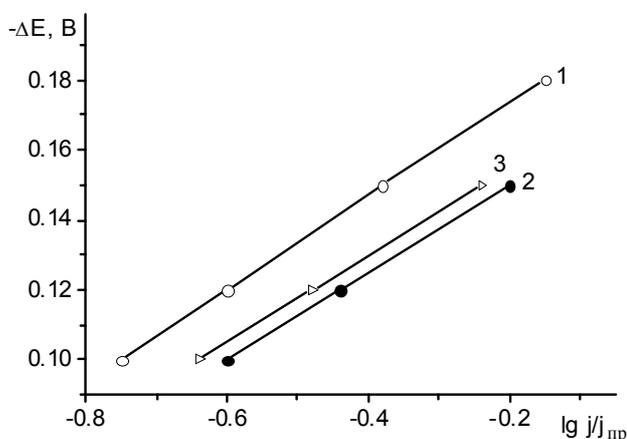
$$j = z \cdot F \cdot k_1 \cdot c \cdot \left(1 - \frac{j}{j_{np}}\right) \exp\left(-\frac{\beta zFE}{RT}\right), \quad (8)$$

$$-\Delta E = a + b \lg \frac{j \cdot j_{np}}{j_{np} - j}, \quad (9)$$

где  $a = \frac{2,3RT}{\beta zF} \lg zFkc$ ,  $b = -\frac{2,3RT}{\beta zF}$ ,

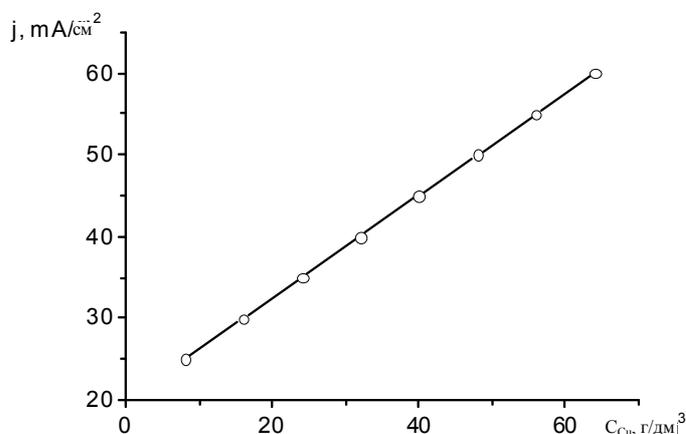
где  $a$  и  $b$  – константы линейных уравнений;  $c$  – концентрация раствора;  $j_{np}$  – предельное значение плотности тока;  $k$  – константа скорости химической реакции;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – число Фарадея;  $z$  – число электронов, участвующих в электродной реакции;  $\beta$  – коэффициент переноса электродной реакции;  $E$  – потенциал электрода.

Были построены кривые катодной поляризации медного электрода в растворах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{HNO}_3$  в координатах  $-\Delta E - \lg j$ , криволинейный характер которых позволил сделать вывод о том, что в данном случае рассматриваемый процесс не может быть лимитирован чисто электрохимическим контролем. Обработка результатов поляризационных измерений в координатах концентрационной кинетики на первом участке подъема тока показала, что в области потенциалов  $(-0.3) \div (-0.1)$  В зависимость  $-\Delta E - \lg \frac{j}{j_{np}}$  является прямолинейной (рис. 2), что согласно общим закономерностям электрохимической кинетики характерно для лимитирующей стадии диффузии.

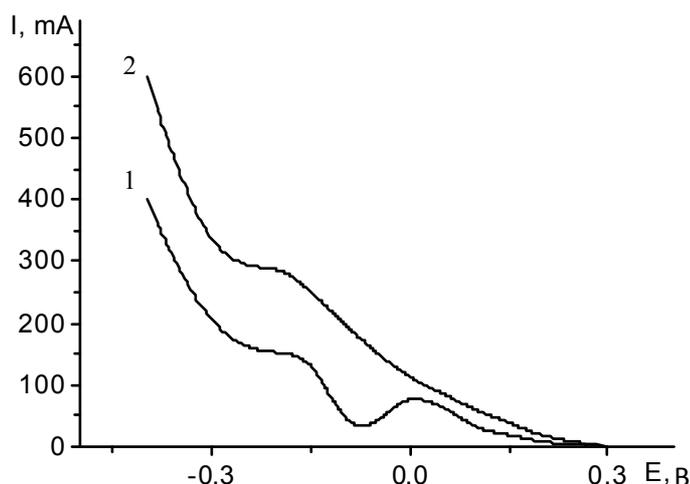


**Рисунок 2.** Кривые катодной поляризации медного электрода в координатах концентрационной кинетики в растворах  $0.125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{HNO}_3$  ( $\text{моль/дм}^3$ ): 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.03.

Зависимость величины предельного тока от концентрации меди (рис. 3) и от перемешивания (рис. 4) позволяет также высказать предположение, что кинетика реакции электровосстановления меди определяется диффузионным контролем.



**Рисунок 3.** Зависимость величины предельного тока  $j_{np}$  от концентрации ионов меди в растворе. Концентрация  $\text{HNO}_3$  –  $0.01 \text{ моль/дм}^3$ .



**Рисунок 4.** Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на медном электроде в электролите, содержащем 0.125 моль/дм<sup>3</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 0.25 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>: 1 – без перемешивания; 2 – с перемешиванием. Скорость изменения потенциала  $\nu = 20$  мВ/с.

Для проверки этого предположения был использован метод потенциостатической хроноамперометрии, предложенный Х. Геришером и В. Фильштихом и разработанный А. И. Оше [14].

Х. Геришер и В. Фильштих показали, что при смешанном контроле процесса зависимость тока от времени выражается уравнением:

$$j(\tau) = I_{\kappa}(\Delta E) \xi(Q\sqrt{\tau}), \quad (10)$$

где  $\tau$  – время, отсчитанное от момента переключения потенциала;  $I_{\kappa}(\Delta E)$  – ток в отсутствие концентрационной поляризации;  $\xi(Q\sqrt{\tau})$  – дополнительная функция ошибок, которая определяется по уравнению:

$$\xi(Q\sqrt{\tau}) = \operatorname{erfc}(Q\sqrt{\tau}) \exp(Q\sqrt{\tau})^2 \quad (11)$$

$Q$  в аргументе этой функции определяется выражением:

$$Q = K_s D_{ox}^{-1/2} \exp\left(-\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \Delta E\right) + K_s D_{red}^{-1/2} \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \Delta E\right), \quad (12)$$

в котором  $D_{ox}$  и  $D_{red}$  – коэффициенты диффузии соответственно окисленной и восстановленной компонент реакции;  $K_s$  – константа ее скорости при стандартном потенциале; остальные обозначения – общепринятые.

Если процесс контролируется переносом только одной компоненты реакции, что в общем случае наиболее вероятно, расчет упрощается и выражения для  $Q$  и  $I_{\kappa}(\Delta E)$  приобретает следующий вид:

$$Q = K_s D^{-1/2} \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \Delta E\right) \quad (13)$$

$$I_{\kappa}(\Delta E) = K_s \cdot c \cdot n \cdot F \cdot \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \Delta E\right). \quad (14)$$

При  $Q\sqrt{\tau} \ll 1$

$$\begin{aligned}
 j(\tau) &= I_k(\Delta E) \left\{ 1 - \tau^{1/2} \cdot 2K_s \cdot D^{-1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot \exp\left(\frac{\beta \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \Delta E\right) \right\} = \\
 &= I_k(\Delta E) \left( 1 - \frac{Q\sqrt{\tau}}{\sqrt{\tau}} \right)
 \end{aligned} \tag{15}$$

В пределе, при  $\sqrt{\tau} \rightarrow 0$

$$j(\tau) \rightarrow I_k(\Delta E) \tag{16}$$

процесс приобретает чисто электрохимический контроль.

При  $Q\sqrt{\tau} \gg 1$

$$j(\tau) = n \cdot F \cdot \pi^{-1/2} \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot \tau^{-1/2} = \frac{I_k(\Delta E)}{Q\sqrt{\pi \cdot \sqrt{\tau}}} \tag{17}$$

процесс характеризуется чисто диффузионным контролем.

Из уравнений (15) – (17) следует, что аналитический вид зависимости тока от времени характеристичен при различной природе лимитирующей стадии: в случае электрохимического контроля ток не зависит от времени, в случае смешанного контроля он связан с  $\sqrt{\tau}$  линейной, а в случае диффузионного контроля – гиперболической зависимостью.

Дополнительным подтверждением диффузионной природы поляризации и предельной плотности тока электроосаждения меди из нитратных электролитов является рассчитанная величина энергии активации процесса  $E_a = 12 \pm 2$  кДж/моль. Согласно температурно-кинетическому методу такие значения  $E_a$  и независимость её от поляризации в области предельной плотности тока ( $j_{np}$ ), что также было установлено экспериментально, наблюдаются для реакций, протекающих с диффузионным контролем.

Проведенные исследования позволили высказать следующий механизм катодного восстановления ионов меди.

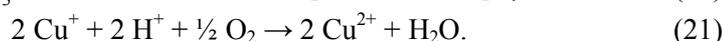
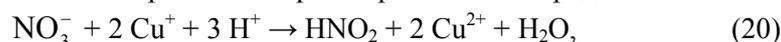
При малой поляризации катода ионы  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливаются на катодной поверхности с образованием  $\text{Cu}^+$  по реакции:



Кроме этого, при контакте металлической меди с водным раствором  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  происходит электрохимическая реакция:



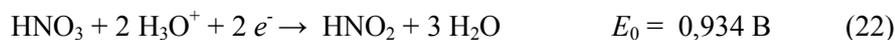
которая ускоряется при наличии в растворе соединений, окисляющих  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^{2+}$  [12]. В наших растворах такими окислителями являются нитрат-ионы и растворённый кислород:

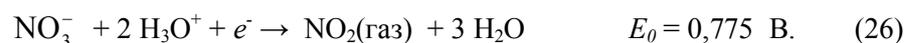
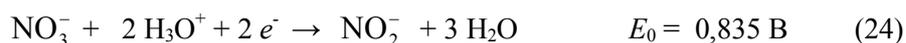


Очевидно, что эти реакции не являются независимыми, а взаимно ускоряют друг друга. Таким образом, происходит накопление  $\text{Cu}^+$ , которая обнаруживается в растворе после электролиза.

За счет затрудненной диффузии ионов  $\text{Cu}^+$  от катодной поверхности происходит их накопление в прикатодном пространстве и они, окисляясь нитрат-ионами, образуют  $\text{Cu}_2\text{O}$ . После извлечения анода из раствора, на нём наблюдается жёлтая или красная (в зависимости от толщины) плёнка  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов  $\text{Cu}^+$ .

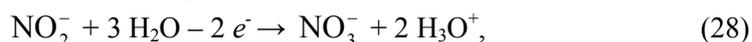
Установлено также, что катодный выход меди по току сильно зависит от pH раствора:  $\text{VT}_k(\text{Cu})$  уменьшается с 75% до 13% с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  до 1 моль/дм<sup>3</sup>. Это можно объяснить протеканием процесса побочных процессов растворения меди и восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов. Выявление в растворе после электролиза  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NH}_4^+$ -ионов, повышение pH раствора в процессе электролиза, также свидетельствует о протекании побочных катодных реакций:





Несмотря на то, что стандартные потенциалы восстановления азотсодержащих соединений являются весьма положительными, в реальных условиях они протекают при более отрицательных потенциалах, чем процессы восстановления  $\text{Cu}^{2+}$ , о чем свидетельствуют данные, приведенные на рис. 1. Полученные данные согласуются с результатами ряда других исследователей [11, 15].

Накапливаясь в прикатодном пространстве,  $\text{NO}_2^-$ -ионы восстанавливают  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ :



которые диспропорционируют согласно уравнению:



Протекание этих процессов подтверждается наличием максимума на кривых зависимости количества образовавшихся в растворе нитрит-ионов от концентрации  $\text{HNO}_3$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [16].

С уменьшением исходного значения pH раствора и увеличением продолжительности электролиза, концентрации ионов  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NH}_4^+$  возрастают (табл.).

**Таблица.** Зависимость количества продуктов восстановления нитрат-ионов от продолжительности электролиза и pH раствора состава:  $0.125 \text{ моль/дм}^3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$

№	$\tau$ , мин	pH	Cu, мг	Концентрации ионов, моль/дм <sup>3</sup>	
				$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$
1	5	0.9	6.2	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$
2	15	0.9	21.8	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$
3	30	0.9	52.0	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$
4	34	0.9	60.7	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$
5	36	0.9	61.4	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$
6	45	0.9	70.9	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
7	60	0.9	120.3	$6.9 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$
8	90	0.9	188.6	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
9	5	1.5	30.0	$7.0 \cdot 10^{-4}$	Следы
10	10	1.5	60.6	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
11	15	1.5	93.2	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
12	20	1.5	130.0	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$
13	30	1.5	200.5	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что электроосаждение плотных слоев меди из растворов нитрата может быть осуществлено при перемешивании раствора и элиминировании параллельно протекающей катодной реакции восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов путем введения в раствор добавок комплексантов или анионов, адсорбирующихся на межфазной границе, вытесняющих  $\text{NO}_3^-$ -ионы из двойного электрического слоя и связывающих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в более прочные комплексы, чем нитратные.

### Литература

1. Исследование кинетики электровосстановления ионов меди из сульфатных и перхлоратных растворов / Д. М. Лошкарев, В. Ф. Варгалик, А. А. Рысаков, В. В. Трофименко // Электрохимия. – 1975. – Т. 2. – № 11. – С. 1702–1704.
2. Соловьева Т. Г. Исследование электроосаждения меди из кислых сульфатных и перхлоратных электролитов методами спектроскопии фарадеевского импеданса и кварцевого микробаланса / Т. Г. Соловьева, В. В. Малев, Т. Г. Никифорова // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 11. – С. 1388–1394.

3. Афанасьев Г.Ф. Влияние ионов и органических добавок на распределение и свойства медных покрытий, полученных из сульфатного электролита / Г. Ф. Афанасьев, Е. А. Олейник // Збірник наукових праць ЛНАУ. – 2010. – №93. – С. 25–28.
4. Варгалик В. Ф. Исследование влияния полифункциональных органических добавок на процесс электроосаждения меди и цинка из пиррофосфатных растворов / В. Ф. Варгалик, В. С. Иванко, Е. В. Ефименко // Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна. – 2005. – № 648. – С. 255–257.
5. Михедова Е.В. Электроосаждение меди из цитратного электролита на стальную основу в ультразвуковом поле / Е. В. Михедова, А. А. Черник, И. М. Жарский // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. XXI. – № 2. – С. 30–34.
6. Байрачный Б. И. Электроосаждение меди из виннокисло-сульфаматного электролита / Б. И. Байрачный, Е. В. Сёмкина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – Т. XX. – № 2. – С. 38–42.
7. Электроосаждение катодных покрытий из некомплексных растворов на металлы, способные к пассивации / Л. И. Антропов, М. И. Донченко, Т. И. Мотронюк, О. Г. Срибная // Труды 37-го совещания Международного Электрохимического Общества. – М.: ВИНТИ, 1986. – Т. 2. – С. 13–15.
8. Росенене Р.К. Электроосаждение меди из нитратных электролитов / Р. К. Росенене, А. М. Молчадский, С. П. Пилите // Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов. Тезисы докладов 11-ой Зональной научно-технической конференции. – Пенза: Приволжское кн. изд. Пензенское отд., 1976. – С. 97–98.
9. Ингибирование реакции восстановления  $\text{NO}_3^-$ -ионов комплексами и их инклюзия в электроосаждённую медь / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, А. А. Правда // Журнал прикладной химии. – 1989. – № 1. – С. 33–37.
10. Справочник химика (в 6 томах). Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Гл. ред.: Б. П. Никольский. – М. -Л.: Химия, 1965. – 1008 с.
11. Изучение процесса электроосаждения Cu из нитратных растворов (1. Влияние pH) / Р. К. Росенене, А. М. Молчадский, С. П. Пилите, Ю. Ю. Матулис // Труды АН Литовской ССР. Серия Б. – 1978. – Т. 4 (107). – С. 65–73.
12. Антропов Л. И. Механизм коррозии меди в нитратных электролитах меднения / Л. И. Антропов, М. И. Донченко, Т. И. Мотронюк // Защита металлов. – 1984. – Т. XX, № 1. – С. 32–38.
13. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
14. Оше А. И. Поиск единства законов природы (инварианты в природе и их природа) / А. И. Оше. – М. : Общественная польза, 2010. – 292 с.
15. Володин Г. Ф. Об ускоряющей роли нитрат-ионов при электроосаждении меди / Г. Ф. Володин, Л. Н. Сигал, Ю. М. Тюрин // Известия вузов. – 1989. – Т. 32, № 11. – С. 64–66.
16. Влияние  $\text{NO}_3^-$ -ионов на электроосаждение меди / Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, А. П. Радченкова, Л. М. Платонова // Вестник Харьковского университета. Химия. – 1975. – № 127. – Вып. 6. – С. 41–46.

