

ISSN 2220-637X

Вісник
Харківського
Національного
Університету

№ 1026

СЕРІЯ «ХІМІЯ»

Вип. 21 (44)

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026.
Chemical series. Issue 21 (44).

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

Харків 2012

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.

Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (протокол № 11 від 11 листопада 2012 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. Мчедлов-Петросян	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
А. Ю. Назаренко	PhD, Prof., Buffalo State College, USA
В. Д. Орлов	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
О. В. Преждо	PhD, Prof., University of Rochester, USA
Г. П. Радченкова	(відповідальний секретар)
Ю. В. Холін	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
В. О. Черановський	д.ф.-м.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
С. А. Шаповалов	д.х.н., с.н.с., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
О. І. Юрченко	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна

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

E-mail: Alexander.I.Korobov@univer.kharkov.ua

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

Всі статті прорецензовано.

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

© Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна, оформлення, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

- 9 Электростатика ионных и молекулярных идеальных кристаллов. **М. М. Местечкин**
-

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- 46 Применение матрицы плотности в теории химических реакций. **М. В. Базилевский, А. В. Одинок**
- 59 О правиле В. И. Арнольда и его применениях в квантовой химии и в родственных областях. **А. В. Лузанов**
- 74 Бракнеровские π -орбитали в CCD-расчетах барьера вращения в кумуленах. **А. В. Лузанов**
- 80 Квантово-химическая оценка температуры начала 2D-кластеризации замещенных алканов на поверхности раздела фаз вода/воздух. **Е. С. Фомина, Е. А. Беляева, Ю. Б. Высоцкий**
-

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

- 97 α -Пиридиновые аналоги 2,5-диариллоксазола как хемосенсорные соединения, чувствительные к ионам тяжелых металлов. **И. Ю. Севрюков, Е. А. Коваленко, Р. Ю. Ильяшенко, О. О. Бородин, А. О. Дорошенко**
- 108 Синтез и 1,3-диметилирование 4-фенил-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она. **М. А. Колосов, М. Д. К. Ал-Огаили, В. Д. Орлов**
- 112 2-Фенил[9,10]фенантроксазол и 2-(2'-ОН-фенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол в качестве флуоресцентных зондов для исследования изменений в мембранах тромбоцитов при атеросклерозе. **Е. А. Посохов**
- 122 1-Арил-4-(2-оксоалкил)тио-2,3(5H)-бензодиазепины в реакции Эшенмозера. **С. Л. Богза, И. К. Кобраков, В. Ю. Попов, Е. С. Сизоненко, С. Ю. Суйков**
- 126 Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами. IX. Новые водорастворимые сополимеры акриламида. **А. П. Шкумат**
-

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- 134 Проблемы экспериментального и теоретического исследования межчастичных взаимодействий в смесях имидазолиевых ионных жидкостей с молекулярными растворителями. **Б. А. Мареха, О. Н. Калугин, А. Идрисси, М. Бриа**
- 147 Время жизни возбужденного состояния производных оксазола и оксадиазола в системах вода-этанол и вода-ацетон. **О. Н. Лукавенко, С. В. Ельцов**
-

- 155 Связывание домперидона мицеллами додецилсульфата натрия и Бридж 35.
В. В. Варченко, А. М. Одноволова, А. П. Бойченко, Л. П. Логинова
- 168 Влияние мицеллярной среды на протолитические равновесия домперидона.
О. С. Чернышёва, А. М. Одноволова
- 177 Критические явления, фазовые переходы и физические состояния в водно-глицериновых растворах при охлаждении – отогреве. **А. Т. Ходько**
- 185 Двухфазные водные системы на основе полипропиленгликоля-425 и неорганических солей. **Н. В. Ефимова, А. П. Красноперова**
- 192 Предельная подвижность катионов IA группы в растворах. **П. В. Ефимов, А. В. Бахмет, О. Н. Калугин**
- 197 Взаимодействие анионов ксиленолового оранжевого с катионом пинацианола в водном растворе. **Я. А. Свищёва, С. А. Шаповалов**
-

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- 200 Твердофазные аналитические реагенты на основе дифенилкарбазона. **Н. А. Никитина, Е. А. Решетняк, И. В. Христенко, Ю. В. Холин, Я. А. Бондаренко, В. Н. Шевченко, В. В. Хулап**
- 212 Классификация химико-аналитических данных на основе объединения нейронной сети Кохонена и вероятностной нейронной сети. **Я. Н. Пушкарева, Н. П. Титова, О. И. Юрченко, Ю. В. Холин**
- 218 Спектрофотометрическое определение растворимости комплексов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водной среде при разных значениях pH. **А. В. Дрозд, Н. А. Леонова**
- 224 Стандартный образец состава серебра для его определения в ювелирных изделиях. **О. И. Юрченко, Е. Н. Тахтаулова, Т. В. Черножук, М. А. Добрян**
- 229 Використання двохчастотної дії ультразвуку для отримання кухонної солі, що не злежується. **О. І. Юрченко, Л. В. Бакланова, О. М. Бакланов**
- 234 Ультразвук у визначенні емульгаторів на основі моногліцеридів дистильованих у кухонній солі. **О. І. Юрченко, О. М. Бакланов**
- 238 Электротермическое атомно-абсорбционное определение меди в минеральных водах. **А. В. Чуенко, А. В. Латаева, Л. Б. Солодова, Е. М. Никипелова, Е. М. Коева, К. А. Коева, А. В. Добрынин**
- 243 Спектрофотометрическое определение цинеба с использованием дисульфофенилфлуорона и полигексаметиленгуанидиний хлорида. **Т. С. Чмиленко, Л. А. Иваница, Ф. А. Чмиленко**

- 251 Восходящее элюирование в мицеллярной тонкослойной хроматографии на нормально-фазовых сорбентах: скорость движения подвижной фазы. **А. Ю. Ренкевич, А. П. Бойченко, Л. П. Логинова, А. Ю. Куликов**
- 258 Амперометричні хемосенсори для визначення іонів амонію. **Н. Є. Стасюк, Г. З. Гайда, М. В. Гончар, Є. П. Ковальчук**
- 264 Оптически прозрачные твердофазные аналитические реагенты для фотометрического и визуально-тестового определения алюминия. **Е. А. Решетняк, Н. В. Ивченко**
-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- 274 Синтез и свойства катодного материала – литированного фосфата железа – для литий-ионных аккумуляторов. **Э. В. Панов, С. М. Малеваный, Ю. А. Тарасенко, Н. Т. Картель**
- 282 Закономерности электрохимической обработки алюминия и его сплавов в растворах ортофосфорной кислоты с добавками бихромата калия. **Т. С. Лукащук, В. И. Ларин, А. П. Радченкова, С. В. Пшеничная**
-

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

- 287 Адсорбция индигокармина аминоксерогелем из водных растворов. **А. Ю. Барабан, В. В. Кравченко, Р. В. Сухов, О. С. Ткаченко, Ю. В. Холин**
- 297 Квантово-химическое моделирование состояния приповерхностного слоя аминокремнеземов. **А. Ю. Барабан, В. В. Иванов, И. В. Христенко, Ю. В. Холин**
- 303 Информационно-поисковая система «Modified silica database». **А. В. Пантелеймонов**
-

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

- 308 Люминесцентные свойства монокристаллов йодида цезия, очищенных добавками Y^{3+} . **В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва, Ю. Н. Дацько, В. Ю. Педаш, Р. П. Явецкий, С. В. Пархоменко**
- 313 Особенности очистки хлоридных расплавов различными хлорирующими агентами. **В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва, Т. В. Пономаренко**
- 319 Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного соединения нитрата неодима(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом (спирокарбоном – SK). **Е. Е. Нетреба**
- 327 Термодинамика оксидов со структурой шпинели в системе Ni-Mn-Fe-O. **М. А. Зиновик, Е. В. Зиновик**
-

ХРОНИКА

- 335 Измайловские чтения. **Н. О. Мчедлов-Петросян**
-

CONTENTS

RETROSPECTION AND PROSPECTION

- 9 Electrostatics of ionic and molecular ideal crystals. ***M. M. Mestechkin***
-

THEORETICAL CHEMISTRY

- 46 Density matrices in the theory of chemical reactions. ***M. V. Basilevsky, A. V. Odínokov***
- 59 About a V. Arnold's principle and its application to quantum chemistry and related fields.
A. V. Luzanov
- 74 The Brueckner π -orbitals in CCD computations of the rotational barrier in cumulenes.
A. V. Luzanov
- 80 Quantum-chemical estimation of the threshold temperature of spontaneous 2D clusterization of substituted alkanes at the water/air interface. ***E. S. Fomina, E. A. Belyaeva, Yu. B. Vysotsky***
-