### References

1. Loshkarev D. M., Vargalik V. F., Rysakov A. A., Trofimenko V. V. Russian Journal of Electrochemistry. 1975. T. 2. № 11. P. 1702–1704. [in Russian]
2. Solov'eva T. G., Malev V. V., Nikiforova T. G. Russian Journal of Electrochemistry. 2008. T. 44. № 11. P. 1292–1298. [in Russian]
3. Afanas'ev G. F., Oleynik E. A. Zbi'rnik naukovih prac' LNAU. 2010. № 93. S. 25–28. [in Russian]
4. Vargalyuk V. F., Ivanko V. S., Efimenko E. V. Visn. Hark. nac. univ. 2005. № 648. P. 255–257. [in Russian/Ukrainian]
5. Mikhedova E.V., Chernik A. A., Zharskiy I. M. «Electroplating & Surface Treatment» Journal. 2013. T. XXI. № 2. P. 30–34. [in Russian]

6. Bayrachniy B. I., Semkina E. V. «Electroplating & Surface Treatment» Journal. 2012. Т. XX. № 2. P. 38–42. [in Russian]
7. Antropov L. I., Donchenko M. I., Motronyuk T. I., Sribnaya O. G. Trudy' 37-go sovesch'aniya Mejdunarodnogo Elektrohimičeskogo Obsch'estva. M. : VINITI, 1986. Т. 2. P. 13–15. [in Russian]
8. Rosenene R. K., Molchadskiy A. M., Pilite S. P. Tezisy' dokladov 11-oy Zonal'noy nauchno-tekhnicheskoy konferencii «Teoriya i praktika elektroosajdeniya metallov i splavov». Penza: Privoljskoe kn. izd. Penzenskoe otd., 1976. P. 97–98. [in Russian]
9. Grican D. N., Pencova G. V., Radchenkova A. P., Pravda A. A. «Russian Journal of Applied Chemistry». 1989. № 1. P. 33–37. [in Russian]
10. Spravochnik himika (v 6 tomah). Т. 3. Himicheskoe ravnovesie i kinetika. Svoystva rastvorov. Elektroodny'e processy' / Gl. red.: B. P. Nikol'skiy. M.–L. : Himiya, 1965. 1008 p. [in Russian]
11. Rosenene R. K., Molchadskij A. M., Pilite S. P., Matulis Yu. Yu. Trudy an Litovskoj SSR. Seriya B. 1978. V 4 (107). – P. 65–73. [in Russian]
12. Antropov L. I., Donchenko M. I., Motronyuk T. I. «Zashhita metallov». 1984. V. XX. № 1. P. 32–38. [in Russian]
13. Antropov L. I. Teoreticheskaya elektrohimiya. M. : Vy'sshaya shkola, 1984. 519 p. [in Russian]
14. Oshe A. I. Poisk edinstva zakonov prirody' (invarianty' v prirode i ih priroda). M. : Obsch'estvennaya pol'za, 2010. 292 p. [in Russian]
15. Volodin G. F., Sigal L. N., Tyurin Yu. M. «Izvestiya vuzov». 1989. V. 32. № 11. P. 64–66.
16. Grican D. N., Pencova G. V., Radchenkova A. P., Platonova L. M. Visn. Hark. univ. 1975. № 127. P. 41–46. [in Russian]

*Поступила в редакцию 12 октября 2013 г.*

А. О. Правда, Т. С. Лукашук, В. И. Ларин, Г. П. Радченкова. Кінетика і механізм катодного осадження міді з нітратних електролітів.

Досліджено кінетичні закономірності й механізм електроосадження міді з розчинів  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  з добавками  $\text{HNO}_3$ . Показано, що відновлення іонів міді йде через утворення  $\text{Cu}^+$ . Лімітуючою стадією процесу є стадія дифузії іонів  $\text{Cu}^+$  від поверхні електрода. Встановлено, що катодний вихід міді за струмом зменшується зі збільшенням концентрації  $\text{HNO}_3$ , що пояснюється протіканням на катоді побічних реакцій відновлення  $\text{NO}_3^-$ -іонів та розчинення міді в азотній кислоті. Визначено оптимальні умови одержання якісних мідних осадів.

**Ключові слова:** мідь, електроосадження міді, нітратні електроліти міднення, лімітуюча стадія, механізм осадження.

A. A. Pravda, T. S. Lukashchuk, V. I. Larin, A. P. Radchenkova. Kinetics and mechanism of cathode copper precipitation from nitrate electrolyte solutions.

Kinetics and mechanism of the precipitation of copper from  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  solutions with  $\text{HNO}_3$  additions have been investigated. The copper ion reduction has been shown to include the formation of  $\text{Cu}^+$ . The diffusion of  $\text{Cu}^+$  ions from the electrode surface is the limiting stage. Copper cathode current yield has been established to decrease with the increase of  $\text{HNO}_3$  concentration because of the side reactions of  $\text{NO}_3^-$ -ion reduction and dissolution of copper in the nitric acid. Optimal conditions for the formation of qualitative copper precipitates have been determined.

**Key words:** copper, copper electroprecipitation, nitrate electrolyte solution of copper plating, limiting stage, precipitation mechanism.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

## ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 543.3+543.422

### РАЗДЕЛЬНОЕ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) В ИХ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАГЕНТНОЙ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ

Е. А. Решетняк<sup>1</sup>, В. Н. Шевченко<sup>1</sup>, И. О. Пастушкина<sup>1</sup>, П. М. Загrevский<sup>1</sup>,  
Я. А. Бондаренко<sup>2</sup>, И. В. Власова<sup>3</sup>, В. М. Островская<sup>4</sup>

Изучена возможность применения метода цветометрии и хемометрических алгоритмов для раздельного определения ионов металлов Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> с использованием реагентной индикаторной бумаги РИБ-Металл-Тест, предназначенной для суммарного определения металлов. Методом цветометрии в сочетании со спектроскопией диффузного отражения получены значения фактора разделения  $\alpha$ , позволяющего прогнозировать возможность двухкомпонентного анализа с использованием твердофазного реагента. Показано, что метод раздельного цветометрического определения двух металлов с использованием реагентной индикаторной бумаги не дает ожидаемых результатов, т.е. не является универсальным. С помощью методов множественной линейной регрессии (МЛР) и проекции на латентные структуры (ПЛС) обработаны спектры суммарного отражения шести комплексов металлов с иммобилизованным на бумаге формазаном. Содержание каждого из шести металлов в неразделенных смесях ни методом МЛР, ни методом ПЛС оценить не удалось. Группировка металлов попарно (Cu<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup>+Mn<sup>2+</sup>) позволила определить содержание каждой пары в модельных смесях и в реальных объектах с помощью метода ПЛС с относительной погрешностью менее 30%.

**Ключевые слова:** реагентная индикаторная бумага, ионы тяжелых металлов, селективность, цветометрия, хемометрические алгоритмы, раздельное определение.

### Введение

В практике химического анализа все более широкое применение находят твердофазные реагенты, которые изготавливают путем физической или химической иммобилизации на поверхности сорбентов аналитических реагентов, хорошо зарекомендовавших себя в «мокрой химии». Создание реагентов высокой селективности – слишком сложная задача, поэтому используют групповые реагенты и варьируют условия анализа, например, pH, применяют маскирование [1-3]. В спектрофотометрии для определения аналитов в неразделенных смесях применяют приемы производной или многоволновой спектрометрии [4-6] либо используют хемометрические алгоритмы для обработки данных. Так, методы множественной линейной регрессии (МЛР) и проекции на латентные структуры (ПЛС) были использованы для вычисления результатов анализа лекарственных и витаминных препаратов, антиоксидантов полифенольного типа по спектрам поглощения соответствующих смесей (смеси содержали от 2 до 5 аналитов) [7-11]. С помощью искусственных нейронных сетей выполнено одновременное спектрофотометрическое определение Ca(II) и Mg(II) в водопроводной и природной воде [12]; Cd(II), Cu(II) и Zn(II) в рисе и растительных образцах [13]; Mn(II) и Fe(III) в некоторых пищевых продуктах [14].

Методы хемометрии применяют и для расшифровки аналитических сигналов в многокомпонентном анализе с использованием твердофазных реагентов. Например, хемометрические алгоритмы МЛР и ПЛС использовали для твердофазно-спектрофотометрического определения Co(II), Cu(II) и Ni(II) в их смесях с использованием оптически прозрачной полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) [15]. Искусственные нейронные сети были опробованы в качестве инструмента для одновременной идентификации и

<sup>1</sup> Харьковский Национальный Университет имени В.Н. Каразина

<sup>2</sup> ГНУ "НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

<sup>3</sup> ФГБОУ «Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского»

<sup>4</sup> Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

© Е. А. Решетняк, В. Н. Шевченко, И. О. Пастушкина, П. М. Загrevский, Я. А. Бондаренко, И. В. Власова, В. М. Островская, 2013

определения в водах Zn(II), Cu(II) и Ni(II) [17], Zn(II), Cd(II) и Hg(II) [16] с использованием модифицированных поливинилхлоридных мембран и амберлитовой смолы, соответственно.

С целью повышения селективности раздельного определения двух металлов с использованием модифицированных силикагелей применяли метод цветометрии в сочетании со спектроскопией диффузного отражения (СДО) [18-21]. Были получены удовлетворительные результаты при раздельном определении Co(II) и Pd(II) после их сорбции на силикагеле, модифицированном ПАН, Ni(II) и Zn(II) – в виде комплексов с 4-(2-тиазолилазо)-резорцином. Критерием возможного раздельного определения металлов служил фактор разделения ( $\alpha$ ), который вычисляли на основании зависимостей изменения координат цвета А и В сорбента от концентрации ионов металлов в растворе.

Целью данной работы явилось изучение возможности применения метода цветометрии и хемометрических алгоритмов для раздельного определения металлов в их смеси с использованием реагентной индикаторной бумаги. В качестве объекта исследования выбрана индикаторная бумага РИБ-Металл-Тест на основе ковалентно закрепленного формазана (1(5)-(2-карбоксиметоксифенил)-5(1)-[6-метил-5-этил-2-(4-этил-3,5-дипропил-1Н-пиразол-1-ил)-пиримидин-4-ил]-формазанил-6-целлюлозы), предназначенная для определения суммарного содержания переходных металлов Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II) и Fe(III) [22].

### Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Все растворы готовили на дистиллированной воде. Точную концентрацию ионов металлов в исходных растворах солей устанавливали методом титриметрии [23]. Рабочие растворы готовили перед проведением эксперимента разбавлением исходных, концентрацию в рабочих растворах варьировали от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Требуемое значение pH 6 в растворах поддерживали ацетатным буфером. Полоски индикаторной бумаги размером  $1 \times 1$  см выдерживали в исследуемых растворах в течение 7 мин, после чего наблюдали изменение цвета РИБ от желтого до зелено-коричневого. Из перечня изучаемых металлов исключили Fe(III), т.к. изменение цвета РИБ происходило при более высоких его концентрациях по сравнению с другими металлами. При анализе проб природных вод Fe(III) маскировали, вводя аскорбиновую кислоту или NaF.

Диффузное отражение бумаги с иммобилизованными металлокомплексами измеряли на спектрофотометре СФ-2000 относительно исходной РИБ, используя специальную приставку. Функцию Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ) вычисляли по формуле:  $F=(1-R)^2/2R$ , где  $0 < R \leq 1$  – коэффициент диффузного отражения. По значениям измеренных координат цвета X, Y, Z находили координаты цвета А и В, светлоту (L) и насыщенность цвета (S) согласно формулам:  $L=116(Y/Y_0)^{1/3}-16$ ;  $A=500[(X/X_0)^{1/3}-(Y/Y_0)^{1/3}]$ ,  $B=200[(Y/Y_0)^{1/3}-(Z/Z_0)^{1/3}]$ ,  $S=(A^2+B^2)^{1/2}$ , где  $X_0, Y_0, Z_0$  – координаты цвета образца с реагентом.

Вывод о возможности раздельного цветометрического определения металлов делали на основании значений фактора разделения, вычисленного по формулам [21]:

$$\alpha = | \arctg k_{M1} - \arctg k_{M2} |, \text{ если } | \arctg k_{M1} - \arctg k_{M2} | < 90^\circ \quad (1)$$

$$\alpha = 180^\circ - | \arctg k_{M1} - \arctg k_{M2} |, \text{ если } | \arctg k_{M1} - \arctg k_{M2} | \geq 90^\circ, \quad (2)$$

где  $k_{M1}, k_{M2}$  – тангенсы углов наклона экспериментально полученных уравнений линейных зависимостей изменения координат цвета (А и В) металлокомплексов, иммобилизованных на бумаге, от содержания ионов металлов в растворе. Ранее было установлено, что для прибора «Спектротон» в варианте диффузного отражения задача раздельного определения металлов удовлетворительно решается при  $\alpha \geq 25^\circ$  [21]. Согласно паспорту к приборам, относительные стандартные отклонения диффузного отражения, измеренных на спектрофотометре СФ-2000 и колориметре «Спектротон», близки, поэтому в дальнейшем мы воспользовались таким же критерием.

Для расчета содержания ионов металлов (при условии их возможного раздельного определения) составляли систему уравнений, исходя из правила векторной суммы аналитических сигналов [20]:

$$\Delta L_S^2 = (a_{11} + b_{11}x_1)^2 + (a_{12} + b_{12}x_2)^2 \quad (3)$$

$$\Delta S_S^2 = (a_{21} + b_{21}x_1)^2 + (a_{22} + b_{22}x_2)^2, \quad (4)$$

где  $\Delta L_{\Sigma}$  и  $\Delta S_{\Sigma}$  – значения цветового различия по светлоте и насыщенности для суммы двух металлов,  $x_1$ ,  $x_2$  – неизвестные концентрации ионов металлов  $M_1$  и  $M_2$ ;  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  ( $i, j=1, 2$ ) – параметры линейных зависимостей цветового различия по светлоте ( $\Delta L$ ) и насыщенности ( $\Delta S$ ) от концентрации ионов металлов. Систему уравнений 4-го порядка, имеющую в общем случае четыре пары корней, решали с использованием программы wxMaxima 0.8.7.

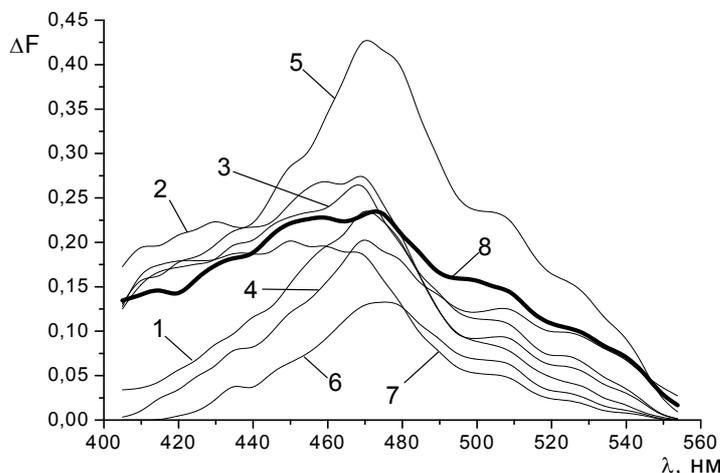
Расчеты методом множественной линейной регрессии вели с использованием программы Orthic-MLR, написанной в пакете MATLAB; для реализации метода проекции на латентные структуры использовали программу UNSCRAMBLER CLIENT 9.8 [8, 11].

Пробы воды, отобранные из скважин на территории Криворожской ТЭС, перед проведением анализа фильтровали и концентрировали (упаривали) в 4 раза для дальнейшего анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и в 10-13 раз – для СДО. Анализ содержания металлов в образцах воды методом АЭС с индуктивно-связанной плазмой проводили на спектрометре Trace Scan Advantage производства компании Thermo Jarrell Ash (США), методом ААС – на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115 М1 с пламенным атомизатором (пламя пропан-бутан-воздух).

## Результаты и их обсуждение

### Двухкомпонентное цветометрическое определение металлов

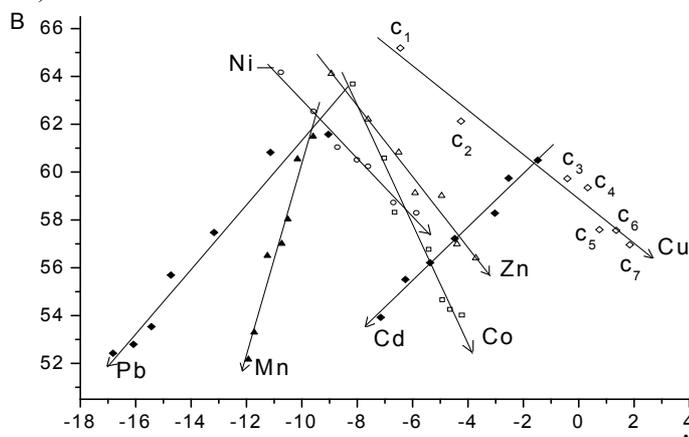
Спектры поглощения иммобилизованных на бумаге индивидуальных металлокомплексов и их суммы представлены на рис. 1. В широком диапазоне длин волн спектры перекрываются, что подтверждает невысокую селективность закрепленного на сорбенте формазана и указывает на возможность использования РИБ в качестве твердофазного реагента на сумму металлов [22]. С другой стороны, в случае близких спектральных характеристик иммобилизованных на сорбенте окрашенных металлокомплексов можно применять метод цветометрии для решения задачи двухкомпонентного анализа [21]. С этой целью для каждого металла готовили по семь растворов с концентрациями  $(1.7-12.8) \cdot 10^{-4}$  моль/л, в каждый раствор погружали по 3 образца РИБ, измеряли диффузное отражение высушенных на воздухе окрашенных бумаг, вычисляли координаты цвета А и В и получали соответствующие уравнения.