ORGANIC CHEMISTRY AND SPECTROSCOPY

- 97 α -Pyridinic analogs of 2,5-diaryloxazole as chemosensing compounds sensitive to heavy metals ions. ***I. Yu. Sevriukov, E. A. Kovalenko, R. Yu. Iliyashenko, O. O. Borodin, A. O. Doroshenko***
- 108 Synthesis and 1,3-dimethylation of 5-ethoxycarbonyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-one. ***M. A. Kolosov, M. J. K. Al-Ogaili, V. D. Orlov***
- 112 2-Phenyl-phenantr[9,10]oxazole and 2-(2'-OH-phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole as fluorescent probes to study the changes in platelet membranes accompanied the atherosclerosis. ***Y. O. Posokhov***
- 122 1-Aryl-4-(2-oxoalkyl)thio-2, 3(5*H*)-benzodiazepines in Eschenmozer coupling reaction. ***S. L. Bogza, I. K. Kobrakov, V. Yu. Popov, E. S. Sizonenko, S. Yu. Sujkov***
- 126 The search of new luminophores with predetermined physical and chemical properties. IX. New water-soluble co-polymers of acrylamide. ***A. P. Shkumat***
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- 134 Problems of experimental and theoretical investigation of interparticle interactions in mixtures of imidazolium ionic liquids with molecular solvents. ***B. A. Marekha, O. N. Kalugin, A. Idrissi, M. Bria***
- 147 Lifetimes of the excited state of oxazole and oxadiazole derivatives in mixed water-ethanol and water-acetone solvent systems. ***O. N. Lukavenko, S. V. Eltsov***

- 155 Binding of the domperidone by micelles of sodium dodecylsulfate and Brij 35. **V. V. Varchenko, A. M. Odnovolova, A. P. Boichenko, L. P. Loginova**
- 168 The effect of micellar medium on the protolytic equilibria of domperidone. **O. S. Chernyshova, A. M. Odnovolova**
- 177 Critical phenomena, phase transitions and physical states of water-glycerol solutions during cooling – warming. **A. T. Khod'ko**
- 185 Two-phase aqueous systems of polypropylene glycol-425 and inorganic salts. **N. V. Efimova, A. P. Krasnopyorova**
- 192 Limiting mobility of cations of IA group in solutions. **P. V. Efimov, A. V. Bahmet, O. N. Kalugin**
- 197 Interactions between xylenol orange and pinacyanol in aqueous solutions. **Ya. A. Svisheva, S. A. Shapovalov**
-

CHEMICAL ANALYSIS

- 200 Solid-phase analytical reagents based on 1,5-diphenylcarbazone. **N. A. Nikitina, E. A. Reshetnyak, I. V. Khristenko, Yu. V. Kholin, Ya. A. Bondarenko, V. N. Schevchenko, V. V. Khulap**
- 212 Classification of chemical analytical data with the use of a combination of the Kohonen and the probabilistic neural networks. **Ya. N. Pushkarova, N. P. Titova, O. I. Yurchenko, Yu. V. Kholin**
- 218 Spectrophotometric determination of soluble complexes with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in water at different pH. **A. V. Drozd, N. A. Leonova**
- 224 Standard composition sample for the detection of silver in the jewelry products. **O. I. Yurchenko, O. M. Tahtaulova, T. V. Chernozhuk, M. O. Dobryian**
- 229 Application of double-frequency ultra-sound action to obtaining common salt, which could not be spoiled by lying. **O. I. Yurchenko, L. V. Baklanova, A. N. Baklanov**
- 234 Ultrasound at detection of emulgators on the base of monoglycerides distilled in common salt. **O. I. Yurchenko, A. N. Baklanov**
- 238 Electro-thermal atomic-absorption determination of copper in mineral waters. **A. V. Chuenko, A. V. Lataeva, L. B. Solodova, E. M. Nikipelova, E. M. Koeva, K. A. Koeva, A. V. Dobrynin**
- 243 Spectrophotometric determination of zineb with disulfophenylfluorone and polyhexamethyleneguanidine chloride. **T. S. Chmilenko, L. A. Ivanitsa, F. A. Chmilenko**
- 251 Ascending elution in micellar thin layer chromatography on normal-phase sorbents: mobile phase velocity. **A. Yu. Renkevich, A. P. Boichenko, L. P. Loginova, A. U. Kulikov**

- 258 Amperometric chemosensors for ammonium ions detection. **N. Ye. Stasyuk, G. Z. Gayda, M. V. Gonchar, Ye. P. Koval'chuk**
- 264 The optical transparent solid-phase analytical reagents for the photometric and visual-test determination of aluminium. **E. A. Reshetnyak, N. V. Ivchenko**
-

ELECTROCHEMISTRY

- 274 Synthesis and properties of cathode material, lithiated iron phosphate, for lithium-ion batteries. **E. V. Panov, S. M. Malyovanyi, Yu. A. Tarasenko, N. T. Kartel**
- 282 Regularities of the electrochemical treatment of aluminium and its alloys in the solutions of orthophosphoric acid with the potassium dichromate additives. **T. S. Lukashchuk, V. I. Larin, A. P. Radchenkova, S. V. Pshenichnaya**
-

SURFACE PHENOMENA

- 287 Adsorption of indigo carmine by aminoxerogel from aqueous solutions. **A. Yu. Baraban, V. V. Kravchenko, R. V. Sukhov, O. S. Tkachenko, Yu. V. Kholin**
- 297 Quantum chemical modeling of state of near surface layer of aminosilicas. **A. Y. Baraban, V. V. Ivanov, I. V. Khristenko, Yu. V. Kholin**
- 303 Information retrieval system «Modified silica database». **A. V. Panteleimonov**
-

INORGANIC AND SOLID STATE CHEMISTRY

- 308 Luminescent properties of CsI single crystals scavenged by additions of Y^{3+} . **V. L. Cherginets, Yu. N. Datsko, T. P. Rebrova, V. Yu. Pedash, R. P. Yavetsky, S. V. Parkhomenko**
- 313 Features of chloride melt purification using different chlorinating agents. **V. L. Cherginets, T. P. Rebrova, T. V. Ponomarenko**
- 319 Synthesis and investigation of molecular and crystal structure of coordination polymer of neodymium nitrate(III) with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecan-2,8-dione (spirocarbon – SK). **E. E. Netreba**
- 327 Thermodynamics of oxides with spinel structure in the Ni-Mn-Fe-O system. **M. A. Zinovik, E. V. Zinovik**
-

CHRONICLE

- 335 Izmailov academic reading. **N. O. Mchedlov-Petrosyan**
-

ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ



Михаил Маркович Местечкин любезно согласился написать для Вестника Харьковского университета обзорное исследование по одной из проблем квантово-химической теории твердого тела.

Доктор физико-математических наук, профессор Местечкин - основатель украинской школы квантовой химии. Он родился в Киеве 2 июня 1932 года. Окончил физико-математический факультет Одесского университета (1955 г.) и после двухлетней работы учителем (ст. Ясиноватая) поступил в аспирантуру Ленинградского университета – к проф. М. Г. Веселову, ученику прославленного академика Фока. В аспирантуре зародилось основное направление работ Михаила Марковича – теория матриц плотности с акцентом на молекулярной проблематике.

После защиты в ЛГУ кандидатской диссертации работал доцентом в Мордовском университете в Саранске. Счастливые стечение обстоятельств – создание в 1964-1965 г. Донецкого научного центра – возвратило Михаила Марковича в Украину. Немаловажную роль в этом переходе сыграл бывший декан нашего факультета проф. Е. В. Титов. В 1969 Михаил Маркович закончил работу над докторской диссертацией, которая вылилась в фундаментальную монографию:

М. М. Местечкин Метод матрицы плотности в теории молекул. Наукова Думка. 1977. 351 с.

Затем последовали книги

М. М. Местечкин, Г. Е. Вайман, В. Климо, Й. Тиньо Расширенный метод Хартри-Фока и его применение к молекулам. Наукова думка. 1983. 133 с.

М. М. Местечкин Нестабильность уравнений Хартри-Фока и устойчивость молекул. Наукова думка. 1986. 174 с., а также различные обзоры, в том числе в международных изданиях.

Более 30 лет возглавлял отдел теоретической химии Института физико-органической химии и углехимии. Долгое время профессор Местечкин был членом редколлегии журнала «Теоретическая и экспериментальная химия» и руководителем республиканского украинского семинара по квантовой химии с начала его основания (1980 г.). Входил в состав оргкомитетов всесоюзных и республиканских совещаний по квантовой химии. С 1996 г. живет и работает в Сан-Диего (США).

К числу важнейших достижений Михаила Марковича относятся результаты по матричной формулировке и численным алгоритмам для принципиальных электронных моделей основного состояния (расширенный по спине метод Хартри-Фока и геминальная модель типа БКШ), возбужденных состояний (метод матрицы стабильности), нелинейно-оптическим свойствам и теории поляризационного взаимодействия в ионных кристаллах, а также работы по обоснованию полуэмпирических теорий и реакционной способности. Глубокие результаты Местечкина по общей теории матриц плотности (проблема N-представимости) и теории квазибозонной конденсации фермионных составных частиц [М. М. Mestechkin, JCMSE, 11, 127-142 (2011)] ждут своих новых, возможно, неожиданных применений. Ряд важных результатов Местечкина был переоткрыт впоследствии (см. статью про правило Арнольда в этом выпуске). Автор около 200 работ в престижных академических изданиях. Среди учеников Михаила Марковича - три профессора.

В этом году Михаилу Марковичу исполнилось 80 лет, и редколлегия журнала искренне желает юбилюру неумоимости, здоровья и дальнейших творческих успехов.

УДК 537.29+537.531

ЭЛЕКТРОСТАТИКА ИОННЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

М. М. Местечкин

Представлены обзор и новые результаты по теории нелинейно-оптических и поляризационных характеристик ионных и молекулярных кристаллов. Обобщена на любой порядок нелинейности формула Бломбергера-Армстронга для первой нелинейной восприимчивости (НВ) молекулярного кристалла в терминах гиперполяризуемости (ГП) его молекул. Она учитывает дисперсию ГП и представлена через те же величины, что и оригинальная формула. Развита графическая техника выражения тензора НВ через молекулярные ГП рангов, не превосходящих ранг НВ. Диаграммная техника основана на картине графов корневых деревьев. Дерево отвечает отдельному члену разложения НВ - произведению ГП и однозначно определяет набор аргументов ГП в их полном обозначении, их ранги, кратности частот и т.п., а также целочисленный множитель при данном члене.