**Рисунок 1.** Спектры поглощения иммобилизованных на индикаторной бумаге индивидуальных комплексов ионов металлов с формазаном и их суммы: 1 –  $Cd^{2+}$ , 2 –  $Ni^{2+}$ , 3 –  $Pb^{2+}$ , 4 –  $Co^{2+}$ , 5 –  $Cu^{2+}$ , 6 –  $Zn^{2+}$ , 7 –  $Mn^{2+}$ , 8 –  $\Sigma M^{2+}$ ; в растворах  $c(M^{2+})=c(\Sigma M^{2+})=8.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

На рис. 2 представлены графические зависимости изменения координат цвета иммобилизованных на бумаге металлокомплексов от содержания ионов металлов в растворе. Полученные графики линейных зависимостей для Cd(II), Pb(II) и Mn(II) имеют положительный тангенс угла наклона, а для Co(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II) – отрицательный. Это согласуется с небольшим различием цвета продуктов индикаторной реакции: ионы металлов первой группы образуют с иммобилизованным на бумаге формазаном комплексы серо-зеленого оттенка, ионы металлов второй группы – комплексы красно-коричневого оттенка.

На такие же две группы поделились металлы согласно вычисленным по формулам (1)-(2) значениям фактора разделения (табл. 1). Значение  $\alpha$  превысило  $25^\circ$  для ионов металлов, относящихся к разным группам, следовательно, их можно определять попарно методом цветометрии (ранее было установлено, что методом визуальной колориметрии и методом СДО эту задачу решить невозможно).



**Рисунок 2.** Изменение координат цвета (В и А) металлокомплексов, иммобилизованных на бумаге, в зависимости от содержания ионов металлов в растворе (стрелками показано увеличение концентрации);  $c(M^{2+})$ ,  $10^{-4}$  моль/л:  $c_1=1.7$ ;  $c_2=3.2$ ;  $c_3=5.0$ ;  $c_4=6.4$ ;  $c_5=8.0$ ;  $c_6=10.5$ ;  $c_7=12.8$ .

Для дальнейших исследований были выбраны две пары ионов металлов:  $Mn^{2+}-Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}-Zn^{2+}$  (уравнения градуировочных зависимостей для каждого иона металла приведены в табл. 2).

**Таблица 1.** Значения фактора разделения  $\alpha$ , позволяющего оценить возможность двухкомпонентного цветометрического определения металлов с использованием РИБ-Металл-Тест

$M^{2+} \backslash M^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Zn^{2+}$
$Cd^{2+}$	—	<b><math>64^{\circ}</math></b> *	<b><math>82^{\circ}</math></b>	<b><math>89^{\circ}</math></b>	<b><math>28^{\circ}</math></b>	$5^{\circ}$	<b><math>76^{\circ}</math></b>
$Co^{2+}$	<b><math>64^{\circ}</math></b>	—	$17^{\circ}$	$25^{\circ}$	<b><math>36^{\circ}</math></b>	<b><math>59^{\circ}</math></b>	$12^{\circ}$
$Ni^{2+}$	<b><math>82^{\circ}</math></b>	$17^{\circ}$	—	$8^{\circ}$	<b><math>54^{\circ}</math></b>	<b><math>76^{\circ}</math></b>	$6^{\circ}$
$Cu^{2+}$	<b><math>89^{\circ}</math></b>	$25^{\circ}$	$8^{\circ}$	—	<b><math>62^{\circ}</math></b>	<b><math>84^{\circ}</math></b>	$13^{\circ}$
$Mn^{2+}$	<b><math>28^{\circ}</math></b>	<b><math>36^{\circ}</math></b>	<b><math>54^{\circ}</math></b>	<b><math>62^{\circ}</math></b>	—	$22^{\circ}$	<b><math>49^{\circ}</math></b>
$Pb^{2+}$	$5^{\circ}$	<b><math>59^{\circ}</math></b>	<b><math>76^{\circ}</math></b>	<b><math>84^{\circ}</math></b>	$22^{\circ}$	—	<b><math>71^{\circ}</math></b>
$Zn^{2+}$	<b><math>76^{\circ}</math></b>	$12^{\circ}$	$9^{\circ}$	$13^{\circ}$	<b><math>49^{\circ}</math></b>	<b><math>71^{\circ}</math></b>	—

\* жирным шрифтом выделены значения  $\alpha > 25^\circ$

**Таблица 2.** Уравнения градуировочных зависимостей цветового различия по светлоте ( $\Delta L$ ) и насыщенности ( $\Delta S$ ) иммобилизованных на бумаге металлокомплексов от концентрации ионов металлов в растворе ( $n=7$ ,  $P=0.95$ )

$M^{2+}$	Уравнение	$R^2$
$Mn^{2+}$	$\Delta S = -(9.9 \pm 0.6) \cdot 10^3 \cdot c_{Mn} - (0.8 \pm 0.5)$	0.973
	$\Delta L = -(6.3 \pm 0.3) \cdot 10^3 \cdot c_{Mn} - (1.1 \pm 0.2)$	0.987
$Ni^{2+}$	$\Delta S = -(5.5 \pm 0.5) \cdot 10^3 \cdot c_{Ni} - (5.0 \pm 0.5)$	0.969
	$\Delta L = -(5.0 \pm 0.4) \cdot 10^3 \cdot c_{Ni} - (5.4 \pm 0.3)$	0.972
$Zn^{2+}$	$\Delta S = -(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^3 \cdot c_{Zn} - (1.2 \pm 0.3)$	0.975
	$\Delta L = -(5.8 \pm 0.3) \cdot 10^3 \cdot c_{Zn} - (1.7 \pm 0.3)$	0.982

Возможность двухкомпонентного анализа проверили на модельных смесях. Для каждой пары приготовили по три модельных раствора, в которых молярное соотношение металлов задавали 1:1, 2:1 и 1:2. Получили окрашенные образцы индикаторной бумаги; на основании изме-

ренного диффузного отражения РИБ вычислили значения светлоты ( $\Delta L_S$ ) и насыщенности ( $\Delta S_S$ ) и решили систему уравнений (3)-(4).

Результаты определения Mn(II), Ni(II) и Zn(II) в модельных смесях, представленные в табл. 3, оказались неутешительными. Только для одной из шести модельных смесей (последняя строка, образец РИБ №4) различие введенных и найденных концентраций  $Mn^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  не превысило экспериментальных погрешностей; для двух смесей решение системы уравнений дало только отрицательные или комплексные корни. Подобные результаты были получены нами ранее при изучении РИБ на основе другого металлоиндикатора [24].

Таким образом, метод раздельного цветометрического определения двух металлов с использованием индикаторной бумаги не дал ожидаемых результатов (в отличие от применения порошкообразных кремнезёмов [18-21]), т.е. этот метод не является универсальным.

**Таблица 3.** Результаты двухкомпонентного цветометрического определения Mn(II), Ni(II) и Zn(II) в модельных растворах с использованием РИБ-Металл-Тест

Введено, ммоль/л		Найдено, ммоль/л ( $\Delta c/c$ , %)			
$c(Mn^{2+})$	$c(Ni^{2+})$	$c(Mn^{2+})$		$c(Ni^{2+})$	
		Образец РИБ №1	Образец РИБ №2	Образец РИБ №1	Образец РИБ №2
0.42	0.84	—*	0.55 (+31%)	—	0.91 (+8%)
0.63	0.63	—	—	—	—
0.84	0.42	—	—	—	—
$c(Mn^{2+})$	$c(Zn^{2+})$	$c(Mn^{2+})$		$c(Zn^{2+})$	
		Образец РИБ №3	Образец РИБ №4	Образец РИБ №3	Образец РИБ №4
0.42	0.84	—	0.75 (+79%)	—	1.09 (+30%)
0.63	0.63	0.16 (-75%)	—	1.68 (+167%)	—
0.84	0.42	0.72 (-14%)	0.82 (-2%)	0.64(+52%)	0.33 (-21%)

\*«—» — не удалось оценить содержание металла

**Применение хемометрических алгоритмов для раздельного определения металлов в их смеси.** Из группы семи ионов металлов для изучения выбрали 6, исключив  $Cd^{2+}$ ; значение предельно допустимой концентрации для Cd(II) в питьевых и природных водах в 100 и более раз ниже по сравнению с другими металлами, и маловероятно, что содержание кадмия в анализируемых пробах будет на уровне концентраций, близких к содержанию остальных шести металлов.

Эксперимент строили подобно тому, как его обычно планировали для спектрофотометрического анализа смесей аналитов с подобными спектрами поглощения в растворах [7-11]. По принципу полного факторного эксперимента приготовили более 60 смесей, содержащих все ионы металлов в диапазоне концентраций  $(1.3-5.5) \cdot 10^{-4}$  моль/л. Одна смесь отвечала середине концентрационного интервала и называлась номинальной, в этом растворе все шесть ионов металлов имели равные концентрации  $(3.4 \cdot 10^{-4})$  моль/л. В остальных смесях содержание всех или некоторых металлов отличалось от номинального значения на  $\pm(10-50)$  %, причем значения концентраций задавали для разных металлов случайным образом.

При построении ПЛС-градуировки часть модельных смесей использовали для формирования обучающей выборки, по остальным смесям (тестовым) проверяли ее правильность. Число смесей в обучающей выборке варьировали от 13 до 41, число главных компонентов задавали вплоть до 11. Для определения содержания отдельных металлов методом МЛР (в варианте не прямой градуировки) оптимизировали спектральные диапазоны.

Для каждой смеси получили по 3-6 образцов индикаторной бумаги. Образцы РИБ фотометрировали в широком диапазоне длин волн (440–615 нм) с шагом 1 нм, результаты измерений представляли в виде спектров суммарного поглощения металлокомплексов, спектры обрабатывали, применяя математические алгоритмы.

К сожалению, не удалось оценить содержание каждого из 6 металлов в их смесях ни методом множественной линейной регрессии, ни методом проекции на латентные структуры. Но,

сгруппировав металлы попарно ( $\text{Cu}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$ ), определили концентрацию каждой пары с удовлетворительной погрешностью, при этом относительная погрешность определения была меньше в случае применения метода ПЛС и не превышала 25-30 % (табл. 4). Хотя уровень погрешности в несколько раз превышает привычную точность многокомпонентного анализа в растворах, это вполне приемлемый результат для отдельного определения металлов в их смеси с использованием неселективного твердофазного реагента. Следует заметить, что ионы металлов, которые объединили попарно, относятся к одним группам, выделенным на основании цветометрических измерений (рис. 2).

Данный подход мы успешно применили для обработки результатов измерений при анализе реальных объектов (табл. 5, 6). В качестве контрольных были выбраны методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии.

**Таблица 4.** Примеры определения содержания металлов в их модельных смесях

Смесь	Метод	с, $10^{-4}$ моль/л								
		Cu+Zn			Co+Ni			Pb+Mn		
		введено	найдено	$\delta^*$ , %	введено	найдено	$\delta$ , %	введено	найдено	$\delta$ , %
№1	МЛР	9.7	8.2	<b>16</b>	6.4	5.6	<b>12</b>	8.8	8.1	<b>8</b>
	ПЛС	9.7	7.7	<b>21</b>	6.4	6.4	<b>0</b>	8.8	6.9	<b>22</b>
№2	МЛР	7.6	7.4	<b>3</b>	4.8	7.0	<b>45</b>	6.0	7.3	<b>22</b>
	ПЛС	7.6	6.5	<b>15</b>	4.8	3.8	<b>21</b>	6.0	4.4	<b>26</b>
№3	МЛР	3.1	2.6	<b>16</b>	7.7	6.6	<b>14</b>	6.8	5.3	<b>22</b>
	ПЛС	3.1	2.4	<b>22</b>	7.7	6.1	<b>21</b>	6.8	5.6	<b>18</b>
№4	МЛР	4.8	4.0	<b>16</b>	6.4	2.9	<b>54</b>	7.6	6.9	<b>10</b>
	ПЛС	4.8	3.9	<b>19</b>	6.4	5.6	<b>12</b>	7.6	7.5	<b>1</b>
№5	МЛР	4.8	3.8	<b>21</b>	8.8	6.7	<b>23</b>	9.7	8.3	<b>14</b>
	ПЛС	4.8	4.6	<b>3</b>	8.8	6.4	<b>27</b>	9.7	7.4	<b>24</b>
№6	МЛР	8.1	6.8	<b>16</b>	6.0	6.5	<b>21</b>	8.4	6.7	<b>12</b>
	ПЛС	8.1	7.7	<b>5</b>	6.0	5.7	<b>5</b>	8.4	7.6	<b>10</b>
№7	МЛР	5.5	5.5	<b>0</b>	6.8	5.5	<b>19</b>	6.4	5.5	<b>13</b>
	ПЛС	5.5	5.4	<b>2</b>	6.8	5.9	<b>13</b>	6.4	5.1	<b>21</b>
№8	МЛР	6.3	6.7	<b>7</b>	5.2	4.0	<b>24</b>	8.0	6.2	<b>23</b>
	ПЛС	6.3	5.8	<b>7</b>	5.2	4.2	<b>20</b>	8.0	7.8	<b>3</b>
№9	МЛР	7.3	5.0	<b>32</b>	5.9	7.9	<b>34</b>	6.8	6.9	<b>1</b>
	ПЛС	7.3	6.3	<b>13</b>	5.9	4.9	<b>16</b>	6.8	6.7	<b>2</b>
№10	МЛР	6.8	8.3	<b>22</b>	6.8	5.6	<b>17</b>	6.8	8.3	<b>22</b>
	ПЛС	6.8	6.5	<b>4</b>	6.8	5.9	<b>13</b>	6.8	6.3	<b>7</b>

$\delta^*$  – относительная погрешность определения, усредненная по 3-5 образцам РИБ

**Таблица 5.** Результаты определения металлов в пробах воды

Анализируемая проба	с, $10^{-6}$ моль/л						
	АЭС (n=3, P=0.95)			СДО + метод ПЛС (n=3-6) с( $M_1+M_2$ ),	$\frac{ \Delta c }{c_{АЭС}}$ , %		
	$M^{2+}$	с( $M^{2+}$ )	с( $M_1+M_2$ )				
Вода из скважины	$\text{Cu}^{2+}$	$6.6 \pm 1.4$	14	13	7		
	$\text{Zn}^{2+}$	$6.9 \pm 1.5$					
	$\text{Co}^{2+}$	< 0.01	5.8	6.6		14	
	$\text{Ni}^{2+}$	$5.8 \pm 1.3$					
	$\text{Pb}^{2+}$	$0.14 \pm 0.03$	5.9	5.8			2
	$\text{Mn}^{2+}$	$5.8 \pm 1.2$					
Вода минеральная «2 океана»	$\text{Cu}^{2+}$	$1.8 \pm 0.4$	8.9	10	12		
	$\text{Zn}^{2+}$	$7.1 \pm 1.5$					
	$\text{Co}^{2+}$	$13 \pm 3$	20	23		15	
	$\text{Ni}^{2+}$	$6.9 \pm 1.5$					
	$\text{Pb}^{2+}$	< 0.01	5.8	6.2			7
	$\text{Mn}^{2+}$	$5.8 \pm 1.2$					

### Заключение

Хемометрические алгоритмы, которые ранее использовали только для решения задач многокомпонентного анализа нераздельных смесей в растворах, удалось применить в спектроскопии диффузного отражения с использованием неселективного твердофазного реагента — индикаторной бумаги на сумму металлов. Обработывая с помощью метода ПЛС спектры поглощения иммобилизованных на бумаге металлокомплексов попарно ( $\text{Cu}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$ ), оценили содержание каждой пары в модельных смесях и реальных объектах с относительной погрешностью менее 30%. Сгруппировать ионы металлов можно на основании значений фактора разделения  $\alpha$ , предварительно установленного из цветометрических измерений.