Подробно излагаются методы вычисления тензора Лоренца и потенциала Маделунга в ионных и молекулярных кристаллах на основе разложений по функции МакДональда с нарастающим аргументом. Приводятся примеры вычислений обеих величин в разнообразных ионных и молекулярных кристаллах и их слоях. Полученные значения градиента поля, показателя преломления, диэлектрической проницаемости поверхностных и тонких слоёв, зависимостей локального потенциала от формальных зарядов ионов и т.п. использованы для сравнения с экспериментом и описания других специфических свойств кристаллов.

Формула Лоренца, служащая основой феноменологической теории реактивного поля, выведена из микроскопической временной теории Хартри-Фока для кристаллической молекулярной поляризуемости (ПЛ) на примере сопряжённых углеводов. Использовано второе приближение для поляризующего маделунговского потенциала по межэлектронному расстоянию, выраженное через тензор Лоренца. С такой поправкой к кулоновскому взаимодействию электронов хартри-фоковские уравнения для ПЛ молекулы в кристалле решаются без дальнейших упрощений и ведут к соотношению между ПЛ молекулы в кристалле и ПЛ свободной молекулы, приобретающему форму уравнения Лоренца.

Ключевые слова: гиперполяризуемость, нелинейная восприимчивость, тензор Лоренца, потенциал Маделунга, теория реактивного поля и временной Хартри-Фоковкий подход.

I. Введение

Расчёты и теоретические оценки нелинейных оптических параметров молекулярных кристаллов относятся к пограничной области между молекулярной квантовой механикой (квантовой химией) и теорией твёрдого тела. Представляется, что эти главы современной теории вещества, описывающие эксперименты, относимые обычно даже к разным отраслям науки – химии и физике – имеют между собой гораздо больше общего, чем принадлежность обеих к квантовой теории многих тел. Их сближают колоссальные достижения каждой в области приложений: успехи электроники, оптики, коммуникации, промышленной химии и органического синтеза, требующего количественного теоретического описания деталей реакционной способности молекул. Стремительное развитие нанотехнологий, биохимии, фармакологии, молекулярной генетики – все это невозможно представить без использования подходов, представлений и результатов квантовой теории кристаллов, полупроводников и диэлектриков, без расчётов молекулярных уровней, электрических, магнитных и других свойств и количественного теоретического описания деталей реакционной способности молекул.

В методическом плане для этих разделов теории характерно, что опора на принципы квантовой механики и её результаты является только одной из основ успехов. Не меньшую роль играет и прямое применение идей, возникающих на основе феноменологического обобщения данных экспериментов, очень часто проторяющих дорогу для новых микроскопических подходов, поиска новых эффектов и т.п. Другой общей чертой этих разделов науки является обилие полупырических теорий, применение моделей, основанных на сочетании квантовых и классических представлений и описывающих ограниченный круг явлений. Подобные особенности ведут к утверждениям и правилам, которые легче изменяются под влиянием новых опытных данных, чем это происходит при экспериментах, касающихся основ физики. Отсюда же вытекает, что

отказ от очередной полуэмпирической теории не ведёт к «подрыву основ». Широко известным примером такой ситуации является теория сверхпроводимости, насчитывающая до 38 «равноправных» подходов.

Интерес к нелинейным эффектам электромагнитного поля возник в начале прошлого столетия в связи с исследованием происхождения электроромангнитной массы электрона. К первым значительным достижениям здесь принадлежат статьи Борна и Инфельда [1]. Будучи посвящёнными одной из фундаментальных проблем физики, эти работы, вместе с тем имеют много общих черт с современной теорией нелинейных диэлектриков. Почти тогда же М. Гипперт-Майер была создана теория многофотонного излучения, несомненно являющаяся составной частью нелинейной оптики [2]. Эти результаты были включены в первую фундаментальную монографию В. Гайтлера [3] по квантовому описанию электромагнитного излучения. Оба эти начинания имели многочисленные продолжения в прошлом столетии, см. например, [4, 5] и другие; каждая из этих монографий развивает соответственно первое и второе направление и имеет отношение к подходам, развиваемым в данной статье.

Интенсивное развитие нелинейной оптики в собственном смысле этого слова последовало в шестидесятых годах после изобретения лазеров, которые обеспечили получение сильных световых полей, достаточных для наблюдения нелинейных оптических эффектов. Первые фундаментальные монографии, обобщающие результаты, достигнутые в начале «эпохи» лазеров, принадлежат Н. Бломбергену [6] и С. А. Ахманову и Р. В. Хохлову [7]. Дальнейшее развитие получило отражение, например, в исследованиях [8, 9], опубликованных спустя 30 лет, охватывающих различные аспекты, появившиеся за прошедший период, когда число публикаций по нелинейной оптике возросло в сотни раз. Скажем, список книг, содержащих в названии слова «нелинейная оптика» в Amazon web site list включает более 2300 названий.

В отличие от работ Борна – Инфельда, упомянутых выше, где исследованы нелинейные электромагнитные эффекты в вакууме, дальнейшее развитие касалось в основном нелинейных явлений взаимодействия света с веществом, как с отдельными молекулами и атомами, так и с конденсированной средой, в частности, с периодическими структурами, молекулярными и ионными кристаллами. Имеется множество монографий и сборников статей, относящихся к этой проблематике, например [10, 11]. Однако с учётом статей Борна – Инфельда и Гипперт-Майер трудно согласиться с весьма распространённым мнением [9], что нелинейная оптика появилась вместе с лазерами. Это становится очевидным, если учесть, что эффекты Керра и Погкельса были открыты в 1875 и 1894 годах, а эти явления, как хорошо известно, описываются второй и первой оптической гиперполяризуемостями (ГП), как и генерация третьей и второй гармоник, наблюдавшаяся впервые с помощью лазерных источников света.

В данной статье освещаются некоторые проблемы нелинейной оптики, относящиеся к взаимодействию света с периодическими структурами, такими как ионные и молекулярные кристаллы и их слои. Поэтому она принадлежит к пограничной области между двумя разделами теории, упомянутыми в первом абзаце. Все эти структуры являются композициями элементов (молекул и ионов) волновые функции которых в первом приближении не перекрываются в отличие от ковалентных кристаллов и металлов. Поэтому образующие кристалл молекулы и ионы возможно наделить индивидуальными оптическими свойствами. Аналогичные свойства изолированных молекул и ионов описываются методами квантовой химии. Однако эти же параметры молекул и ионов, образующих кристалл, вследствие взаимного влияния будут отличаться от подобных величин для свободных молекул и ионов. Поправки к электрооптическим параметрам, однако, не могут быть вычислены по теории возмущений для отдельной молекулы, так как включают действие электрического поля остального кристалла, состоящего из таких же молекул, как целого. Это ведёт к необходимости следовать методу Лоренца в рамках квантовой механики.

Пример подобной задачи даёт установление связи между динамическими гиперполяризуемостями (ГП) молекул кристалла и его нелинейными восприимчивостями (НВ), описывающими отклик кристалла на действие света. Решение такой проблемы может быть достигнуто классическими методами, если её отделить от квантово-механического расчёта ГП отдельных молекул, образующих кристалл. После этого НВ кристалла строится из ГП с использованием метода Лоренца. Образец такого подхода даёт пионерская работа Бломбергена и коллег [12], где рассматривается первая НВ. Хёрст и Манн распространили этот подход на вторую НВ [13, 14]. В

последнее время исследование генерации высших гармоник выделились в отдельное направление нелинейной оптики [15-16]. «Гребешки», получаемые в экспериментах, содержат десятки гармоник. Одна из целей данной работы – распространить способ решения задачи [12] на НВ любого порядка (Глава 2), хотя теория этих проблем иногда требует применения временного уравнения Шредингера [17] и выходит за рамки метода Лоренца. На первом этапе (как и в случаях [12-14]) задача решается с помощью классического подхода теории реактивного поля, когда каждая молекула рассматривается как точечный диполь, а поле, индуцированное в кристалле падающим светом, описывается тензором Лоренца для соответствующей кристаллической решётки.

Следующий этап требует учёта реальной структуры молекул. Это означает, что необходимо стартовать с рассмотрения периодической структуры квантово-механически, например, методом Хартри-Фока, учитывая кулоновское взаимодействие всех её электронов и ядер. Распадение на отдельные молекулы с учётом малости взаимодействия этих ингредиентов периодической среды должно всплыть естественно. Тогда само квантовое рассмотрение периодической структуры в присутствии внешнего электрического поля, E , должно привести к появлению фактора (тензора) Лоренца, L , при получении выражения индуцированного дипольного момента, P , единицы объема среды. Если при этом для него возникнет уравнение Лоренца $P = \alpha(E + LP)$, подобное построение можно было бы считать квантово-механическим выводом теории «реактивного поля» [11], [18]. Однако не следует ожидать, что прямое применение теории возмущений по внешнему полю E (как при выводе формулы для поляризуемости α) может привести к уравнению Лоренца, где P появляется в *обеих* частях уравнения. Тем не менее такая чисто геометрическая безразмерная (в Гауссовой системе) характеристика решётки, как тензор Лоренца, и само уравнение $P = \alpha(E + LP)$ естественным образом возникают в приближении Хартри-Фока, как показано в Разделе III.5.6. Отклик периодической структуры на внешнее воздействие состоит из суммы вкладов всех молекул одной кристаллической ячейки. Эти вклады вычисляются в приближении Хартри-Фока и суммируются с помощью того же тензора Лоренца, что и в решётке из точечных диполей. Доказанное устраняет двойственность, характерную для полуэмпирических теорий – опору как на классические, так и квантовые представления, выясняя микроскопическую основу подхода Лоренца. Разумеется, это только подчёркивает значимость, классических расчётов параметров решётки, характеризующих кулоновское взаимодействие в ней, таких как постоянные Маделунга и тензоры Лоренца.