**Таблица 6.** Результаты определения металлов в кислотных вытяжках из чая и кофе

Анализируемая проба	с, $10^{-5}$ моль/л				
	ААС (n=3, P=0.95)			СДО + метод ПЛС (n=3-6)	$\frac{ \Delta c }{c_{\text{ААС}}}, \%$
	$\text{M}^{2+}$	$c(\text{M}^{2+})$	$c(\text{M}_1+\text{M}_2)$	$c(\text{M}_1+\text{M}_2)$	
Чай «Лисма»	$\text{Cu}^{2+}$	$1.3 \pm 0.3$	4.2	3.7	12
	$\text{Zn}^{2+}$	$2.9 \pm 0.6$			
	$\text{Co}^{2+}$	$< 0.005$	1.5	1.1	27
	$\text{Ni}^{2+}$	$1.5 \pm 0.4$			
	$\text{Pb}^{2+}$	$0.05 \pm 0.01$	1.1	0.8	27
	$\text{Mn}^{2+}$	$1.0 \pm 0.2$			
Кофе «Carte Noire»	$\text{Cu}^{2+}$	$0.12 \pm 0.03$	1.3	1.3	0
	$\text{Zn}^{2+}$	$1.2 \pm 0.3$			
	$\text{Co}^{2+}$	$< 0.005$	0.7	0.6	14
	$\text{Ni}^{2+}$	$0.70 \pm 0.16$			
	$\text{Pb}^{2+}$	$0.04 \pm 0.01$	5.1	4.4	14
	$\text{Mn}^{2+}$	$5.1 \pm 1.1$			

### Благодарности

Авторы благодарны Е. Ю. Брылевой (НТК «Институт Монокристаллов» НАН Украины) за помощь в проведении измерений на спектрометре Trace Scan Advantage и Н. П. Титовой (ХНУ им. В.Н. Каразина) за помощь в проведении измерений на спектрометре С-115 М1.

### Литература

1. Москвин Л.Н., Зенкевич И.Г., Карцов Л.А. Понятие «Селективность» и его содержание в методах разделения веществ // Журн. аналит. хим. 2004. Т. 59, № 7. С. 697-703.
2. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
3. Harvey D. Modern analytical chemistry. McGraw. Hill Higger, 2000. 798 p.
4. Hassan Sedaira. Simultaneous determination of manganese and zinc in mixtures using first- and second-derivative spectrophotometry // Talanta. 2000. Vol. 51, issue 1. P. 39-48.
5. Kevser Sözgen, Esmâ Tütem. Second derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of cobalt, nickel and iron using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol // Talanta. 2004. Vol. 62, issue 5. P. 971-976.
6. Yanyan Hana, Yan Lia [et. al.]. Simultaneous determination of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by using the second-derivative spectrophotometry method // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. Vol. 79, issue 5. P. 1546-1551.
7. Власова И.В., Шилова А.В. Новые подходы к спектрофотометрическому анализу многокомпонентных смесей // Вестн. Харьк. нац. ун-та. 2007. № 770, Химия, Вып. 15(38). С. 141-146.
8. Власова И.В., Вершинин В.И., Шелпакова А.С. Хемометрические алгоритмы в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей органических веществ // Вестн. Омск. ун-та. 2010. № 2. С. 14-24.

9. Власова И.В., Шилова А.В., Фокин Ю.С. Спектрофотометрические методы в анализе лекарственных препаратов (обзор) // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77, № 1. С. 21-28.
10. Власова И.В., Цюпко И.В., Шелпакова А.С. Определение суммарного содержания антиоксидантов полифенольного типа по УФ спектру поглощения смеси // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т. 7, № 1. С. 18-24.
11. Бурюкина П.А., Власова И.В., Спиридонова К.А. Применение хемометрических алгоритмов в спектрофотометрическом анализе смесей аналитов с подобными спектрами поглощения // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 3. С. 333-338.
12. Hongwei Ji, Shuang Li, Huizhen Xin, Hengxia Cao. Simultaneous determination of calcium and magnesium in water using artificial neural network spectro-photometric method // J. Ocean Univ. China (Oceanic and Coastal Sea Research). 2010. Vol. 9, issue 3. P. 229-234.
13. Abbasi Tarighat M., Reza Mohammadzadeh M., Abdi G. Simultaneous spectrophotometric determination of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  in rice and vegetal samples with dimethyl-spiro[isobenzofurane-1,6'-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine]-2',3,4,5'(1'H,3'H,7'H)tetraone using wavelet transformation-feed forward neural networks // J. Agric. Food Chem. 2013. Vol. 61, issue 28. P. 6832-6840.
14. Abbasi Tarighat M., Shahbazi E., Niknam K. Simultaneous determination of  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  as 4,4'[(4-chlorophenyl)methylene] bis(3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5-ol) complexes in some foods, vegetable and water samples by artificial neural networks // Food Chemistry. 2013. Vol. 138, issue 2-3. P. 991-997.
15. Шелпакова А.С., Гавриленко Н.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение смесей кобальта, меди и никеля в сочетании с хемометрическими алгоритмами // Тез. докл. IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Красноярск, 2012. С. 81.
16. Ariza-Avidad M., Cuellar M.P. [et. al.]. Feasibility of the use of disposable optical tongue based on neural networks for heavy metal identification and determination // Analytica Chimica Acta. 2013. Vol. 783. P. 56-64.
17. Raimundo Jr., Ivo M., Narayanaswamy R. Simultaneous determination of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) in water // Sensors and Actuators B. 2003. Vol. 90, issue 1-3. P. 189-197.
18. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-метод в аналитической химии. Раздельное определение меди и цинка методом цветометрии // Журн. аналит. хим. 1997. Т. 52, № 8. С. 585-865.
19. Иванов В.М., Кузнецова О.В., Гринева О.В. Сорбционное концентрирование кобальта и палладия и их раздельное определение в фазе сорбента методами цветометрии и спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. хим. 1999. Т. 54, № 3. С. 263-267.
20. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Раздельное определение 4-(2-тиазолилазо)резорцинатов никеля, цинка и кобальта в фазе сорбента методом цветометрии // Журн. аналит. хим. 2000. Т. 55, № 9. С. 998-1003.
21. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 5. С. 411-428.
22. Решетняк Е.А., Шевченко В.Н., Островская В.М., Бондаренко Я.А., Брылева Е.Ю. Сорбционно-спектроскопическое и визуально-тестовое определение суммы металлов с использованием реагентной индикаторной бумаги // Научн. вестн. Волынского ун-та, Химия, 2013. (в печати).
23. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вьюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика. М.: Мир, 1975. 536 с.
24. Nikitina N, Reshetnyak E, Shevchenko V, Zhitnyakovskaya Y. Application of Colorimetry as an Analytical Tool // Studia UBB Chemia. 2011. Issue 56(4). P. 265-282.

## References

1. Moskvina L.N., Zenkevich I.G., Kartsova L.A. Concept of Selectivity and Its Meaning in Analytical Separation Techniques // J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59, no. 7. P. 697-703.
2. Marczenko Z. Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998. – 526 stron. [in Polish]
3. Harvey D. Modern analytical chemistry. McGraw. Hill Higer, 2000. 798 p.

4. Hassan Sedaira. Simultaneous determination of manganese and zinc in mixtures using first- and second-derivative spectrophotometry // *Talanta*. 2000. Vol. 51, issue 1. P. 39-48.
5. Kevser Sözgen, Esmâ Tütem. Second derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of cobalt, nickel and iron using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol // *Talanta*. 2004. Vol. 62, issue 5. P. 971-976.
6. Yanyan Hana, Yan Lia [et. al.]. Simultaneous determination of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by using the second-derivative spectrophotometry method // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. Vol. 79, issue 5. P. 1546-1551.
7. Vlasova I.V., Novy'e podhody' k spektrofotometricheskomu analizu mnogokomponentny'h smesey. *Vestn. Hark. nac. univ.* 2007. Vol. 770, Chem. Ser., no. 15(38). P. 141-146 [in Russian].
8. Vlasova I.V., Vershinin V.I., Shelpakova A.S. Hemometricheskie algoritmy' v spektrofotometricheskom analize nerazdelenny'h smesey organicheskikh vesh'estv // *Vestn. Omsk. univ.* 2010. Vol. 2. P. 14-24 [in Russian].
9. Vlasova I.V., Shilova A.V., Fokina YU.S. Spektrofotometricheskie metody' v analize lekarstvenny'h preparatov (obzor) // *Zavodsk. laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2011. Vol. 77, no. 1. P. 21-28 [in Russian].
10. Vlasova I.V., Cyupko T.G., Shelpakova A.S. Opredelenie summarnogo sodержaniya antioksidantov polifenol'nogo tipa po UF spektru poglosch'eniya smesi // *Metody' i ob'ekty' himicheskogo analiza*. 2012. Vol. 7, no. 1. P. 18-24 [in Russian].
11. Buryukina P.A., Vlasova I.V., Spiridonova K.A. Primenenie hemometricheskikh algoritmov v spektrofotometricheskom analize smesey analitov s podobny'mi spektrami poglosch'eniya // *Analitika i kontrol'*. 2013. Vol. 17, no. 3. P. 333-338 [in Russian].
12. Hongwei Ji, Shuang Li, Huizhen Xin, Hengxia Cao Simultaneous determination of calcium and magnesium in water using artificial neural network spectro-photometric method // *J. Ocean Univ. China (Oceanic and Coastal Sea Research)*. 2010. Vol. 9, issue 3. P. 229-234.
13. Abbasi Tarighat M., Reza Mohammadzadeh M., Abdi G. Simultaneous spectrophotometric determination of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> in rice and vegetal samples with dimethyl-spiro[isobenzofurane-1,6'-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine]-2',3,4,5'(1'H,3'H,7'H)tetraone using wavelet transformation-feed forward neural networks // *J. Agric. Food Chem.* 2013. Vol. 61, issue 28. P. 6832-6840.
14. Abbasi Tarighat M., Shahbazi E., Niknam K. Simultaneous determination of Mn<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> as 4,4'[(4-chlorophenyl)methylene] bis(3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5-ol) complexes in some foods, vegetable and water samples by artificial neural networks // *Food Chemistry*. 2013. Vol. 138, issue 2-3. P. 991-997.
15. Shelpakova A.S., Gavrilenko N.A. Tverdofazno-spektrofotometricheskoe opredelenie smesey kobal'ta, medi i nikelya v sochetanii s hemometricheskimi algoritmami / *Tezisy' dokladov IX Nauchnoy konferencii «Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka»*. Krasnoyarsk, 2012, p. 81 [in Russian].
16. Ariza-Avidad M., Cuellar M.P. [et. al.] Feasibility of the use of disposable optical tongue based on neural networks for heavy metal identification and determination // *Analytica Chimica Acta*. 2013. Vol. 783. P. 56-64.
17. Raimundo Jr., Ivo M., Narayanaswamy R. Simultaneous determination of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) in water // *Sensors and Actuators B*. 2003. Vol. 90, issue 1-3. P. 189-197.
18. Morozko S.A., Test-metod v analiticheskoy himii. Razdel'noe opredelenie medi i cinka metodom cvetometrii // *J. Anal. Chem.* 1997. Vol. 52, no. 8. P. 585-865 [in Russian].
19. Ivanov V.M., Kuznecova O.V., Grineva O.V. Sorbcionnoe koncentrirovaniye kobal'ta i palladiya i ih razdel'noe opredelenie v faze sorbenta metodami cvetometrii i spektroskopii difuznogo otrajeniya // *J. Anal. Chem.* 1999. Vol. 54, no. 3. P. 263-267 [in Russian].
20. Ivanov V.M., Kuznetsova V.M. Separate determination of nickel, zinc, and cobalt 4-(2-thiazolylazo)resorcinates in a sorbent phase using chromaticity measurements // *J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 55, no. 9. P. 899-903.
21. Ivanov V.M., Kuznetsova V.M. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // *Russ. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70, no. 5. P. 357-372.

22. Reshetnyak E.A., Shevchenko V.N., Ostrovskaya V.M., Bondarenko Ya.A., Bryleva E.Ju. Sorbcionno-spektroskopicheskoe i vizual'no-testovoe opredelenie summy' metallov s ispol'zovaniem reagentnoy indikatornoy bumagi // Nauchn. vestn. Voly'n'skogo univ. Chem. Ser., 2013 [in Russian, unpublished].
23. Umland F., Jans Sen A., Thirig D., Wonsch F. Theorie und praktische anwendung von komplexbildnern. Akademische verlagsgesellschaft. Frankfurt am Main, Akademische Verlagsgesellschaft. 1971 [in Germany].
24. Nikitina N, Reshetnyak E, Shevchenko V, Zhitnyakovskaya Y. Application of Colorimetry as an Analytical Tool // Studia UBB Chemia. 2011. Issue 56(4). P. 265-282.

*Поступила в редакцию 11 октября 2013 г.*

О. О. Решетняк, В. М. Шевченко, И. О. Пастушкина, П. М. Загrevський, Я. А. Бондаренко, І. В. Власова, В. М. Островська. Роздільне сорбційно-спектроscopiche визначення Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) в їх суміші з використанням реagentного індикаторного паперу.

Вивчена можливість застосування методу цветометрії і хемометричних алгоритмів для роздільного визначення іонів металів  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  з використанням реagentного індикаторного паперу РІП-Метал-Тест, призначеного для сумарного визначення металів. Методом цветометрії у поєднанні зі спектроскопією дифузного відбиття отримані значення фактору розділення  $\alpha$ , який дозволяє прогнозувати імовірність двохкомпонентного аналізу з використанням твердофазного реagentу. Показано, що метод роздільного цветометричного визначення двох металів з використанням реagentного індикаторного паперу не дає очікуваних результатів, тобто не є універсальним. За допомогою методів множинної лінійної регресії (МЛР) та проєкції на латентні структури (ПЛС) опрацьовані спектри сумарного відбиття шести комплексів металів з іммобілізованим на папері формазаном. Вміст кожного з шести металів у нерозділених сумішах ні методом МЛР, ні методом ПЛС оцінити не вдалося. Групування металів попарно ( $Cu^{2+}+Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}+Ni^{2+}$  та  $Pb^{2+}+Mn^{2+}$ ) дозволила визначити вміст кожної пари у модельних сумішах і в реальних об'єктах за допомогою методу ПЛС з відносною похибкою менше 30%.

**Ключові слова:** реagentний індикаторний папір, іони важких металів, селективність, цветометрія, хемометричні алгоритми, роздільне визначення.

E. A. Reshetnyak, V. M. Shevchenko, I. O. Pastushkina, P. M. Zagrzewski, Ya. A. Bondarenko, I. V. Vlasova, V. M. Ostrovskaya. Separate sorption-spectroscopic determination of Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) in their mixture using the reagent indicator paper.

The method of colorimetry in combination with appropriate chemometric algorithms have been used for the separate determination of metal ions  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . The reagent indicator paper RIP-Metal-Test was used. The values of the separation factor were obtained by the colorimetry method combined with the diffuse reflectance spectroscopy. This has allowed to foresee the possibility of a two-component analysis with the use of a solid-phase reagent. It has been shown that the method of separate colorimetric determination of the two metals with the use the reagent test-paper does not provide the expected results, i.e. it is not universal. The methods of multiple linear regression (MLR) and projection to latent structures (PLS) were applied to obtain total reflection spectra of six metal-formazan complexes immobilized on the indicator paper. The content of each of six metals in unseparated mixtures could not be estimated using neither the MLR method nor PLS method. Grouping of the metals into pairs ( $Cu^{2+}+Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}+Ni^{2+}$  and  $Pb^{2+}+Mn^{2+}$ ) allowed to determine the content of each pair in model mixtures and in the real objects using the PLS with a relative error less than 30%.

**Key words:** reagent indicator paper, heavy metal ions, selectivity, colorimetry, chemometric algorithms, separate determination.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 628.54

## **СОНОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ ЭФФЕКТИВНОЙ И БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ ВАКУУМ-ВЫПАРНЫХ АППАРАТОВ**

**О. И. Юрченко, Л. В. Бакланова, А. Н. Бакланов, М. А. Добрян**

Показана возможность использования сонолюминесцентной спектроскопии в автоматизированной системе эффективной работы вакуум-выпарных аппаратов. При этом относительное стандартное отклонение результатов определения содержания хлорида натрия не превышало 0.05, а хлорида калия 0.08, что хуже, чем гравиметрическим методом – 0.01, но лучше, чем атомно-абсорбционным методом – 0.11 и 0.12 соответственно.

**Ключевые слова:** хлориды натрия и калия, определение содержания, вакуум-выпарной аппарат, сонолюминесцентная спектроскопия.