Способы расчёта параметров маделунговского взаимодействия [19] и тензоров Лоренца [20] в периодической решётке рассматриваются в Главе 3. Стоит подчеркнуть, что упомянутое выше получение уравнения Лоренца в молекулярном кристалле ведёт к появлению именно тензора Лоренца, а не изотропного фактора типа $4\pi/3$, который пригоден только для газов и простейших кристаллов типа NaCl, CaF₂ и подобных. Тем не менее факторы Лоренца иногда используют для любых кристаллов ([9], стр. 494). Другой сомнительный путь обхода вычислений тензоров составляет так наз. «анизотропное приближение Лоренца», заменяющее тензор Лоренца диагональным тензором с элементами, вычисленными из измеренных главных значений показателя преломления кристалла ([14], стр. 7929). Подобные приближения применяют иногда и для расчётов нелинейных оптических свойств плёнок Ленгмюра-Блодже [21] вместо тензоров для моноклинной ячейки слоя [22]. Поэтому в Главе III будет уделено внимание технике расчёта тензоров Лоренца для любых кристаллов и их слоёв, в частности, таких как перовскит, закись меди и др., а также для поверхностных слоёв ограниченных кристаллов [20]. В цитированных монографиях [9, 11 и др.] этим проблемам не уделяется достойного внимания.

В данном рассмотрении мы ограничиваемся случаем, когда внешнее поле является однородным и монохроматическим [23]. Другие ситуации часто можно получить модификацией окончательного результата. Появление p -ой степени поля вносит временной фактор $e^{ip\omega t}$. Учёт дисперсии существенен для нелинейных эффектов, поскольку полюса нелинейных восприимчивостей ω/p смещены в сторону низших частот, что сильно влияет на значения восприимчивостей в обычно исследуемой области частот. Например, при расчётах восприимчивостей фуллерена [24] дисперсия позволяет объяснить значительный разброс экспериментальных данных по генерации третьей гармоники и причину появления второй гармоники от слоя фуллерена на силиконовой плёнке [22]. Формулы для статических нелинейных восприимчивостей, выведенные с помощью формализма «степенного индикатора» [25], могут быть получены при этом, как

частный случай $\omega=0$. По-видимому, графо-теоретический комбинаторный подход, основанный на подсчётах корневых деревьев [26, 27], использованный при рассмотрении дисперсии, может оказаться полезным и в других подобных ситуациях, когда величины, определяются параметрами, зависящими от тех же величин, входящих в произведения свёрток симметричных тензоров.

II. Нелинейные восприимчивости и гиперполяризуемости

II. 1. Линейный отклик

Как восприимчивости, так и поляризуемости характеризуют отклик системы на внешнее поле. В случае молекулярного кристалла или слоя первая определяет вектор индуцированной поляризации единицы объёма кристалла, характеризуемый вектором \mathbf{P} , тогда как вторая – вектор дипольного момента молекул отдельной кристаллической ячейки. Весь кристалл иногда удобно рассматривать, как одну молекулу (несмотря на то, что по определению волновые функции молекул в молекулярном кристалле считаем неперекрывающимися).

Будем использовать косоугольную систему координат $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, особенно удобную для выяснения вариантности тензоров. Вектор поляризации определяется своими контравариантными координатами

$$\mathbf{P} = P^1 \mathbf{a}_1 + P^2 \mathbf{a}_2 + P^3 \mathbf{a}_3, \quad (1)$$

а вектор внешнего поля - ковариантными

$$\mathbf{E} = E_1 \mathbf{b}^1 + E_2 \mathbf{b}^2 + E_3 \mathbf{b}^3. \quad (2)$$

Здесь \mathbf{b}^i – векторы обратной решётки:

$$\mathbf{b}^1 = [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] / v, \mathbf{b}^2 = [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1] / v, \mathbf{b}^3 = [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2] / v, v = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3], \quad (3)$$

v – объём элементарной ячейки, и выбраны обычные позиции ко- и контравариантных индексов. Эйнштейново условие суммирования по одинаковым верхним и нижним (немым, без знака суммы) индексам диктует верхнее (контравариантное) расположение индексов тензора линейной восприимчивости χ^{ik}

$$P^i = \chi^{ik} E_k \quad (4)$$

Тензор χ^{ik} – безразмерная величина, поскольку вектор поляризации и вектор поля имеют одинаковые размерности в гауссовой системе, используемой в данной статье. Если, наряду с поляризуемостью молекулы α (ПЛ) с размерностью объёма, для удобства ввести и безразмерную «нулевую гиперполяризуемость» (ГП) γ

$$\gamma^{ik} = \alpha^{ik} / v \quad (5)$$

то связь с действующим на молекулу полем \mathbf{F} выглядит аналогично (4)

$$p^i = \alpha^{ik} F_k, P^i = \gamma^{ik} F_k, P^i = p^i / v. \quad (6)$$

«Теория реактивного поля», описывающая линейный отклик молекулярного кристалла на внешнее поле постулирует, что электрическое поле, действующее на каждую молекулу в кристалле, однородно, несмотря на то, что реально оно является суммой неоднородных напряжённостей, порождённых точечными диполями остальных молекул кристалла, (и внешнего однородного поля). Оно принимается линейно зависящим от вектора поляризации \mathbf{P} .

$$F_i = E_i + L_{ik} P^k. \quad (7)$$

Здесь L_{ik} – безразмерный, как и два введённых выше тензора γ и χ , ковариантный тензор Лоренца. Это предположение будет подтверждено ниже прямым вычислением тензора Лоренца для различных кристаллических решёток, от геометрии которых он зависит. Именно данное предположение обеспечивает линейную связь между микроскопической молекулярной ПЛ и макроскопической восприимчивостью после подстановки (4, 7) в (6):

$$\chi^{ik} E_k = \gamma^{ik} E_k + \gamma^{in} L_{nm} \chi^{mk} E_k, \quad (8)$$

где была использована возможность обозначать немые индексы любыми буквами (кроме применённых для свободных индексов). Приравнивание коэффициентов при E_k даёт

$$\chi^{ik} = \gamma^{ik} + \gamma^{in} L_{nm} \chi^{mk}. \quad (9)$$

Соотношению (9) можно придать более удобную форму, учитывая эквивалентность свёртки тензоров второго порядка матричному умножению, если ввести смешанный тензор локального поля

$$[(\mathbf{I} - \mathbf{L}\gamma)^{-1}]_{mn} = c_m^n, \quad (10)$$

превращающий (9) в

$$\chi^{ik} = \gamma^{im} c_m^k \quad (11)$$

Какой из индексов c_m^i является первым, какой вторым при матричной интерпретации, определяется позицией c_m^i в произведении, а транспонирование сводится к перенумерации индексов, так как \mathbf{L} , χ , и γ – симметричные тензоры (матрицы). Матричная форма соотношения (11) и других приведенных выше, отличаемая жирным шрифтом, имеет вид

$$\chi = \gamma(\mathbf{I} - \mathbf{L}\gamma)^{-1} = (\gamma^{-1} - \mathbf{L})^{-1} = (\mathbf{I} - \gamma\mathbf{L})^{-1} \gamma; \quad \chi = \mathbf{c}'\gamma = \gamma\mathbf{c}; \quad \mathbf{c}' = \mathbf{I} + \chi\mathbf{L}, \quad \mathbf{L}\mathbf{c}' = \mathbf{c}\mathbf{L}. \quad (12)$$

Т.к. $(\mathbf{I} - \gamma\mathbf{L})^{-1}$ – транспонированная форма c_m^k (10), тензорная версия (12) аналогична (11): $\chi^{ik} = c_m^i \gamma^{mk}$. Однако здесь верхний индекс c_m^i – первый матричный индекс, а нижний – второй, тогда как в (11) – наоборот. В отличие от тензора Лоренца, определяемого только природой кристаллической решётки, тензор локального поля согласно (10) зависит (через ПЛ) от частоты внешнего поля, которую будем отмечать в (10) множителем p при ω (опуская ω): $c_m^k(1)$. Соотношение микроскопического параметра γ , характеризующего отдельную молекулу, и макроскопической характеристики кристалла χ (11), представленное, как произведение первого на параметр кристаллической решётки $c_m^k(1)$, дает пример зависимостей, которые предстоит установить и в нелинейном случае.

II. 2. Нелинейный отклик (одномерный случай)

Соотношение между первой нелинейной ГП и нелинейной восприимчивостью (НВ), выведенное Бломбергенем с коллегами [12], содержит те же параметры, что присутствуют в формуле (11), и не требует введения новых характеристик решётки: $\chi^{ijk} = c_m^i \gamma^{mnl} c_n^j c_l^k$. Наша цель здесь – установить подобную связь в любом порядке нелинейности.

Предположение (6) о линейной зависимости индуцированного дипольного момента молекулы от действующего поля фактически является только первым приближением: квантовая механика ведёт к степенной зависимости, что влечёт за собой и степенную зависимость компонент вектора поляризации от внешнего поля. Каждая из них представляется тройным рядом по всем компонентам векторов действующего \mathbf{F} или внешнего \mathbf{E} поля. Чтобы не затемнять механизм возникновения связи НВ и ГП множеством необходимых индексов, рассмотрим сначала одномерный случай, который потом обобщим на реальную пространственную ситуацию.

$$P = \sum_{k=1} \gamma_{(k)} F^k, \quad P = \sum_{k=1} \chi_{(k)} E^k \quad (13)$$

Можно считать, что в этих формулах все координатные (тензорные) индексы временно опущены. Верхний индекс обретает свой изначальный смысл показателя степени, равный ему нижний при коэффициентах (в скобках) одновременно характеризует частоту ($k\omega$) временного сомножителя и, в векторном случае – ранг тензоров ГП (НВ), который на 1 больше, чем k . (Прежние γ и χ теперь следовало бы обозначать $\gamma_{(1)}$ и $\chi_{(1)}$).

Второе уравнение (13) является следствием первого, поскольку (7) остаётся справедливым и в нелинейном случае. Если (13) подставить в (7) появляется алгебраическое уравнение для F , которое Херст и Манн решали (ограничиваясь третьей степенью F) с помощью некоторой приближённой процедуры после отделения линейной части [13], получив выражения для χ_2 и χ_3 . Более естественно действовать также, как в линейном случае, образуя, из (7) и (13) тождество относительно E (или F), подобное (8), но нелинейное. Приравнявая в нём коэффициенты при одинаковых степенях E , сразу получаем связь НВ с ГП:

$$\sum_{k=1} \chi_{(k)} E^k = \sum_{k=1} \gamma_{(k)} (E + \mathbf{L} \sum_{q=1} \chi_{(q)} E^q)^k; \quad \sum_{k=1} \gamma_{(k)} F^k = \sum_{k=1} \chi_{(k)} (F - \mathbf{L} \sum_{q=1} \gamma_{(q)} F^q)^k \quad (14)$$

В первом порядке воспроизводим линейное уравнение (9)

$$\chi = \gamma + \gamma L\chi; \chi = (1 - \gamma L)^{-1} \gamma; \chi = \gamma c; 1 + L\chi = c. \quad (15)$$

С его учётом нелинейные уравнения приобретают вид

$$\sum_{k=2} L\chi_{(k)} E^k + L\chi E = \sum_{k=2} L\gamma_{(k)} E^k (1 + \sum_{q=1} L\chi_{(q+1)} E^q + L\chi)^k + L\gamma E + L\gamma \cdot L\chi E + L\gamma \sum_{k=2} L\chi_{(k)} E^k \quad (16)$$

Параметры γ и χ благодаря (15) исключаются не только в линейном члене, но и во всех высших порядках после введения фактора локального поля $c(k)$.

$$\sum_{k=2} \chi_{(k)} E^k = \sum_{k=2} c(k) \gamma_{(k)} (c(1)E + L \sum_{q=2} \chi_{(q)} E^q)^k; c(k) \equiv c(k\omega). \quad (17)$$

Первый нелинейный случай, отвечающий $k=2$, ведёт к индуцированному дипольному моменту удвоенной частоты. В общем случае первый член справа в (17) описывает то же действие, которое производит в $k^{\text{ом}}$ порядке внешнее поле частоты ω на свободную молекулу: внутренние процессы в ней добавляют $(k-1)\omega$ к его частоте. Однако в кристалле этим оно не исчерпывается. Другие молекулы, подверженные эффектам всех низших порядков, порождают поля частот $2\omega, 3\omega, \dots, (k-1)\omega$, которые бороздят кристалл и вместе с внешним полем воздействуют на данную молекулу. Этот механизм влияния нелинейно-индуцированных полей, содержащийся в соотношении (17), препятствует прямому расчёту т.н. каскадных членов НВ.

Выделение эффектов $k^{\text{оро}}$ порядка в уравнении (17), которое назовём нелинейным уравнением Лоренца, даёт

$$\chi_{(k)} E^k = c(k) \sum_{p=2}^k \gamma_{(p)} (c(1)E + \sum_{q=2}^{k-p+1} L\chi_{(q)} E^q)^p; B(k) = c(k)L. \quad (18)$$

Зависимость фактора локального поля $c(k)$ от частоты (от k), исчезающая в статическом случае, является дополнительной причиной дисперсии НВ, кроме дисперсии ГП. Фактически специфика решения (18) заключена не в самом $c(k)$, а в величине $B(k)$, которую будем называть связующим фактором (тензором). Решения (18) легко получать последовательно одно за другим до любого необходимого порядка:

$$\begin{aligned} \chi_{(2)} &= c(2)\gamma_{(2)}c^2(1); \chi_{(3)} = c(3)(\gamma_{(3)} + 2\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)})c^3(1); \\ \chi_{(4)} &= c(4)(\gamma_{(4)} + \gamma_{(2)}(B(2)\gamma_{(2)})^2 + 2\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(3)} + 4\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)} + 3\gamma_{(3)}B(2)\gamma_{(2)})c^4(1); \\ \chi_{(5)} &= c(5)(\gamma_{(5)} + 2\gamma_{(2)}B(4)\gamma_{(4)} + 4\gamma_{(4)}B(2)\gamma_{(2)} + 3\gamma_{(3)}B(3)\gamma_{(3)} + 4\gamma_{(2)}B(4)\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(3)} + \\ &6\gamma_{(2)}B(4)\gamma_{(3)}B(2)\gamma_{(2)} + 3\gamma_{(3)}B(2)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)} + 2\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(3)}B(2)\gamma_{(2)} + 6\gamma_{(3)}B(3)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)} + \\ &4\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)} + 8\gamma_{(2)}B(4)\gamma_{(2)}B(3)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)} + 2\gamma_{(2)}B(4)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)}B(2)\gamma_{(2)})c^5(1)... \end{aligned} \quad (19)$$

Такое расположение сомножителей B оказывается естественным в пространственном случае, где оно определяется однозначно. В статической ситуации существенны только ранги ГП в каждом члене, которыми он фиксируется, а степень B меньше на 1 числа сомножителей γ . При учёте частотной зависимости отдельные члены отвечают упомянутой картине возникновения нелинейных эффектов. Например, пятая гармоника появляется в результате смешивания удвоенной частоты с исходной, порождающего утроенную частоту, и дальнейшего смешивания утроенной частоты с двумя исходными. Этот процесс описывается членом, который при подробном обозначении ГП выглядит так: $\gamma_{(3)}(-5\omega; 3\omega, \omega, \omega)B(3)\gamma_{(2)}(-3\omega; 2\omega, \omega)B(2)\gamma_{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$. Смешивание 2ω с 3ω также даёт 5ω , но описывается произведением $\gamma_{(2)}(-5\omega; 3\omega, 2\omega)B(3)\gamma_{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)B(2)\gamma_{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ с γ тех же рангов. Оба члена присутствуют в (19), произведение величин B в них тоже одинаково, однако частотные зависимости $\gamma_{(3)}$ и $\gamma_{(2)}$ различны, что выясняется при использовании их полных обозначений. Прежде, чем вдаваться дальше в эти проблемы, завершим рассмотрение одномерного случая, учитывая необходимость полного обозначения каждой из γ , следующую из сказанного.

Рассмотренные примеры наталкивают на общую форму решения: $L\chi_{(k)} = \xi_k (c(1))^k$ с новыми неизвестными ξ_k в качестве НВ. Продемонстрируем самовоспроизводимость этого предположения. Биномиальная и полиномиальная теоремы ведут последовательно к таким формам соотношения (18):

$$\chi_{(k)} E^k = c(k) \sum_{p=2}^k \gamma_{(p)} \sum_{t=0}^p \binom{p}{t} (c(1)E)^t \left(\sum_{q=2}^{k-p+1} L\chi_{(q)} E^q \right)^{p-t}; \quad L\chi_{(k)} = \xi_k (c(1))^k; \quad (20)$$

$$\chi_{(k)} E^k = c(k) \sum_{p=2}^k \gamma_{(p)} \sum_{t=0}^p \binom{p}{t} (c(1)E)^t \left(\sum_{u_{\{k-t|p-t\}}} \frac{(p-t)! (L\chi_{(2)})^{u_2} (L\chi_{(3)})^{u_3} \dots (L\chi_{(k-p+1)})^{u_{k-p+1}}}{u_2! u_3! \dots u_{k-p+1}!} \right) E^{k-t}$$

Чтобы получить справа ту же $k^{\text{ю}}$ степень E , что и слева, и одновременно такую же степень $c(1)$ при ξ_k , последнее суммирование должно проходить по таким значениям показателей степеней $u_2, u_3, \dots, u_{k-p+1}$ величин $L\chi_{(j)}$, которые удовлетворяют двум условиям $2u_2 + 3u_3 + \dots + (k-p+1)u_{k-p+1} = k-t$ и $u_2 + u_3 + \dots + u_{k-p+1} = p-t$. Для этого нужно не более, чем $k-p+1$ ненулевых целых u_j . Первое условие обеспечивает появление множителя E^{k-t} в каждом члене суммы. Второе вытекает из полиномиальной теоремы. Разбиение целого $p-t$ на $k-p$ частей u_i с соблюдением постоянства и второй суммы обозначено, как $u_{\{k-t|p-t\}}$. В (20) оно указывает, что сумма берётся по разбиениям, где первое условие $\sum_i u_i = k-t$ на u_i имеет значение $k-t$, а второе $\sum_i u_i = p-t$ – значение $p-t$.