### **Введение**

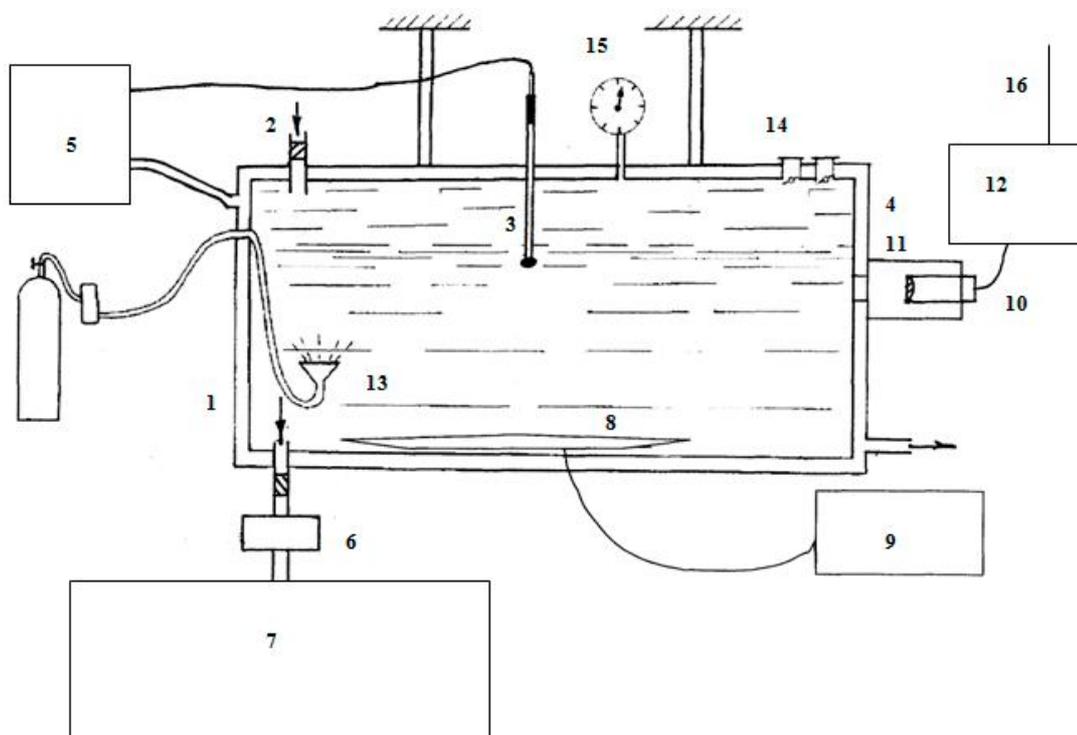
Вакуум-выпарной аппарат – сложная система, эффективная и безопасная работа которой требует непрерывной информации о содержании в природных рассолах хлоридов натрия и калия, а также микропримесей [1]. Применение для этого гравиметрии, титриметрии, пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и даже стационарного варианта сонолюминесцентной спектроскопии не удовлетворяют требованиям современного производства по экспрессности и точности [2,3]. Необходимость автоматизации работы вакуум-выпарных аппаратов обусловлена аperiodичным циклическим характером изменения состава рассола в каждой конкретной скважине. Кроме того, после отбора пробы рассола с глубины 300-400 м, вследствие изменения давления, происходит изменение его первичного состава. В то же время, в вакуум-выпарные аппараты рассол попадает практически под тем же давлением, под которым он находился в природных условиях. Вследствие этого имеется несоответствие в составах рассола в пробе для анализа и в его технологическом варианте, в связи с чем снижается эффективность работы вакуум-выпарных аппаратов [1-3].

### **Экспериментальная часть**

Использовали сонолюминесцентный спектрометр на базе атомно-абсорбционного спектрометра ААС-3 (Германия). Отбор проб и измерение содержания основного вещества проводили в сонолюминесцентной камере - 1, помещаемой непосредственно в скважину (рис.1). Рассол через впускной клапан - 2 под действием давления в системе (1.2 - 1.4 атм.) подавали в камеру вместимостью 1000 мл. С помощью автоматической системы поддержания необходимой температуры, состоящей из термодула - 3, помещенной в защитный кожух, специальной рубашки для прокачки охлаждающей жидкости - 4 и блока прокачки и охлаждения - 5, устанавливали соответствующую температуру рассола и проводили измерение. Далее рассол откачивали с помощью микронасоса - 6 в накопитель - 7 и оттуда вновь сбрасывали в скважину. Затем цикл повторялся вновь. Обновление пробы рассола в сонолюминесцентной камере и последующие измерения происходили каждые 25 мин, что соответствует технологическому циклу подачи рассола в вакуум-выпарные аппараты [1]. Причем, результаты анализа предшествуют технологическому циклу, что позволяет вовремя скорректировать параметры работы вакуум-выпарного аппарата.

Камеру изготавливали из кварцевого стекла толщиной 20 - 22 мм и устанавливали во внутренний защитный стальной кожух. Источником ультразвуковых колебаний служили стандартные пьезоэлектрические излучатели - 8 с рабочими частотами ультразвука (УЗ) - 500 кГц, 1 МГц, 2 МГц и 2.5 МГц типа ЦТС-19, изготовленные из цирконата титана-свинца [4, 5]. Питание пьезоэлектрического излучателя осуществляли от лампового генератора типа 24-УЗГИ-К-1.2 - 9, позволяющего изменять частоты УЗ от 50 кГц до 2.5 МГц [5]. Сонолюминесцентное излучение регистрировали фотоумножителем ФЭУ-109 - 10 через прозрачное кварцевое окошко

- 11. Рассол насыщали аргоном сорт высший через барбатер - 13. Клапаны безопасности - 14 были рассчитаны на давление 20 атм, имели обводные микроканалы с ключами для сбрасывания давления в камере. Использовали реактивы квалификации не ниже ч.д.а. Растворы готовили на дистиллированной воде.



**Рисунок 1.** Сонолюминесцентная камера

1- сонолюминесцентная камера; 2 - впускной клапан; 3- термопара; 4 - рубашка для прокачки охлаждающей жидкости; 5 - блок прокачки; 6 - микронасос; 7 - накопитель; 8 - пьезоэлектрический ультразвуковой излучатель; 9 - генератор ультразвука; 10 - фотоумножитель; 11 - кварцевое окно; 12 - усилитель; 13 - барбатер; 14 - клапаны безопасности; 15 - контрольный манометр; 16 - антенна.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.** 1000 мл раствора рассола под действием давления в системе (1.2-1.4 атм.) подавали в камеру вместимостью 1000 мл, насыщали аргоном в течение 5 мин, охлаждали до определенной температуры. В качестве спектрохимического буферного раствора водили хлорид цезия до концентрации примерно 30 г/л. Воздействовали УЗ частотой 1 МГц, 2 МГц, 2.5 МГц, интенсивностью от 1 до 12 Вт/см<sup>2</sup>. Настраивали сонолюминесцентный спектрометр на соответствующие аналитические линии определяемых элементов согласно [5] и определяли их содержание. Во время опытов подачу газа не прекращали во избежание дегазации раствора. Опыты по изучению влияния частоты УЗ на интенсивность сонолюминесценции проводились с использованием максимально возможной интенсивности УЗ – 12 Вт/см<sup>2</sup>, ограниченной возможностями используемого оборудования, в частности – механической прочностью пьезокерамического излучателя [4]. Весь процесс протекал в автоматическом режиме.

### Результаты и их обсуждение

Максимумы всех зарегистрированных спектров сонолюминесценции при повышении частоты УЗ были сдвинуты в инфракрасную область (табл. 1) и примерно соответствовали спектрам, используемым в эмиссионной спектрометрии, что также подтверждает сделанный нами ранее вывод об эмиссионной природе спектров сонолюминесценции [5]. Интенсивность сонолюминесценции одних и тех же элементов при переходе частоты УЗ от 500 кГц до 2.5 МГц снижалась, причем значительное уменьшение интенсивности сонолюминесценции наблюдалось при переходе от 1.0 до 2.5 МГц. Это объясняется тем, что для достижения определенного уровня кавитационной активности, при которой происходит максимально возможная интенсивность

сонолюминесценции, необходима и соответствующая величина интенсивности УЗ, которая возрастает с увеличением частоты [5- 7].

**Таблица 1.** Интенсивность сонолюминесценции элементов в водных растворах хлоридов элементов в зависимости от частоты ультразвука и концентрации растворов, определённая при соответствующих длинах волн

Определяемый компонент	Концентрация раствора, г/л	Интенсивность сонолюминесценции, отн. ед.			
		500 кГц	1 МГц	2 МГц	2.5 МГц
NaCl	50	3.5	1.5	0.7	0.5
	100	7.1	3.1	1.4	1.0
	200	14.0	6.3	3.1	2.1
	600	18.5	9.2	4.1	3.2
	<b><math>\lambda</math>, нм</b>	<b>589.8</b>	<b>590.0</b>	<b>590.1</b>	<b>590.1</b>
KCl	50	6.5	2.1	1.2	1.0
	100	12.8	4.0	2.0	1.9
	200	24.0	8.1	4.0	3.9
	<b><math>\lambda</math>, нм</b>	<b>766.6</b>	<b>766.8</b>	<b>766.8</b>	<b>766.9</b>

Примечание. В таблице представлены усредненные результаты шести опытов. Интенсивность УЗ – 12 Вт/см<sup>2</sup>.

Следует отметить, что зависимость интенсивности сонолюминесценции от концентрации хлоридов натрия и калия носила прямо пропорциональный характер при использовании УЗ частот от 500 кГц до 2.5 МГц. Интенсивность сонолюминесценции хлоридов калия и натрия при повышении интенсивности ультразвука возрастала вплоть до максимально возможной интенсивности УЗ – 12 Вт/см<sup>2</sup> (табл.2). Очевидно, что, как и в случае использования УЗ низких частот (18–47 кГц), должна наблюдаться оптимальная величина интенсивности УЗ, соответствующая максимально возможной интенсивности сонолюминесценции для данной системы [5, 6].

**Таблица 2.** Интенсивность сонолюминесценции хлоридов калия и натрия в водных растворах в зависимости от интенсивности ультразвука и концентрации растворов

Определяемый компонент	Концентрация раствора, г/л	Интенсивность сонолюминесценции, отн. ед.			
		9 Вт/см <sup>2</sup>	10 Вт/см <sup>2</sup>	11 Вт/см <sup>2</sup>	12 Вт/см <sup>2</sup>
NaCl	200	3.5	5.0	5.8	6.3
	300	5.1	7.3	8.5	9.2
KCl	100	1.8	2.5	3.2	4.0
	200	3.6	5.0	6.4	8.1

Примечание. В таблице представлены усредненные результаты шести опытов. Частота УЗ – 1 МГц для растворов NaCl, KCl.

**Таблица 3.** Результаты определения содержания основного вещества в рассолах

Проба рассола на основе	Введено, г/л	Найдено, г/л (n=6)							
		Сонолюминесцентным методом				Потенциометрическим или гравиметрическим * методами		Атомно-абсорбционным методом [7]	
		УЗ 2.0 кГц		УЗ 2.5 МГц					
		x	S <sub>r</sub>	x	S <sub>r</sub>	x	S <sub>r</sub>	x	S <sub>r</sub>
NaCl	0	185	0.03	179	0.05	159	0.10	162	0.12
	20	203	0.02	195	0.05	175	0.12	170	0.11
LiCl	0	–	–	55	0.02	50	0.11	48	0.05
	100	132	0.08	151	0.02	147	0.12	150	0.08
KCl	0	125	0.04	119	0.05	120	0.06	119	0.12
	50	170	0.02	172	0.02	177	0.07	165	0.11

\* Анализ выполнен аргентометрическим методом.

Из результатов опытов, приведенных в табл.3, 4 следует, что наилучшими метрологическими характеристиками при определении высоких концентраций растворов солей обладают гравиметрический и сонолюминесцентный методы, однако гравиметрический метод длителен и трудоемок. Остальные методы имеют худшие метрологические характеристики, чем метод сонолюминесцентной спектроскопии.

**Таблица 4.** Результаты определения содержания основного вещества в галургических рассолах

Проба рассола на основе	Найдено, г/л (n=6)			
	Гравиметрическим методом		Титриметрическим методом	
	x	S <sub>r</sub>	x	S <sub>r</sub>
NaCl	187	0,01	180	0.04
KCl	123	0,01	119	0.05

Анализ выполнен химлабораторией Украинского научно-исследовательского института соляной промышленности

### Выводы

Таким образом, показана возможность использования сонолюминесцентной спектроскопии в автоматизированной системе эффективной работы вакуум-выпарных аппаратов.

При этом, относительное стандартное отклонение результатов определения содержания хлорида натрия не превышало 0.05, а хлорида калия- 0.08, что хуже, чем гравиметрическим методом – 0.01, но лучше, чем атомно-абсорбционным методом 0.11 и 0.12 соответственно.

### Литература

1. Фурман А.А., Бельды М. П., Соколов И.Д. Поваренная соль. Производство и применение в химической промышленности.–М.: Химия, 1989.– 272 с.
2. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола.–М.: Химия, 1966.– 232 с.
3. Бакланова Е.А., Чмиленко Ф.А., Сонолюминесцентная спектроскопия – новый перспективный метод анализа // Известия вузов. Химия и химическая технология. -2005.-Т.48, № 1. – С. 3–6.
4. Фридман В.М. Ультразвуковая химическая аппаратура.– М. : Машиностроение, 1967. – 211 с.
5. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. - Днепропетровск: изд-во Днепропетровского госуниверситета, 2001- 224 с.
6. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл.ред. И.П. Голямина – М.: Сов. энцикл., 1979.– 400 с.
7. Бакланов О.М., Авдеев А.П., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів.- Краматорськ, 2011.- 284 с.

### References

1. Furman A.A., Bel'dy M. P., Sokolov Y.D. Povarennaya sol'. Proyzvodstvo y pryumenenye v khymycheskoy promyshlennosty.–M.: Khymyya, 1989.– 272 s.
2. Furman A.A., Shraybman S.S. Pryhotovlenye y ochystka rassola.–M.: Khymyya, 1966.– 232 s.
3. Baklanova E.A., Chmylenko F.A., Sonolyumynestsentnaya spektroskopyya – novyy perspektivnyy metod analiza // Yzvestyya vuzov. Khymyya y khymycheskaya tekhnolohyya.-2005.-Т.48, № 1. – S. 3–6.
4. Frydman V.M. Ul'trazvukovaya khymycheskaya apparatura.– M. : Mashyno-stroenye, 1967. – 211 s.
5. Chmylenko F.A., Baklanov A.N. Ul'trazvuk v analytycheskoy khymyy. Teoryya y praktyka. - Dnepropetrovsk: yzd-vo Dnepropetrovskoho hosunyversyteta, 2001- 224 s.
6. Ul'trazvuk. Malen'kaya entsyklopedyya / Hl.red. Y.P. Holyamyna – M.: Sov. entsykl., 1979.– 400 s.

7. Baklanov O.M., Avdyeyenko A.P., Chmylenko F.O., Baklanova L.V. Analychna khimiya kukhonnoyi soli ta rozsoliv.- Kramators'k, 2011.- 284 s.

*Поступила в редакцию 11 октября 2013 г.*

О. І. Юрченко, Л. В. Бакланова, О. М. Бакланов, М. О. Добріян. Сонолюмінесцентна спектроскопія в автоматизованій системі ефективної та безпечної роботи вакуум-випарних апаратів

Показана можливість використання сонолюмінесцентної спектроскопії в автоматизованій системі ефективної роботи вакуум-випарних апаратів. При цьому відносне стандартне відхилення результатів визначення вмісту хлориду натрію не перевищувало 0.05, а хлориду калію 0.08, що гірше за гравіметричний метод – 0.01, але краще за атомно-абсорбційний метод – 0.11 та 0.12 відповідно.

**Ключові слова:** хлориди натрію та калію, визначення вмісту, вакуум-випарний апарат, сонолюмінесцентна спектроскопія.

O. I. Yurchenko, L. V. Baklanova, O. M. Baklanov, M. O. Dobriyan. Sonoluminescent spectroscopy in the automated system of efficient and safe work of vacuum-evaporating apparatus.

The possibility of using the sonoluminescent spectroscopy in the automated system of efficient work of vacuum-evaporating apparatus has been shown. The relative standard deviation does not exceed 0.05 for the content of sodium chloride and 0.08 for the content of potassium chloride. This is worse than the gravimetric determination (0.01) but better than the atomic absorption spectrometry determination (0.11 and 0.12 respectively).

**Key words:** sodium and potassium chlorides, contents determination, vacuum-evaporating device, sonoluminescent spectroscopy.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 628.54

## УЛЬТРАЗВУК В ОТРИМАННІ ФТОРОВАНОЇ КУХОННОЇ СОЛІ

**О. І. Юрченко, Л. В. Бакланова, О. М. Бакланов, М. О. Добріян**

Вивчено використання ультразвуку при отриманні фторованої кухонної солі. Причому ультразвук використовувався на стадії приготування розчину фториду калію з харчовим емульгатором моногліцеридом дистильованим. Показано, що використання ультразвуку відповідних частот та інтенсивностей дозволяє збільшити термін зберігання фторованої кухонної солі до 24 місяців.