Наименьшая степень E в третьей сумме появляется, когда все $u_i = 0$, кроме $u_2 = p-t$. Это не противоречит второму условию, если $2u_2 = k-t$, откуда следует что минимальное значение t не может быть меньше $2p-k$, что уточняет нижний предел второй суммы по сравнению с биномиальной теоремой. Учитывая это, первое условие для u_i и $L\chi_{(k)} = \xi_k (c(1))^k$, замечаем, что множитель $c(1)$ и E^k сокращаются, что даёт рекуррентную формулу для ξ_k .

$$\xi_k = B(k) \sum_{p=2}^k \gamma_{(p)} \sum_{t=(0, 2p-k)}^p \binom{p}{t} \left(\sum_{u_{\{k-t|p-t\}}} \frac{(p-t)! \xi_2^{u_2} \xi_3^{u_3} \dots \xi_{k-p+1}^{u_{k-p+1}}}{u_2! u_3! \dots u_{k-p+1}!} \right); \quad \xi_k = B(k) (\gamma_{(k)} + \sum_{p=1}^{k-2} \gamma_{(k-p)} \sum_{t=1}^{(k-p)} \binom{k-p}{t} X_{p+t}^{(t)}), \quad (21)$$

где $X_{p+t}^{(t)}$ обозначает сумму произведений степеней величин ξ_k , отличающуюся от циклового индикатора [26] отсутствием $2^{u_2} 3^{u_3} \dots$ в знаменателе и названную [25] «степенным индикатором»:

$$X_{p+t}^{(t)} = \sum_{u_{\{p+t|t\}}} \frac{t! \xi_2^{u_2} \xi_3^{u_3} \dots \xi_{p+1}^{u_{p+1}}}{u_2! u_3! \dots u_{p+1}!} \quad (22)$$

Величины $X_{p+t}^{(t)}$ подчиняются рекуррентной формуле и правилам свёртки, доказанным в [25].

$$X_j^{(t)} = \sum_{j=2(t-1)}^{p-2} \xi_{p-j} X_j^{(t-1)}, \quad X_j^{(m+n)} = \sum_{p=2m}^{j-2n} X_{j-p}^{(n)} X_p^{(m)}, \quad \sum_{j=2m}^{k-2n} j X_j^{(m)} X_{k-j}^{(n)} = mk X_k^{(m+n)} / (m+n),$$

$$\sum_{n=v}^N ((q-n)n)^{-1} \sum_{j=2(q-n)}^{k-2n} \binom{j}{q-n-\mu} \binom{k-j}{n-v} X_j^{(q-n)} X_{k-j}^{(n)} = \frac{\mu+v}{q\mu v} \binom{k}{N-v} X_k^{(q)}, \quad \sum_{u_{\{p+t|t\}}} \frac{t!}{u_2! u_3! \dots u_{p+1}!} = \binom{p-1}{t-1} \quad (23)$$

$$\sum_{n=v}^{m+n-\mu} (mn)^{-1} \sum_{j=2m}^{k-2n} \binom{j}{m-\mu} \binom{k-j}{n-v} \binom{j-m-1}{m-1} \binom{k-j-n-1}{n-1} = \frac{\mu+v}{(m+n)\mu v} \binom{k}{m+n-\mu-v} \binom{k-m-n-1}{m+n-1}$$

Свёртка с двойным суммированием родственна тождеству последней строки, также доказанному в [25]. Сумма полиномиальных коэффициентов в (22) и (23) отличается от их суммы $(p+1)^t$ в разложении полинома в силу разных областей суммирования: первое условие, наложенное на u_i в (23), отсутствует в полиномиальной теореме.

После того, как система величин ξ_k построена, НВ получают простые выражения через $\xi_{(k)}$ – промежуточные НВ (с индексом в скобках), отличающиеся множителем $B(k)$, где

$$\chi_{(k)} = c(k) \xi_{(k)} c^k(1), \quad \xi_k = B(k) \xi_{(k)}. \quad (24)$$

Сами «промежуточные» НВ $\xi_{(k)}$ строятся только из ГП, разделённых связующими тензорами $V(k)$. Таким путём из (21) воспроизводим результаты прямого расчёта (19).

$$\begin{aligned}
 \xi_{(2)} &= \gamma_{(2)}; \quad \xi_{(3)} = \gamma_{(3)} + 2\gamma_{(2)}\xi_2 = \gamma_{(3)} + 2\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}, \\
 \xi_{(4)} &= \gamma_{(4)} + 3\gamma_{(3)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 2\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(3)} + 4\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(2)} + \gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}, \\
 \xi_{(5)} &= \gamma_{(5)} + 4\gamma_{(4)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 3\gamma_{(3)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(3)} + 2\gamma_{(2)}\mathbf{B}(4)\gamma_{(4)} + 4\gamma_{(2)}\mathbf{B}(4)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(3)} + 6\gamma_{(3)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + \\
 &\quad 6\gamma_{(2)}\mathbf{B}(4)\gamma_{(3)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 2\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(3)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 3\gamma_{(3)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 8\gamma_{(2)}\mathbf{B}(4)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + \\
 &\quad 2\gamma_{(2)}\mathbf{B}(4)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} + 4\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(3)\gamma_{(2)}\mathbf{B}(2)\gamma_{(2)} \dots
 \end{aligned} \tag{25}$$

Существует заметное различие между статическим случаем, когда связывающий параметр (тензор) \mathbf{B} постоянен, и рассматриваемой ситуацией, когда он зависит от частоты, хотя на первый взгляд оно не кажется таким уж значительным. В статическом случае, вместо «промежуточных» НВ $\xi_{(k)}$ и ГП $\gamma_{(k)}$ удобно применять «модифицированные» НВ $\underline{\chi}_k = \xi_k c^k$ и «модифицированные» ГП $\underline{\gamma}_k = \gamma_{(k)} c^k$. Подстановка этих величин в (21, 22) с учётом обоих ограничений на целые u_i , благодаря *постоянству* параметра локального поля c , ведёт к его (или \mathbf{B} , что то же) полному исключению из уравнений (21), приобретающих вид:

$$\underline{\chi}_k = \underline{\gamma}_{(k)} + \sum_{p=1}^{k-2} \underline{\gamma}_{(k-p)} \sum_{t=1}^{(k-p,p)} \binom{k-p}{t} \underline{\chi}_{\frac{t}{p+t}} \tag{26}$$

Подчёркнутый степенной индикатор $\underline{\chi}$ строится из величин $\underline{\gamma}_k$. В отличие от аналогичного соотношения (21) для ξ_k , вследствие исключения c , решение данного рекуррентного уравнения можно найти в *явном виде*

$$\underline{\chi}_k = \sum_{t=1}^{k-1} \binom{k+t-1}{t-1} \underline{\gamma}_{\frac{t}{k+t-1}} \tag{27}$$

Здесь $\underline{\gamma}$ – степенной индикатор для величин $\underline{\gamma}_k$. Однако техника [25], которая привела к данному решению, в случае (21) неприменима, и необходим другой подход.

III. 3. Интерпретация формул в терминах графов корневых деревьев

Интерпретация формул для НВ становится более прозрачной при использовании терминологии теории графов корневых деревьев [26], как показано в [23]. Применение графов всё чаще встречается и в других нелинейных задачах мат.физики, в частности, в теории возмущений (см. например, работу [28] и ссылки в ней).

Величине ξ_k сопоставляем «лес» из корневых деревьев, характеризуемых целым числом k . Он состоит из $k-1$ -ой «рощи». Корневое дерево образовано из ветвей и разветвлений. На диаграмме каждое разветвление представлено треугольником вершиной вниз, из которой исходит одна ветвь. Остальные идут вверх от основания треугольника (их число указываем внутри треугольника). Ветвей имеется два вида: ростки и «толстые ветви». Каждая толстая ветвь соединяет два разветвления. Росток одним концом уходит «в небо». Каждое дерево имеет единственный росток, принадлежащий низшему разветвлению и уходящий от вершины треугольника вниз, «в землю» – корень. Толщина корня равна k – общему числу ростков каждого дерева, которое одинаково для всех деревьев леса. Толщина ростка принимается 1 и не указывается на диаграмме; толщина толстой ветви t равна общему количеству ростков, которые несёт эта ветвь, включая и те ростки, которые несут все выросшие из неё ветви.

Каждая роща характеризуется своим номером $n=1,2,\dots,k-1$. Этот номер n определяет количество разветвлений на любом дереве, входящем в данную рощу. По условию не существует разветвлений с числом ветвей, меньшим 2, т.е в каждой точке ветвления зарождается хотя бы одна новая ветвь. Среди этих ветвей могут быть и ростки. Следовательно, числа ветвления пробегают значения $2,3,\dots,m$, где m – максимальное число ветвления в n -ой роще.

Каждое дерево n -ой рощи задаётся набором n чисел n_2, n_3, \dots , указывающих, сколько на дереве двойных, тройных, ..., m -кратных точек ветвления, и *расположением* этих точек. Т.о. общее число разветвлений со всеми возможными типами разветвления определяется числом n , т.е. $n_2+n_3+\dots+n_m=n$. Как бы ни были они расположены, n этих точек соединяют точно $N=n-1$ «толстых» ветвей, которые выходят и заканчиваются на разветвлениях, поскольку последние соединяются только одной ветвью по определению дерева. Поэтому полное число всех ветвей f , толстых и ростков, фиксируется числами n и k : $f=k+n-1=2n_2+3n_3+\dots$, что налагает второе условие на числа точек ветвления на каждом дереве n -ой рощи. Значит, числа n_2, n_3, \dots реализуют разбиение f , полного числа ветвей дерева, на n частей (по числу разветвлений n), а именно, из n_2

точек выходят 2 ветви, из n_3 выходит 3, ..., из n_m точек – m ветвей.. Таким образом, числа ветвей дерева удовлетворяют тем же условиям, что индексы суммирования в формулах (21, 22),

$$n_2 + n_3 + \dots + n_m = n, \quad 2n_2 + 3n_3 + \dots + mn_m = f(=k+n-1) \quad (28)$$

откуда и проистекает возможность их «ботанической» интерпретации.

Максимальное число ветвления m в n -ой роще определяется из того, что, если на некотором дереве есть хотя бы одна точка с таким числом, то остальные $n-1$ разветвлений при фиксированном f должны иметь минимальное, т.е. равное 2, число исходящих ветвей: $m+2(n-1)=k+n-1$. Отсюда $m=k-n+1$. Так как по определению $m \geq 2$, то $k-1 \geq n$, что объясняет, почему в лесу имеется только $k-1$ роща.

Также легко находится число самых высоких, «мачтовых» деревьев в роще. Это – те деревья, в которых все точки ветвления расположены на одной вертикали – «стволе» дерева. В этом случае в каждом разветвлении зарождается только одна толстая ветвь, остальное уходит в ростки. Такие деревья будут отличаться друг от друга только порядком («высотой») различных разветвлений. Их число совпадает с количеством композиций числа $k+n-1$ из n его возможных частей, не меньших 2.

Напомним, в композиции, в отличие от разбиения, учитывается *порядок* частей. Число композиций (различимых способов составления) числа k из n частей, когда размер каждой части не меньше p , обозначаемое $[k|n]_p$, устанавливается индукцией по n и оказывается равным $(k-pn+n-1|n-1)$, так $[k+n-1|n]_2=(k-2|n-1)$. Здесь использовано «сплющенное» обозначение (...|...) биномиального коэффициента (для типографского удобства), который у нас часто попадает в сплошной текст.

Поскольку в мачтовых деревьях каждое разветвление даёт начало только одной толстой ветви, оно порождает ростков на 1 меньше её максимальной «порождающей способности». Это не относится к последнему разветвлению, которое порождает только ростки. Значит, этажей в мачтовых деревьях будет n .

Однако в n -ой роще, кроме самых высоких n -этажных мачтовых деревьев, есть поросль меньших этажностей, вплоть до второй. Одноэтажным может быть только пенёк, когда все ветви есть ростки. Пень и составляет первую рощу и в других в таком виде уже не встречается. Поросль образуется за счёт пересадки любого разветвления мачтового дерева на место одного из ростков; при этом освобождается аналогичное место вверх. Однако пересадка «в землю» увеличила бы общее число ростков на 1 в противоречии с определением леса. Поэтому в данном построении и используются только *корневые* деревья.

Однозначное соответствие корневых деревьев на диаграмме отдельным членам выражений для $\xi_{(k)}$ в формуле (25) продемонстрировано на Фиг. 1. Более того, эти диаграммы определяют не только порядок, ранг и последовательность связующих тензоров, но также и аргументы $B(k)$ и γ (при полном обозначении последних), а именно толщины ветвей, идущих вверх, дают коэффициенты при ω в аргументах γ после «;», а толщина ветви, идущей вниз, – отрицательный коэффициент при ω до «;». Важно, что структура диаграмм *определяет* и *коэффициент* при соответствующем члене (25). Занумеровав линии, идущие вверх от каждого треугольника, подсчитаем, сколько различных нетождественных комбинаций номеров, (т.е. отличимых копий каждого дерева) имеется. Например, в 6 дереве при $k=5$ на первом этаже толстая ветвь может быть на 1 и 2 месте, при этом на втором этаже толстая ветвь может занимать также и первое место, что ведёт к 6 различным комбинациям. В (25) коэффициент при шестом члене действительно 6. В то же время в 9 дереве росток на первом этаже может занимать не только 2, но и 1 и 3 места, что ведёт в (25) к коэффициенту 3, а последнее дерево при $k=4$ не имеет различных перестановок номеров линий, что даёт единичный коэффициент в (25).

Таким образом, получаем рецепт, подобный таковым в любой диаграммной технике: вместо всех вычислений, приводящих к соотношениям типа (25), можно построить все допустимые (28) деревья, а по ним написать соответствующую формулу.

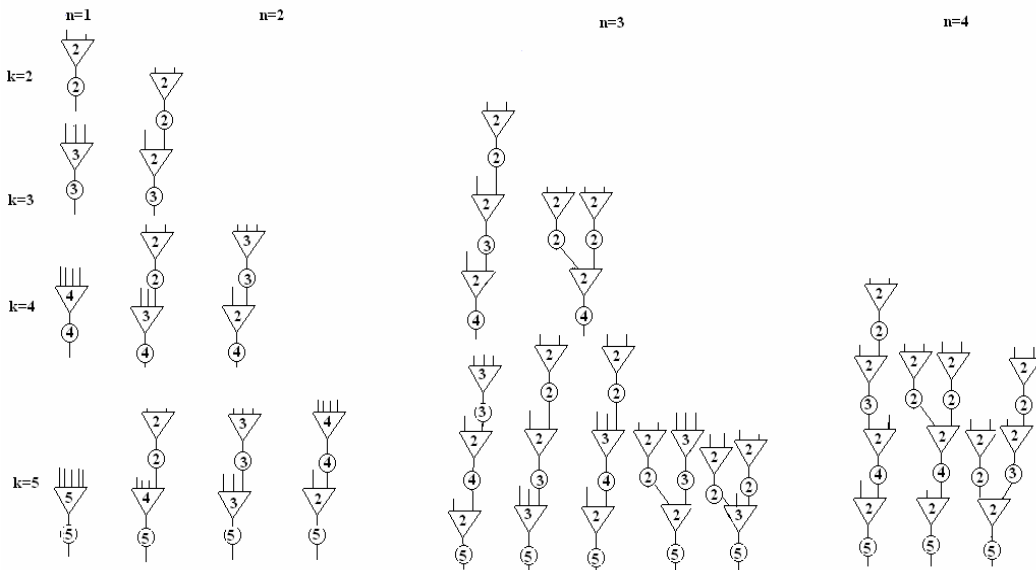
Теперь посмотрим, как выглядят эти правила в векторном случае, и покажем, что порядок связывающих тензоров $B(k)$ в любом члене, позиции свободных тензорных индексов и т.п. в формуле для НВ определяются графом вполне однозначно. Ниже для него будет установлен перечень сопоставлений.

II. 4. Нелинейный отклик (пространственный случай)

Все уравнения могут быть переписаны для общего нелинейного векторного случая, начиная с уравнения Лоренца (7) для действующего поля. Как ГП $\gamma_{(k)}$, так и НВ $\chi_{(k)}$ становятся контравариантными симметричными в последних k индексах, поскольку они появляются в свёртках с прямой k степенью соответственно вектора действующего \mathbf{F} или внешнего \mathbf{E} поля; ещё один контравариантный (первый) свободный индекс отвечает вектору поляризации \mathbf{P} . Наряду с полным обозначением ГП и НВ мы сохраним использованное краткое, где нижний индекс в скобках теперь указывает число контравариантных индексов, в которых тензор симметричен.

$$P^i = \gamma^{i;pq\dots t} F_p F_q \dots F_t = \chi^{i;pq\dots t} E_p E_q \dots E_t; \quad \mathbf{P} = \gamma^{(k)} \mathbf{F}^k = \chi^{(k)} \mathbf{E}^k. \quad (29)$$

Как и в одномерном случае для установления связи НВ с ГП нужно приравнять коэффициенты при одинаковых степенях поля в пространственном аналоге соотношения (7), но теперь это будут мономы $E_x^l E_y^m E_z^p$. Произведение $\gamma^{j;(k)} \mathbf{E}^k$, как и \mathbf{E}^k состоит 3^k членов, но $\gamma^{j;(k)}$ с учётом симметрии γ в k индексах содержит только $(k+2|2)=(k+2)(k+1)/2$ независимых компонент. Каждый моном появляется $k!/(l!m!p!)$ раз, где $l+m+p=k$.



Фиг. 1. Роци корневых деревьев, отвечающие первым пяти НВ.

Произведение $\gamma^{j;(k)} \mathbf{E}^k$, как и \mathbf{E}^k состоит 3^k членов, но $\gamma^{j;(k)}$ с учётом симметрии γ в k индексах содержит только $(k+2|2)=(k+2)(k+1)/2$ независимых компонент. Каждый моном появляется $k!/(l!m!p!)$ раз, где $l+m+p=k$.

$$\gamma^{j;(k)} \mathbf{E}^k = \sum_{l+m+p=k} \frac{k!}{l!m!p!} \gamma^{j;l,m,p} E_x^l E_y^m E_z^p, \quad \gamma^{j;l,m,p} \equiv \gamma^{j;uv\dots w}, \quad \sum_{l+m+p=k} \frac{k!}{l!m!p!} = 3^k, \quad (30)$$

а коэффициенты $\gamma^{j;l,m,p}$ – независимые компоненты ГП, определяемые тремя (а не k) индексами, но с суммой k . Первый из них – число x -ов среди γ -индексов u, v, \dots, w , второй – число y -ов, третий – число z -ов. Тройка $[l,m,p]$ является «расшифровкой» нумерации тензорных компонент γ , наподобие иных методов сокращённого описания многочисленных элементов ГП, вроде способа Фогта для первой ГП [11, стр.8]. Отделённый верхний индекс остаётся обычным контравариантным дипольным индексом. Если набор из $(k+2)(k+1)/2$ возможных произведений $E_x^l E_y^m E_z^p$ рассматривать как $(k+2)(k+1)/2$ -вектор, а $\gamma^{j;l,m,p}$ – как нумерованный (j) вектор с такими же индексами, соотношение (30) можно интерпретировать, как их скалярное произведение.