**Ключові слова:** ультразвук, фторована кухонна сіль, харчовий емульгатор моногліцерид дистильований.

### Вступ

Вміст Фтору в організмі людини суттєво впливає на стан її зубів. Для боротьби з дефіцитом Фтору використовуються різні види фторованої продукції: фторована питна вода, фтороване молоко, олія, кухонна сіль, зубна паста [1-3]. Питну воду фторують тільки за повної відсутності Фтору в продуктах харчування при масовому захворюванні населення карієсом. На теперішній час це відбувається у деяких районах Мексики та США. Однак, при цьому виникає ризик отруєння людей зайвими кількостями фтору [1]. З усіх харчових продуктів найбільш передбачуваним є вживання кухонної солі, більше 90% населення вживає за добу від 1 до 5 г кухонної солі [1-3]. В зв'язку з цим найбільш ефективним для боротьби з дефіцитом Фтору в організмі людини є використання фторованої кухонної солі [3]. Фторована сіль розповсюджується в західних областях України, де є дефіцит Фтору [3].

Фторування кухонної солі відбувається шляхом введення до її складу різноманітних фторвмісних добавок з наступним перемішуванням. На Україні дозволено МОЗ для фторування кухонної солі вводити до її складу фториду натрію, калію, літію в кількості  $(250 \pm 50)$  г/т кухонної солі (перелік дозволених речовин наведено у доповненні №2 до міждержавного стандарту ГОСТ 13830 «Соль поваренная. Общие технические условия».

Виробництво фторованої кухонної солі у промислових масштабах здійснюється згідно з ДСТУ 3583-97 (ГОСТ 13830-97) [4] введенням добавки фториду натрію в кількості  $250 \pm 50$  г/т. Однак термін зберігання цього продукту не перевищує 6 місяців, що пов'язано зі втратами фториду натрію за рахунок процесів відновлення завдяки протіканню хімічних реакцій з домішками кухонної солі. Крім того, фторид натрію є токсичним, що потребує вкрай рівномірного його розподілу у пачці солі. Однак, останнє є неможливим, тому що внаслідок мікрокапілярних ефектів частки фториду натрію мігрують з центру пачки до її країв (30-50 % на протязі трьох-чотирьох місяців). Також дана сіль злежується на протязі 3 місяців [4].

Описано [3, 4] декілька технологічних способів одержання фторованої кухонної солі, що передбачають обробку кухонної солі фторуючими добавками (фторидом калію або літію). Однак, ці добавки нестійкі й термін зберігання даної кухонної солі не перевищує 3 місяців.

Нами раніше було запропоновано технологію отримання фторованої кухонної солі, що включає приготування суміші фториду натрію з розплавом харчового емульгатора моногліцериду дистильованого (МГД) та введення її в підігріту до температури, на  $3 - 5$  °С вищої за температуру плавлення емульгатора, кухонну сіль, з наступним перемішуванням. Однак термін зберігання такої солі не перевищував 12 міс. Крім того, технологічний процес приготування такої солі був дуже складним через необхідність використання розплаву харчового емульгатора МГД. Також необхідно було використовувати значну кількість МГД (не менше ніж 2.5 г/кг кухонної солі) [5].

Дана робота присвячена використанню ультразвуку при приготуванні фторованої кухонної солі. Причому ультразвук використовується на стадії приготування розчину фториду калію з емульгатором МГД.

**Експериментальна частина**

При виконанні даної роботи використовували ультразвуковий генератор типу УЗДН-1М, до якого підключали магнітострикційні ультразвукові випромінювачі, що дозволяють створювати в досліджуваних розчинах ультразвукові коливання частотою від 50 кГц до 110 кГц при інтенсивності ультразвуку до 10 Вт/см<sup>2</sup> [3, 4]. Також використовували типову методику з отримання, аналізу та дослідження фторованої кухонної солі [6].

*Методика визначення вмісту Фтору згідно [6].*

Фотометричне визначення у вигляді лантан-алізаринкомплексон-фториду.

Реактиви.

Алізаринкомплексон, 0.0005 М розчин. Для його приготування в мірну колбу ємністю 1 л поміщають 0.1927 г алізаринкомплексону, змочують наважку реактиву 5-6 краплями 4 % розчину гідроксиду натрію, доливають 500 мл дистильованої води, додають 0.25 г ацетату натрію й перемішують до повного розчинення реагенту. Потім доливають по краплях 0.1 М розчин соляної кислоти до переходу забарвлення розчину із червоножовтогогарячого в жовтий (це відповідає рН 5) і доводять об'єм розчину в колбі до риски дистильованою водою. Термін зберігання – 1 місяць.

Ацетон, х.ч.

Буферний ацетатний розчин із рН = 4.5 ± 0.2. Для його приготування в мірну колбу ємністю 500 мл поміщають 105 г триводного ацетату натрію й розчиняють в 300 мл дистильованої води, доливають 100 мл крижаної оцтової кислоти й доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до риски.

Гідроксид натрію, 0.1 М розчин.

Кислота соляна, 0.1 М розчин.

Кислота азотна, 0.1 М розчин.

Кислота оцтова, х.ч.

Нітрат лантану, 0.0005 М розчин. Для його приготування в мірну колбу ємністю 1 л поміщають 0.2166 г нітрату лантану, доливають 200-300 мл дистильованої води, 1 мл розчину азотної кислоти, розчиняють сіль і доводять дистильованою водою до риски.

Змішаний водно-ацетоновий розчин реагентів. Для його приготування змішують 10 частин розчину нітрату лантану, 10 частин розчину алізаринкомплексону, 2 частини ацетатного буферного розчину й 25 частин ацетону. Розчин зберігають у склянці з темного скла у холодильнику. Термін зберігання – 7 днів.

Фторид натрію, розчин-1, що містить 0.1 мг Фтору в 1 мл розчину. Для його приготування 0.2811 г попередньо висушеного до постійної маси хлориду натрію розчиняють у дистильованій воді й розбавляють до об'єму 1000 мл. Розчин зберігають у поліетиленовій посудині, термін зберігання – 3 міс.

Фторид натрію, розчин-2, що містить 1 мкг Фтору в 1 мл розчину. Для його приготування 10 мл розчину-1 переносять у мірну колбу ємністю 1 л і розбавляють дистильованою водою до риски. Термін зберігання – 1 доба.

Хлорид натрію, 7 % розчин.

Проведення випробувань.

Близько 10 г кухонної солі зважують з точністю до 0.2 мг і переносять у хімічну склянку ємністю 400 мл, доливають 200 мл дистильованої води й нагрівають протягом години, не доводячи до кипіння. Після цього склянку залишають стояти на 10 хв для осадження нерозчинних у воді речовин. Потім розчин обережно декантують у мірну колбу ємністю 500 мл через попередньо висушений і зважений разом з бюксом паперовий фільтр «синя стрічка». Нерозчинні речовини, що залишилися в склянці, переносять на фільтр. Фільтр з осадом промивають гарячою дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іон (проба з азотнокислим сріблом), переносять у бюкс, висушують у сушильній шафі до постійної маси при температурі 100-105 °С. Перше зважування проводять через 4 години після початку висушування, а наступні - через 0.5 години. Звичайно висушування триває 4-6 год. Фільтрат у колбі доводять дистильованою водою до риски й використовують для подальшого аналізу – розчин А.

Від розчину А, отриманого при визначенні нерозчинних у воді речовин, відбирають 4 мл і переносять у мірну колбу ємністю 50 мл та розбавляють дистильованою водою до об'єму приблизно 20 мл, доливають 25 мл змішаного водно-ацетонового розчину реагентів. Розчини пере-

мішують і витримують у темному місці 15 хв. Паралельно проводять контрольний дослід. Вимірюють оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною поглинаючого світло шару 30 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину контрольного дослід-2.

При вмісті фторид-іонів у розчині проби менше за 1 мкг необхідно збільшити кількість розчину А.

Приготування калібрувальних розчинів і побудова градуовального графіку.

Для приготування калібрувальних розчинів у мірні колби ємністю 50 мл доливають по 1 мл розчину хлориду натрію й 2.0; 6.0; 12.0; 16.0 мл розчину фториду натрію-2. Потім доливають 25 мл змішаного водно-ацетонового розчину реагентів. Розчини перемішують і витримують у темному місці 15 хвилин. Паралельно проводять контрольний дослід. Вимірюють оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною поглинаючого світло шару 30 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину контрольного дослід-1. За отриманими даними будують градуовальний графік, відкладаючи по вісі абсцис кількості фторидів, у мкг, в калібрувальних розчинах, а по вісі ординат відповідні їм значення оптичної густини.

Калібрувальні розчини стійкі протягом 6 год при зберіганні в темному місці. Побудову градуовального графіку повторюють для кожної нової партії реагентів, але не рідше 1 разу на місяць.

Градуовальний графік наведено в роботі [7] при порівнянні даної методики аналізу з іонометричною (іонселективний електрод).

Приготування контрольних розчинів

Контрольний розчин-1 (використовується для компенсації забруднень, внесених з реактивами в калібрувальні розчини) готується аналогічно приготуванню калібрувальних розчинів, але без введення розчину-2.

Контрольний розчин-2 використовується для обліку забруднень, внесених з реактивами в розчини проб, для його приготування в конічну колбу ємністю 100 мл доливають 20 мл дистильованої води та далі роблять так, як описано в розділі «Проведення випробувань».

### Результати та їх обговорення

В табл. 1 наведено результати дослідів, що показують вплив частоти ультразвуку (УЗ) на розчинність емульгатора МГД у 38-47% розчині фториду калію. Як свідчать дані табл. 1, найкраща розчинність емульгатора МГД спостерігається при використанні ультразвуку частотою 65-100 кГц у розчині фториду калію з концентрацією 40-45%. Без дії ультразвуку, при використанні механічного перемішування при 1000 об/хв на протязі 1 год, емульгатор МГД в розчині фториду калію не розчиняється. Розчинність емульгатора МГД в розчині фториду калію саме під дією ультразвуку пов'язана зі структурними змінами розчину під дією останнього [3-8].

**Таблиця 1.** Вплив частоти ультразвуку на розчинність харчового емульгатора МГД у розчині фториду калію

Частота УЗ, кГц	Розчинність емульгатора (г/100 мл) у розчині фториду калію %						
	38	39 %	40 %	43 %	45 %	46 %	47
64	5	11	22	23	31	25	22
65	8	22	54	54	57	28	24
85	1	22	56	56	58	27	23
90	1	21	55	55	58	25	20
100	12	22	55	55	58	26	21
105	4	14	31	33	35	18	6
Без дії УЗ*	0	0	0	0	0	0	0

Інтенсивність ультразвуку – 5.0 Вт/см<sup>2</sup>, час дії ультразвуку – 10 хв.

\* Використовувалося механічне перемішування 1000 об/хв на протязі однієї години

Оптимальна інтенсивність ультразвуку – 4.5-6.5 Вт/см<sup>2</sup> (табл. 2), час дії ультразвуку 10-15 хв. (табл. 3).

У табл. 4 наведено порівняння методів отримання фторованої кухонної солі за відомим методом та за методом, що пропонується. Як видно з даних, наведених у табл. 4, використання методу, що пропонується, дозволяє збільшити термін придатності солі до 2-х років, при цьому

кількість необхідного емульгатора МГД може бути зменшена з 2.5 до 1.0 г/кг солі. Тобто, використання методу, що пропонується, дозволяє зменшити злежуваність готового продукту й збільшити термін зберігання фторвмісної добавки – розчину фториду калію в емульгаторі МГД до 2 років (опір стиску при дослідженні злежування кухонної солі ексікаторним методом вважається допустимим менше за 0.3 кг/см<sup>2</sup>).

**Таблиця 2.** Вплив інтенсивності ультразвуку на розчинність харчового емульгатора МГД у розчині фториду калію

Інтенсивність УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Розчинність емульгатора, г/100 мл, у розчині фториду калію, %						
	38	39 %	40 %	43 %	45 %	46 %	47
4.4	5	15	15	14	22	21	19
4.5	7	18	55	56	56	25	20
5.0	11	19	56	56	58	25	23
6.0	9	18	57	56	57	22	18
6.5	9	19	56	56	57	23	16
6.6	7	10	15	17	18	10	3
Без дії УЗ*	0	0	0	0	0	0	0

Частота ультразвуку – 85 кГц, час дії ультразвуку – 10 хв.

**Таблиця 3.** Вплив часу дії ультразвуку на розчинність харчового емульгатора МГД у розчині фториду калію

Час дії УЗ, хв	Розчинність емульгатора (г/100 мл) у розчині фториду калію, %						
	38	39 %	40 %	43 %	45 %	46 %	47
9	5	17	18	19	20	19	18
10	11	18	55	56	56	25	23
12	11	21	57	57	57	25	25
14	11	22	57	57	57	22	22
15	12	23	58	58	58	23	23
16	12	23	58	58	18	10	10
Без дії УЗ*	0	0	0	0	0	0	0

Частота ультразвуку – 85 кГц, інтенсивність ультразвуку – 5,0 Вт/см<sup>2</sup>.

### Висновки

Таким чином, проведені дослідження показали, що використання ультразвуку при приготуванні фторвмісної добавки – розчину фториду калію в емульгаторі МГД – дозволяє збільшити термін зберігання фторованої кухонної солі до 2 років. При цьому використовуються безпечні компоненти – йодид натрію, етанол та емульгатор МГД (відноситься до харчових речовин і використовується при приготуванні маргаринів). Крім того, слід зазначити, що остаточний вміст фториду калію після 2 років зберігання складає не менше за 80% від введеної кількості (табл.4), що повністю відповідає вимогам міждержавного стандарту ГОСТ 13830-97.

*Приклад.* Попередньо готують 40-45 % розчин фториду калію в дистильованій воді. Далі готують 55-58 % розчин емульгатора МГД у 40-45 % розчині фториду калію під дією ультразвуку частотою 65-100 кГц, інтенсивністю 4.5 – 6.5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 10-15 хв. Відповідну кількість приготованої таким чином фторидвмісної добавки (вміст фториду калію повинен бути 250 мг/кг кухонної солі, а емульгатора МГД - 1,5 г/кг кухонної солі) змішують з підігрітою до температури 73-75 °С кухонною сіллю. Кожну пробу отриманої таким чином кухонної солі поділяють на дві частини. Одну частину вносять до ексікатора для проведення випробувань на злежуваність ексікаторним методом, другу поміщають у стандартну упаковку й через 9, 12, 18 та 24 місяці визначають вміст фториду калію. Результати випробувань наведено у табл. 4.

Результати випробувань показують, що таким чином можливо отримати фторовану кухонну сіль з незначною злежуваністю, термін зберігання якої становить 24 місяці.

**Таблиця 4.** Порівняння методів отримання кухонної солі за відомим методом та за методом, що пропонується

№ проби	Введено KF, мг/кг проби	Введено емульгатору МГД, г/кг проби	*Знайдено KF, мг/кг проби				Опір стиску, кг/см <sup>2</sup>			
			9 місяців	12 місяців	18 місяців	24 місяці	9 місяців	12 місяців	18 місяців	24 місяці
Метод згідно [3]										
1	200	1.00	98	40	12	4	0.11	0.28	1.03	2.12
1	220	1.00	113	56	17	6	0.09	0.21	1.05	2.12
1	250	1.00	121	64	21	7	0.08	0.23	1.05	2.14
2	200	2.00	180	93	33	11	** -	** -	0.11	0.28
2	220	2.00	199	108	42	14	** -	** -	0.09	0.27
2	250	2.00	235	167	54	19	** -	** -	0.10	0.28
3	200	2.50	195	190	62	25	** -	** -	** -	0.11
3	220	2.50	215	209	75	28	** -	** -	** -	0.09
3	250	2.50	239	221	83	34	** -	** -	** -	0.09
Метод, що пропонується										
1	200	0.50	156	154	132	111	0.21	1.22	2.03	3.12
1	220	0.50	175	170	151	122	0.22	1.28	2.04	3.12
1	250	0.50	212	208	197	138	0.20	1.27	2.03	3.14
2	200	1.00	198	190	185	150	0.05	0.18	0.30	0.52
2	220	1.00	218	210	205	165	0.04	0.16	0.27	0.52
2	250	1.00	245	236	232	188	0.04	0.17	0.25	0.54
3	200	1.50	199	195	188	180	** -	** -	0.11	0.22
3	220	1.50	219	215	210	198	** -	** -	0.09	0.22
3	250	1.50	248	240	238	225	** -	** -	0.10	0.23

\*-у цій таблиці й наступних наведено усереднені результати шести дослідів.

\*\* - Ознак злежування не знайдено

### Литература

1. Иванов Я.И. Использование фторирования пищевых продуктов для профилактики кариеса зубов. – М.: Медицина, 2013. – 192 с.
2. Фторирование молока для профилактики кариеса зубов / Под ред. Г. Пахомова, К. Стефена, И Баноти. – Женева, Москва, 1998. – 213 с.
3. Бакланов О.М., Авдєєнко А.П., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В. Аналітична хімія кухонної солі і розсолів. – Краматорськ: вид-во ДДМА, 2011. – 268 с.
4. ДСТУ 3583-97 (ГОСТ 13830-97). Сіль кухонна. Загальні технічні умови. – К: Вид-во стандартів, 1997. – 38с.
5. Способ фторирования поваренной соли / Ф.А. Чмиленко, Л.В.Бакланова, В.Б.Голик, А.Н.Бакланова, Т.А.Матвеева. – А.с. СССР №1623953. – Опубл. 30.01.1991. – бюл. № 4
6. ДСТУ 4886.1:2007 - ДСТУ 4886.24:2007. – «Сіль кухонна. Методи випробувань» - К: Вид-во стандартів, 2007. – 143с.
7. Чмиленко Ф.А., Бакланова Л.В., Бакланов А.Н. Ионметрическое определение фторидов в водах, рассолах и поваренной соли с использованием ультразвука в пробоподготовке // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, №5. – С. 524-528.
8. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл.ред. И.П. Голямина – М.: Сов. энцикл., 1979. – 400 с.

### References

1. Yvanov Ya.Y. Yspol'zovanye ftoryrovanyya pyshchevyykh produktov dlya profylaktyky karyesa zubov. – М.: Medytsyna, 2013. – 192 s.
2. Ftoryrovanye moloka dlya profylaktyky karyesa zubov / Pod red. H. Pakhomova, K. Stefena, Y Banotsy. – Zheneva, Moskva, 1998. – 213 s.
3. Baklanov O.M., Avdyeyenko A.P., Chmylenko F.O., Baklanova L.V. Analitychna khimiya kukhonnoyi soli i rozsoliv. – Kramators'k: vyd-vo DDMA, 2011. – 268 s.

4. DSTU 3583-97 (HOST 13830-97). Sil' kukhonna. Zahal'ni tekhnichni umovy.-K: Vyd-vo standartiv, 1997.- 38s.
5. Sposob ftoryrovanyya povarennoy soly / F.A. Chmylenko, L.V.Baklanova, V.B.Holyk, A.N.Baklanova, T.A.Matveeva.- A.s. SSSR #1623953.- Opubl. 30.01.1991.- byul. # 4
6. DSTU 4886.1:2007 - DSTU 4886.24:2007. –«Sil' kukhonna. Metody vyprobuvan'» - K: Vyd-vo standartiv, 2007.- 143s.
7. Chmylenko F.A., Baklanova L.V., Baklanov A.N. Yonometrycheskoe opredelenye ftorydov v vodakh, rassolakh y povarennoy soly s yspol'zovanyem ul'trazvuka v probopodhotovke // Zhurn. analyt. khymyy.– 1998.– T. 53, #5.– S. 524-528.
8. Ul'trazvuk. Malen'kaya entsyklopedyya / Hl.red. Y.P. Holyamyna – M.: Sov. entsykl., 1979.– 400 s.

*Поступила в редакцию 14 октября 2013 г.*

О. И. Юрченко, Л. В. Бакланова, А. М. Бакланов, М. А. Добриян. Ультразвук в получении фторированной кухонной соли.

Изучено использование ультразвука при получении фторированной кухонной соли. Причём ультразвук использовался на стадии приготовления раствора фторида калия с пищевым эмульгатором моноглицеридом дистиллированным. Показано, что использование ультразвука соответствующих частот и интенсивностей позволяет увеличить срок хранения фторированной кухонной соли до 24 месяцев.

**Ключевые слова:** ультразвук, фторированная кухонная соль, пищевой эмульгатор моноглицерид дистиллированный.

O. I. Yurchenko, L. V. Baklanova, A. N. Baklanov, M. A. Dodriyan. Ultrasound at producing of fluoridized kitchen salt.

The use of an ultrasound at the producing of the fluoridized Kitchen Salt been investigated. By doing so, the ultrasound is used at the stage of potassium fluoride solution preparation with the distilled food emulsifier monoglyceride. It has been shown that the use of ultrasound at definite frequencies and intransitives allows extending the expiry date of the fluoridized Kitchen salt fill 24 months.

**Key words:** ultrasound, fluorinated kitchen salt, food emulgator - distilled monoglyceride.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

УДК 541.35

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРАТОРА

**О. И. Юрченко, М. А. Хасанова, М. А. Добрян, Т. В. Черножук**

Представлен практический метод автотитрования, который предлагает те же функции традиционного титрования, но является более точным. Проведена валидация новой методики определения количества вещества в производственном процессе методом потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора. Рассчитаны значения RSD. Показана хорошая воспроизводимость результатов. Метод является надёжным и селективным.

**Ключевые слова:** потенциометрическое титрование, автотитрование, фармацевтические препараты, анализ, валидация.

Способы фармацевтического анализа нуждаются в систематическом совершенствовании в связи с непрерывным повышением требований к качеству лекарственных средств, причём требования растут как к степени чистоты лекарственных веществ, так и к количественному содержанию. Поэтому необходимо широкое использование не только химических, но и более чувствительных физико-химических методов для оценки качества лекарств [1]. Фармацевтический анализ в зависимости от поставленных задач включает различные формы контроля качества лекарств: фармакопейный анализ, постадийный контроль производства лекарственных средств. Анализ лекарственных форм индивидуального изготовления, экспресс-анализ в условиях аптеки и биофармацевтический анализ [2].

На различных этапах фармацевтического анализа, в зависимости от поставленных задач, имеют значение такие критерии, как избирательность, чувствительность, точность, время, затраченное на выполнение анализа, израсходованное количество анализируемого препарата (лекарственной формы). В фармацевтической промышленности титрование широко используется для анализа массовых долей малых молекул активных фармацевтических ингредиентов, промежуточных и сырьевых материалов [3-10].

В современных аналитических лабораториях автоматические титраторы обычно используются для кислотно-основного и других видов титрования. На ранней стадии разработки и производства лекарственных средств нужно анализировать большое количество образцов, следовательно, традиционные методы титрования используются редко. Высокоэффективная жидкостная хроматография является альтернативной, однако необходимо иметь эталонные образцы, которые сложно получить на ранних стадиях разработки лекарственных средств. ЯМР также может быть использована для количественного анализа, однако, как правило, отнимает много времени и требует дорогостоящего оборудования, специальной подготовки. Следовательно, необходимо разработать простую и точную методику с использованием минимального количества анализируемого вещества для количественного анализа в производственном процессе на стадии разработки лекарств. В идеале, этот метод должен требовать 0.01 ммоль материала и быть реализован с использованием существующих титраторов.

Цель работы – показать возможность применения автоматического титратора для анализа в производственном процессе и провести валидацию методики потенциометрического определения количества вещества.

### Экспериментальная часть

Определения проводили на автоматическом титраторе METTLER TOLEDO DL50. Использовали буферные растворы с pH 4.01; 7.00; 9.21 METTLER TOLEDO 51340057; 51340059; 513400193, а также электролиты системы сравнения электрода DG-SC; 3 моль/л KCl, насыщенный AgCl; электролит системы сравнения электрода DG113-SC: 1 моль/л раствор LiCl в этаноле METTLER TOLEDO 51343184, 51343183.

© О. И. Юрченко, М. А. Хасанова, М. А. Добрян, Т. В. Черножук, 2013

Для исследования использовали синтезированные авторами по стандартным методикам [11-20] субстанции левамизол, флуконазол, левофлоксацин гемигидрат, пропранолол гидрохлорид, натрия диклафенак, кофеина моногидрат, амброксола гидрохлорид, артикаина гидрохлорид, фенилин, глицин. Хроматографически показано, что содержание основного компонента в синтезированных и промышленных образцах не менее 99.5 %.

### Результаты и их обсуждение<sup>1</sup>

Субстанция Левамизол [11]. Методика количественного определения.

0.2000 г субстанции растворяют в 30 мл 96% спирта, прибавляют 5.0 мл 0.01 моль/л раствора хлористоводородной кислоты и титруют потенциметрически 0.1 моль/л раствором гидроксида натрия. В расчет берут объем титранта между двумя скачками потенциала на кривой титрования. 1 мл 0.1 моль/л раствора натрия гидроксида соответствует 24.08 мг  $C_{11}H_{13}ClN_2S$ . Содержание левамизола в субстанции должна содержать 98.5% - 101.0% в пересчете на сухое вещество. Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$x = \frac{(V - V_0) \cdot K_n \cdot 0.02408 \cdot 100 \cdot 100\%}{m \cdot (100 - W)}$$

Таблица 1. Результаты анализа Левамизола

№ п/п	$m_{нав}$ , г	$V_{ан}$ , мл	$V_{хол}$ , мл	Кп	W, %	X, %	$\bar{x}$	RSD, %
1	0.2003	9.015	0.285	0.9786	0.08	102.79	102.90	0.14
	0.2002	9.029				103.00		
2	0.2006	8.621	0.254	1.0070	0.04	101.18	101.20	0.03
	0.2001	8.603				101.22		
3	0.1997	8.629	0.272	0.9906	0.02	99.84	99.87	0.04
	0.2003	8.659				99.90		
4	0.2007	8.782	0.259	0.9881	0.06	101.10	101.07	0.04
	0.2005	8.768				101.04		
5	0.2002	8.654	0.27	1.0012	0.09	101.10	101.18	0.11
	0.2004	8.675				101.25		

Субстанция Флуконазол [12]. Методика количественного определения.

0.1000 г субстанции растворяют в 100 мл ледяной уксусной кислоты, титруют 0.1 моль/л раствором хлорной кислоты, используя подходящую электродную систему для безводного титрования (USP 32 <541>). Производят контрольный опыт. 1 мл 0.1 моль/л раствора хлорной кислоты соответствует 15.31 мг  $C_{13}H_{12}F_2N_6O$  (флуконазола). Содержание флуконазола в субстанции должно быть от 98.0% до 102.0% в пересчете на сухое вещество. Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$x = \frac{(V - V_0) \cdot K_n \cdot 0.01531 \cdot 100 \cdot 100\%}{m \cdot (100 - W)}$$

Субстанция Левофлоксацина гемигидрат [13]. Методика количественного определения.

Определение проводят методом потенциметрического титрования. 0.3000 г субстанции растворяют, слегка нагревая, в 50 мл ледяной уксусной кислоты и охлаждают полученный раствор до комнатной температуры. Прибавляют 5 мл уксусного ангидрида, 5 мл ацетата ртути и титруют 0.1 моль/л раствором хлорной кислоты потенциметрически. Параллельно проводят

<sup>1</sup> Все методики количественного определения взяты из [4]

контрольный опыт. 1 мл 0.1 моль/л раствора хлорной кислоты соответствует 36.14 мг  $C_{18}H_{20}FN_3O_4$ . Субстанция содержит не меньше 98.5% и не более 100.5% левофлоксацина, в пересчете на безводное вещество. Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$x = \frac{(V - V_0) \cdot K_n \cdot 0.03614 \cdot 100 \cdot 100\%}{m \cdot (100 - W)}$$

**Таблица 2.** Результаты анализа Флуконазола

№ п/п	$m_{нав}$ , г	$V_{ан}$ , мл	$V_{хол}$ , мл	Кп	W, %	X, %	$\bar{x}$	RSD, %
1	0.1007	6.722	0.065	0.9756	0.03	98.77	98.76	0.01
	0.1006	6.714				98.75		
2	0.1001	6.699	0.045	0.9714	0.05	98.91	98.84	0.11
	0.1007	6.729				98.76		
3	0.1005	6.804	0.063	0.9747	0.07	100.16	100.22	0.08
	0.1000	6.778				100.28		
4	0.1000	6.651	0.032	0.9834	0.03	99.68	99.66	0.03
	0.0997	6.635				99.64		
5	0.1003	6.602	0.059	0.9912	0.04	99.03	99.02	0.02
	0.1009	6.639				99.00		

**Таблица 3.** Результаты анализа Левофлоксацина гемигидрата

№ п/п	$m_{нав}$ , г	$V_{ан}$ , мл	$V_{хол}$ , мл	Кп	W, %	X, %	$\bar{x}$	RSD, %
1	0.3000	8.184	0.011	0.9884	2.00	99.30	99.25	0.08
	0.2998	8.169				99.19		
2	0.3013	8.045	0.030	1.0125	2.40	99.73	99.71	0.03
	0.3000	8.007				99.69		
3	0.3001	7.999	0.027	1.0064	2.80	99.40	99.52	0.16
	0.3017	8.060				99.63		
4	0.2996	8.117	0.033	1.0042	2.20	100.20	100.10	0.14
	0.3005	8.125				100.00		
5	0.3014	8.104	0.034	1.0089	1.80	99.42	99.40	0.04
	0.3008	8.084				99.37		

Субстанция Пропранолола гидрохлорид [14]. Методика количественного определения.

0.2500 г субстанции растворяют в 25 мл этанола (96%) и титруют 0.1 моль/л раствором гидроксида натрия потенциометрически. Параллельно проводят контрольный опыт. 1 мл 0.1 моль/л раствора гидроксида натрия соответствует 0.02958 г  $C_{16}H_{22}ClNO_2$ , (пропранолола гидрохлорида). Содержание пропранолола гидрохлорида в субстанции должно быть от 99.0% до 101.0% в пересчете на безводное вещество. Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$x = \frac{(V - V_0) \cdot K_n \cdot 0.02958 \cdot 100 \cdot 100\%}{m \cdot (100 - W)}$$

**Таблица 4.** Результаты анализа Пропранолола гидрохлорида

№ п\п	m <sub>нав</sub> , г	V <sub>ан</sub> , мл	V <sub>хол</sub> , мл	Кп	W, %	X, %	$\bar{x}$	RSD, %
1	0.2501	8.382	0.060	1.0178	0.03	100.21	100.26	0.06
	0.2497	8.376				100.30		
2	0.2502	8.349	0.060	1.0178	0.03	99.7	99.74	0.05
	0.2504	8.350				77.90		
3	0.2503	8.390	0.047	1.0154	0.04	100.15	100.17	0.03
	0.2499	8.380				100.19		
4	0.2504	8.340	0.056	1.0184	0.06	99.71	99.75	0.05
	0.2500	8.332				99.78		
5	0.2497	8.356	0.057	1.0172	0.05	100.06	100.04	0.04
	0.2502	8.370				100.01		

Субстанция Натрия диклофенак [15]. Методика количественного определения.

0.2500 г исследуемой субстанции растворяют в 30 мл ледяной уксусной кислоты и титруют 0,1 моль/л раствором хлорной кислоты, определяя конечную точку титрования потенциометрически. Параллельно проводят контрольный опыт. 1 мл 0.1 моль/л раствора хлорной кислоты соответствует 31.81 мг C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Содержание диклофенака натрия в субстанции должно быть от 99.0% до 101.0% в пересчете на безводное вещество. Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$x = \frac{(V - V_0) \cdot K_n \cdot 0.03181 \cdot 100 \cdot 100\%}{m \cdot (100 - W)}$$

**Таблица 5.** Результаты анализа Натрия диклофенака

№ п\п	m <sub>нав</sub> , г	V <sub>ан</sub> , мл	V <sub>хол</sub> , мл	Кп	W, %	X, %	$\bar{x}$	RSD, %
1	0.2506	7.767	0.006	1.0119	0.10	99.79	99.77	0.04
	0.2503	7.754				99.74		
2	0.2500	7.845	0.023	0.9973	0.45	99.71	99.76	0.07
	0.2502	7.859				99.81		
3	0.2497	7.986	0.037	0.9897	0.34	100.56	100.52	0.06
	0.2501	7.992				100.48		
4	0.2509	7.862	0.012	1.0011	0.09	99.73	99.82	0.12
	0.2502	7.854				99.90		
5	0.2505	7.896	0.036	0.9974	0.27	99.82	99.75	0.10
	0.2500	7.869				99.68		

Субстанция Кофеина моногидрат [16]. Методика количественного определения.

0.1700 г субстанции растворяют при нагревании в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Охлаждают, прибавляют 10 мл уксусного ангидрида, 20 мл толуола и титруют 0.1 моль/л раствором хлорной кислоты, потенциометрически. Параллельно проводят контрольный опыт. 1 мл 0.1 моль/л раствора хлорной кислоты соответствует 19.42 мг C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Содержание кофеина в субстанции должно быть от 98.0% до 102.0% в пересчете на безводное вещество. Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$x = \frac{(V - V_0) \cdot K_n \cdot 0.01942 \cdot 100 \cdot 100\%}{m \cdot (100 - W)}$$

**Таблица 6.** Результаты анализа Кофеина моногидрата

№ п/п	m <sub>нав</sub> , г	V <sub>ан</sub> , мл	V <sub>хол</sub> , мл	Кп	W, %	X, %	$\bar{x}$	RSD, %
1	0.1703	8.852	0.027	0.9855	0.07	99.25	99.17	0.12
	0.1699	8.817				99.08		
2	0.1702	8.739	0.025	0.9950	0.03	98.96	99.00	0.05
	0.1704	8.755				99.03		
3	0.1700	8.741	0.029	0.9950	0.05	99.07	99.10	0.04
	0.1698	8.735				99.12		
4	0.1697	8.857	0.023	0.9976	0.07	100.92	100.83	0.13
	0.1703	8.872				100.74		
5	0.1705	8.869	0.021	0.9899	0.01	99.77	99.81	0.05
	0.1701	8.854				99.84		

Субстанция Амброксола гидрохлорид [17]. Методика количественного определения.

0.3000 г исследуемой субстанции растворяют в 70 мл 96% спирта и добавляют 5 мл 0.01 моль/л раствора хлористоводородной кислоты. Титруют потенциометрически 0.1 моль/л раствором гидроксида натрия, считывая объем титранта между двумя точками перегиба на кривой титрования. 1 мл 0.1 моль/л раствора хлорной кислоты соответствует 41.46 мг C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Содержание амброксола гидрохлорида в субстанции должно быть от 99.0% до 101.0% в пересчете на безводное вещество. Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$x = \frac{(V - V_0) \cdot K_n \cdot 0.04146 \cdot 100 \cdot 100\%}{m \cdot (100 - W)}$$

**Таблица 7.** Результаты анализа Амброксола гидрохлорида

№ п/п	m <sub>нав</sub> , г	V <sub>ан</sub> , мл	V <sub>хол</sub> , мл	Кп	W, %	X, %	$\bar{x}$	RSD, %
1	0.2994	7.608	0.470	1.0135	0.06	100.24	100.27	0.04
	0.3015	7.662				100.29		
2	0.3007	7.572	0.374	1.0050	0.09	99.83	99.90	0.10
	0.3012	7.594				99.97		
3	0.3017	7.587	0.451	1.0120	0.05	99.29	99.25	0.06
	0.3002	7.545				99.20		
4	0.2998	7.820	0.534	0.9970	0.02	100.48	100.42	0.09
	0.2996	7.806				100.35		
5	0.3001	7.799	0.508	0.9894	0.06	99.72	99.67	0.07
	0.3009	7.811				99.62		

Субстанция Артикаина гидрохлорид [18]. Методика количественного определения.

0.2500 г исследуемой субстанции растворяют в смеси 5.0 мл 0.01 моль/л раствора хлористоводородной кислоты и 50 мл 96% спирта. Титруют потенциометрически 0.1 моль/л раствором гидроксида натрия. Параллельно проводят контрольный опыт. 1 мл 0.1 моль/л раствора гидроксида натрия соответствует 32.08 мг C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Содержание артикаина гидрохлорида в субстанции должно быть от 98.5% до 101.0% в пересчета на безводное вещество. Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$x = \frac{(V - V_0) \cdot K_n \cdot 0.03208 \cdot 100 \cdot 100\%}{m \cdot (100 - W)}$$

**Таблица 8.** Результаты анализа Артикаина гидрохлорида

№ п\п	m <sub>нав</sub> , г	V <sub>ан</sub> , мл	V <sub>хол</sub> , мл	Кп	W, %	X, %	$\bar{x}$	RSD, %
1	0.2500	8.052	0.460	1.0267	0.02	100.04	100.11	0.10
	0.2505	8.078				100.18		
2	0.2501	8.155	0.461	1.0193	0.00	100.59	100.55	0.06
	0.2493	8.124				100.51		
3	0.2509	8.240	0.455	1.0070	0.04	100.28	100.24	0.06
	0.2502	8.212				100.19		
4	0.2492	8.265	0.397	0.9879	0.03	100.09	100.06	0.04
	0.2501	8.289				100.03		
5	0.2509	8.183	0.462	1.0034	0.07	99.13	99.21	0.11
	0.2503	8.177				99.29		

Субстанция Фенилин [19]. Методика количественного определения.

0.4000 г субстанции растворяют при нагревании в 50.00 мл 96% спирта, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 5 мл 0.01 моль/л раствора хлороводородной кислоты. Титруют потенциометрически 0.1 моль/л раствором гидроксида натрия. Параллельно проводят контрольный опыт. 1 мл 0.1 моль/л раствора гидроксида натрия соответствует 22.22 мг C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Содержание фенилина в субстанции должно быть от 98.0% до 100.5% в пересчета на безводное вещество. Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$x = \frac{(V - V_0) \cdot K_n \cdot 0.02222 \cdot 100 \cdot 100\%}{m \cdot (100 - W)}$$

**Таблица 9.** Результаты анализа Фенилина

№ п\п	m <sub>нав</sub> , г	V <sub>ан</sub> , мл	V <sub>хол</sub> , мл	Кп	W, %	X, %	$\bar{x}$	RSD, %
1	0.3999	17.301	0.049	1.0332	0.07	99.11	99.06	0.07
	0.4001	17.292				99.01		
2	0.4002	18.120	0.033	0.9928	0.02	99.72	99.79	0.10
	0.4005	18.159				99.86		
3	0.3997	17.884	0.042	1.0081	0.05	100.09	100.10	0.01
	0.4001	17.906				100.11		
4	0.4003	18.020	0.057	0.9874	0.03	98.50	98.45	0.07
	0.4000	17.988				98.4		
5	0.4001	18.106	0.051	0.9988	0.09	100.20	100.12	0.11
	0.4005	18.095				100.04		

Субстанция Глицин [20]. Методика количественного определения.

0.0700 г субстанции растворяют в 3 мл муравьиной кислоты, прибавляют 30 мл ледяной уксусной кислоты. Сразу же после растворения субстанции раствор титруют 0.1 моль/л раствором хлорной кислоты, определяя конечную точку потенциометрически. Параллельно проводят контрольный опыт. 1 мл 0.1 моль/л раствора хлорной кислоты соответствует 7.51 мг C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. Содержание глицина в субстанции должно быть от 98.5% до 101,0% в пересчета на безводное вещество. Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$x = \frac{(V - V_0) \cdot K_n \cdot 0.00751 \cdot 100 \cdot 100\%}{m \cdot (100 - W)}$$

**Таблица 10.** Результаты анализа Глицина

№ п/п	m <sub>нав.</sub> , г	V <sub>ан.</sub> , мл	V <sub>хол.</sub> , мл	Кп	W, %	X, %	$\bar{x}$	RSD, %
1	0.070	9.650	0.322	1.0056	0.04	100.68	100.58	0.14
	0.0703	9.672				100.48		
2	0.0701	9.583	0.259	0.9983	0.02	99.74	99.68	0.08
	0.0704	9.612				99.62		
3	0.0700	9.509	0.308	1.0003	0.06	98.80	98.74	0.10
	0.0703	9.536				98.67		
4	0.0702	9.512	0.233	1.0012	0.02	99.41	99.45	0.06
	0.0701	9.507				99.49		
5	0.0701	9.682	0.306	0.9998	0.05	100.48	100.51	0.05
	0.0705	9.742				100.55		

Путём варьирования массы навески пробы от 0.5 до 1.0 г и применением метода стандартных добавок установлено, что полученные результаты не содержат значимых систематических погрешностей.

### Выводы

Выполнены расчеты значений RSD, которые показывают точность выполнения анализа и сходимость результатов. Показано, что методику можно использовать в производственном процессе при анализе большого количества образцов, так как традиционные методы титрования (Европейская Фармакопея) используются редко.

### Литература

1. Глуценко Н. Н. Фармацевтическая химия: Учебник для студ. сред. проф. учеб. заведений / Н. Н. Глуценко, Т. В. Плетенева, В. А. Попков; Под ред. Т. В. Плетеновой. — М.: Издательский центр "Академия", 2004. — 384 с.
2. Фармацевтическая химия: Учеб. пособие / Под ред. Л.П.Арзамасцева. — М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004. — 640 с.
3. Фармацевтичний аналіз: Навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. III—IV рівнів акредитації/П.О. Безуглий, В. О. Грудько, С. Г. Леонова та ін.; За ред. П.О. Безуглого,— Х.: Вид-во НФАУ; Золоті сторінки, 2001.— 240 с.
4. Державна Фармакопея України/розроблено Державним підприємством «науково-експертний фармакопейний центр» на підставі Європейської Фармакопеї.—1-ше видання, Харків 2001. — 458с.
5. Pharmaceutical Chemistry/[Nazer A.K., Mohideen M., Hameed A.R. S and Patel R.]. - Bulletin. 52,2004. - 38-40p.
6. Differential electrolytic potentiometric titration method for the determination of ciprofloxacin in drug formulations / A.M Abulkibash, S.M Sultan.. A.M Al-Olyan, S.M Al-Ghannam // Talanta. — 2003. — Vol. 61, N. 2. - P. 239-244.
7. Effect of water content in perchloric acid on the non-aqueous potentiometric titration of nitrogen-containing compounds /X.S. Qi, R.B. Miller, Y. Namiki, J. Zhang, R.Jacobus //J Pharm Biomed Anal. - 2007. - Vol. 16, N. 3. — P.413.
8. Christian G.D. Analytical Chemistry/G.D.Christian. - New York:John Wiley & Sons,2004. - 227-233.
9. Huber W. Titrations in Nonaqueous Solvents/W. Huber //Academic Press. - 1997. - New York and London, 22-27.
10. Development of Potentiometric Microtitration for Early Chemistry Development/Yong Liu, Ph.D. , Tim Nowak , Jolanta Plewa , Xiaoyi Gong//Talanta. — 2012. — Vol. 7, N. 2. — P. 217.
11. АНД-ДВ-ЕР-098 Версия:01 «Левамизол хлорид, порошок (субстанция)».
12. АНД-ДВ-US Версия:02 «Флуконазол (субстанция)».

13. АНД-ДВ-ЕР-114 Версия:01 «Левифлоксацин гемигидрат».
14. АНД-ДВ-ЕР-148 Версия:01 «Пропранолол гидрохлорид (субстанция)».
15. АНД-ДВ-ЕР-010 Версия:04 «Натрия диклофенак, порошок (субстанция)».
16. АНД-ДВ-ЕР-062 Версия:02 «Кофеина моногидрат, порошок (субстанция)».
17. АНД-ДВ-ЕР-128 Версия:02 «Амброксолол гидрохлорид, порошок (субстанция)».
18. АНД-ДВ-ЕР-140 Версия:03 «Артикаин гидрохлорид, порошок (субстанция)».
19. АНД-ДВ-ВР-102 Версия:01 «Фенилин, субстанция».
20. СПЦ-СР-42 Версия:04 «Глицин».

### References

1. Glushhenko N. N. Farmaceuticheskaia himiia: Ucheb. dlja stud. sred. prof. ucheb. zavedenij / N. N. Glushhenko, T. V. Pleteneva, V. A. Popkov; Pod red. T. V. Pletenevoj. — M.: Izdatel'skij centr "Akademija", 2004. — 384 s.
2. Farmaceuticheskaia himiia: Ucheb. posobie / Pod red. L.P.Arzasasceva. — M.: GJeOTAR-MED, 2004. - 640 s.
3. Farmaceutichnij analiz: Navch. posib. dlja stud. vishh. farmac. navch. zakl. III—IV rivniv akreditacii/P.O. Bezuglij, V. O. Grud'ko, S. G. Leonova ta in.; Za red. P.O. Bezuglogo,— X.: Vid-vo NFAU; Zoloti storinki, 2001.— 240 s.
4. Derzhavna Farmakopeja Ukraïni/rozrobleno Derzhavnim pidpriemstvom «naukovo-ekspertnij farmakopejnij centr» na pidstavi Evropejs'koï Farmakopeï.—1-she vidannja, Harkiv 2001. — 458s.
5. Pharmaceutical Chemistry/[NazerA.K., MohideenM., Hameed A.R. S and Patel R.]. - Bulletin. 52,2004. - 38-40p.
6. Differential electrolytic potentiometric titration method for the determination of ciprofloxacin in drug formulations / A.M Abulkibash, S.M Sultan.. A.M Al-Olyan, S.M Al-Ghannam // Talanta. — 2003. — Vol. 61, N. 2. - P. 239-244.
7. Effect of water content in perchloric acid on the non-aqueous potentiometric titration of nitrogen-containing compounds /X.S. Qi, R.B. Miller, Y. Namiki, J. Zhang, R.Jacobus //J Pharm Biomed Anal. - 2007. - Vol. 16, N. 3. — P.413.
8. Christian G.D. Analytical Chemistry/G.D.Christian. - New York:John Wiley & Sons,2004. - 227-233.
9. Huber W. Titrations in Nonaqueous Solvents/W. Huber //Academic Press. - 1997. - New York and London, 22-27.
10. Development of Potentiometric Microtitration for Early Chemistry Development/Yong Liu, Ph.D. , Tim Nowak , Jolanta Plewa , Xiaoyi Gong//Talanta. — 2012. — Vol. 7, N. 2. — P. 217.
11. АНД-ДВ-ЕР-098 Версия:01 «Левamisола глорид, порошок (substancija)».
12. АНД-ДВ-УС Версия:02 «Флуконазол (substancija)».
13. АНД-ДВ-ЕР-114 Версия:01 «Левифлоксацин гемигидрат».
14. АНД-ДВ-ЕР-148 Версия:01 «Пропранолол гидрохлорид (substancija)».
15. АНД-ДВ-ЕР-010 Версия:04 «Натрия диклофенак, порошок (substancija)».
16. АНД-ДВ-ЕР-062 Версия:02 «Кофеина моногидрат, порошок (substancija)».
17. АНД-ДВ-ЕР-128 Версия:02 «Амброксолол гидрохлорид, порошок (substancija)».
18. АНД-ДВ-ЕР-140 Версия:03 «Артикаин гидрохлорид, порошок (substancija)».
19. АНД-ДВ-ВР-102 Версия:01 «Фенилин, substancija».
20. СПЦ-СР-42 Версия:04 «Глицин»

*Поступила в редакцию 14 октября 2013 г.*

О. І. Юрченко, М. А. Хасанова, М. О. Добрян, Т. В. Черножук. Дослідження якості фармацевтичних препаратів з використанням потенціометричного титратора.

Представлено практичний метод автотитрування, що пропонує ті ж функції традиційного титрування, але є більш точним. Проведена валідація нової методики визначення кількості речовини у виробничому процесі методом потенціометричного титрування з використанням автоматичного титратора. Розраховано значення RSD. Показана добра відтворюваність результатів. Метод є надійним і селективним.

**Ключові слова:** потенціометричне титрування, автотитрування, фармацевтичні препарати, аналіз, валідація.

O. I. Yurchenko, M. A. Khasanova, M. A. Dobriyan, T. V. Chernozhuk. Study of the quality of pharmaceutical products using potentiometric titrator.

A practical method of autotitration is presented, that offers the same functions of traditional titration with higher precision. Validation of the new method of the sample's quantity detection in different substances with the use of automatic potentiometric titrator. RSD values were calculated. Good reproductivity of results was shown. The method is proved to be reliable and selective.

**Key words:** potentiometric titration, autotitration, pharmaceutical products, analysis, validation.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).

### **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.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует статьи на русском, английском и украинском языках. К публикации принимаются:

- обзоры (по согласованию с редколлегией);
- оригинальные статьи, объем до 6-10 журнальных страниц;
- краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц (не более 2 иллюстраций – таблиц или рисунков).

В оформлении текста работы (ссылки на литературу, рубрикация статьи и т.д.) необходимо следовать примеру статей, помещенных в последних выпусках журнала. Список литературы может быть оформлен так, как удобно авторам, но обязательно **единообразно**. При рецензировании статей один из критериев – наличие ссылок на публикации последних лет. Редакция принимает текст рукописи в двух экземплярах плюс электронный вариант в формате MS Word. В случае положительного решения рецензентов окончательный текст подается в одном экземпляре и в электронном варианте.

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.

В электронном варианте статьи **не допускается** любое форматирование, связанное с размещением текста на странице (вставка кадров, пустых строк, ручная расстановка переносов и т.д.). Таблицы и рисунки должны быть расположены там, *где это нужно по смыслу*. Подписи к рисункам даются **отдельно** от рисунков. Желательно использовать стандартные шрифты: Times New Roman, Arial, Symbol. Поля страницы: верхнее и нижнее – 2.5 см, левое – 3 см, правое – 2 см.

В журнале принято использование десятичной **точки** и прямых кавычек. Все уравнения, таблицы и рисунки нумеруются. Желательно **все символы и обозначения** набирать с использованием редакторов MS Equation или MathType. Все химические символы (в том числе Na, Ph, An и т.п.), обозначения математических функций (lg, sin, exp ...), а также символы греческого алфавита имеют прямое начертание; прочие выделяются курсивом (например,  $\pi = cRT$ ). Необходимо внимательное выполнение этих требований на диаграммах и в математических формулах. Рисунки, графики и диаграммы лучше приводить в векторных графических форматах, возможна также публикация и оригинальных фотографий. Сложные химические формулы и уравнения рекомендуется набирать в редакторе ISIS Draw.

Редакция оставляет за собой право возвращать авторам для доработки тексты статей, содержащие большое число грамматических или стилистических ошибок.

Уважаемые авторы, при получении корректуры Вашей статьи, которая может содержать небольшие замечания или правку редакторов, Вы должны дать *письменное* согласие на исправления и при необходимости привести ответы на замечания.

Наукове видання

Вісник  
Харківського національного університету  
імені В. Н. Каразіна  
№ 1085  
Серія «Хімія»  
Вип. 22 (45)  
Збірник наукових праць  
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:

А. Б. Захаров

Підписано до друку «20» грудня 2013. Формат 60x84/8.  
Ум.-друк. арк. 24,5, Обл.-вид. арк. 28.5.  
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