После этих замечаний произведение тензорных свёрток (30) представимо в виде такой же свёртки. Приравнявая коэффициенты при одинаковых мономах в $a_{\mu\nu}^{(i)} \mathbf{E}^i = b_{\mu}^{(j)} \mathbf{E}^j c_{\nu}^{(k)} \mathbf{E}^k$, получим

$$\frac{i!}{l!m!n!} a_{\mu\nu}^{[l,m,n]} = \sum_{p+q+r=j} \frac{j!k!}{p!q!r!s!t!u!} b_{\mu}^{[p,q,r]} c_{\nu}^{[s,t,u]}; \quad l+m+n=i, \quad l=p+s, \quad m=q+t, \quad n=r+u \quad (31)$$

Здесь μ, ν – некоторые дополнительные координатные индексы (вроде j , встретившегося выше). Ранги i, j и k тензоров a, b , и c фиксированы и удовлетворяют условию $i=j+k$. Поэтому неотрицательные целые p, q , и r , а также s, t , и u подчинены условиям: $p+q+r=j, s+t+u=k$; суммирование происходит по всем разбиениям целого j на 3 неотрицательных слагаемых. Выбор p, q , и r фиксирует все остальные целые однозначно. Дополнительные индексы, такие, как μ, ν не влияют на результат.

Формула (31) обобщается на любое число перемножаемых свёрток. Будем использовать сокращённое обозначение полиномиального коэффициента, «одноэтажное», как и в случае биномиального аналога: $(m||n) = m! / (k_1! k_2! \dots k_n!)$, где n указывает только число факториалов в знаменателе (в этих обозначениях, например, $(m||n) = (m||2)$). Теперь обобщение (31) на n свёрток выглядит так (при отсутствии дополнительных индексов):

$$(k||n)a^{[l,m,p]} = \sum_{(\dots)} (l||n)(m||n)(p||n)b^{[e,g,h]}c^{[q,r,t]} \dots d^{[v,w,y]}, \quad (32)$$

$$\begin{array}{cccc} \left(\begin{array}{cccc} e & q & \dots & v \\ g & r & \dots & w \\ h & t & \dots & y \end{array} \right) & \begin{array}{c} l \\ m \\ p \end{array} \\ \hline i & j & \dots & u & k \end{array}$$

Формула (30) выражает все независимые компоненты тензора, возникающего в свёртке с полем, которая равна произведению n свёрток тензоров b, c, \dots, d со степенями компонент того же поля, через независимые компоненты данных тензоров. Фиксированные ранги тензоров k, i, j, \dots, u определяют суммы целых троек в квадратных скобках, что иллюстрируется нижней строкой поясняющей суммирование таблицы (32). Аналогично суммы целых в трёх строках таблицы показаны вне матрицы и также фиксированы. Однако целые внутри таблицы этими условиями определяются неоднозначно, и суммирование в (32) проводится по всем возможным целым неотрицательным решениям: e, g, \dots, y . Эта Диофантова проблема эквивалентна нахождению всех возможных способов полного заполнения n ящиков ёмкостей i, j, \dots, u с фиксированной полной ёмкостью k шарами трёх разных цветов в количестве l, m and n соответственно. Полное число шаров также равно k , так что пустых мест в ящиках не остаётся.

Таким образом, при переходе к пространственному случаю, повсюду, где в одномерном случае встречалось произведение скаляров b_i, c_j, \dots, d_u , появляется операция (31) над произведением тензоров, которую можно назвать симметричным произведением и кратко обозначать точкой: $a^{(i+j+\dots+u)} = b^{(i)} \cdot c^{(j)} \cdot \dots \cdot d^{(u)}$. Она коммутативна, как и произведение скаляров, которое она заменяет в формулах одномерного случая (21, 25).

Все операции над индексами, не участвующими в свёртках, при этом не изменяются. Обобщение формул (25) сведётся к использованию тензорных обозначений (жирного шрифта) и расстановке точек, симметричных тензорных произведений, причём, если некоторый тензор большего ранга умножается на несколько тензоров меньшего, число точек отвечает количеству этих тензоров, и точки действуют, как в (32), т.е. «через голову» предыдущих сомножителей.

$$\xi^{(3)} = \gamma^{(3)} + 2\gamma^{(2)} \cdot \mathbf{B}(2)\gamma^{(2)}, \quad (33)$$

$$\xi^{(4)} = \gamma^{(4)} + 3\gamma^{(3)} \cdot \mathbf{B}(2)\gamma^{(2)} + 2\gamma^{(2)} \cdot \mathbf{B}(3)\gamma^{(3)} + 4\gamma^{(2)} \cdot \mathbf{B}(2)\gamma^{(2)} \cdot \mathbf{B}(3)\gamma^{(2)} + \gamma^{(2)} \cdot \mathbf{B}(2)\gamma^{(2)} \mathbf{B}(2)\gamma^{(2)} \dots$$

Например, в последнем члене $\xi^{(4)}$ второй полевой контравариантный индекс первой $\gamma^{(2)}$ достигает второго $\mathbf{B}(2)$ и сворачивается с его первым индексом, тогда как в четвёртом слагаемом с $\mathbf{B}(3)$ сворачивается индекс второй $\gamma^{(2)}$, а в первой $\gamma^{(2)}$ один контравариантный индекс остаётся свободным.

II. 5. Общая связь между НВ и ГП

Записанные формулы типа (33) по существу являются промежуточными: их необходимо переписать для НВ с указанием всех необходимых индексов. Правила (32) симметричны в индексах. Тогда после возвращения к исходным величинам, если явно не выделять независимые компоненты, все $\xi^{(k)}$ -элементы будут представлены, как симметричные произведения исходных тензоров, которые были свёрнуты со степенями поля. Поэтому тот же результат может быть получен прямой симметризацией исходного произведения тензоров по всем индексам:

$$a^{\alpha \dots \zeta} = \hat{S}_{\alpha \dots \zeta} (b^{\alpha \dots \beta} c^{\gamma \dots \delta} \dots d^{\zeta \dots \zeta}). \quad (34)$$

В результате НВ приобретает вид

$$\chi^{i;\alpha\dots\zeta} = c_j^i(k) \xi^{j;\sigma\dots\rho} c_\sigma^\alpha(1) \dots c_\rho^\zeta(1); \mathbf{B}_{ij}(k) = c_i^m(k) L_{mj} = [(\mathbf{L}^{-1} - \gamma(k\omega))^{-1}]_{ij}. \quad (35)$$

Число и смысл контравариантных индексов $\xi^{(k)}$ – тот же, что и индексов $\chi^{(k)}$ в (29); аргументы $c(1)$ и $\mathbf{B}(k)$ – это целые коэффициенты при частоте; суммирование по немым индексам подразумеваются, как и ранее.

Например, в полных обозначениях $\xi^{(3)}$ из (33) может быть представлена явно после вычисления всех 3×2 матриц из (32) и дальнейшего суммирования, которое легко проделать в этом простом случае.

$$\begin{aligned} \xi^{i;xxx} &= \gamma^{i;xxx} + 2\gamma^{i;xm} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;xx}, \quad \xi^{i;xy} = \gamma^{i;xy} + 2(2\gamma^{i;xm} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;xy} + \gamma^{i;ym} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;xx}) / 3, \\ \xi^{i;xyz} &= \gamma^{i;xyz} + 2(\gamma^{i;xm} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;yz} + \gamma^{i;ym} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;xz} + \gamma^{i;zm} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;xy}) / 3 \end{aligned} \quad (36)$$

После учёта остальных компонент возникает три формулы первого типа, 6 – второго, в дополнение к последней, десятой, а всего 30 формул для трёх значений дипольного индекса, как и требуется для $\xi^{(3)}$. После возвращения к стандартным тензорным обозначениям для всех 81 компонент нетрудно заметить, что численные коэффициенты в (36) – результат симметризации по полевым индексам, что позволяет записать совокупность соотношений (36) в тензорном виде при использовании операции симметризации, представив окончательный результат $\chi^{(3)}$, как

$$\xi^{i;\lambda\mu\nu} = \gamma^{i;\lambda\mu\nu} + 2\hat{S}_{\lambda\mu\nu} \gamma^{i;\lambda m} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;\mu\nu} \quad (37)$$

$$\chi^{i;\alpha\beta\zeta}(3) = c_j^i(3) (\gamma^{j;\sigma\rho\tau} c_\sigma^\alpha(1) c_\rho^\beta(1) c_\tau^\zeta(1) + 2\hat{S}_{\sigma\rho\tau} \gamma^{j;\sigma m} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;\rho\tau} c_\sigma^\alpha(1) c_\rho^\beta(1) c_\tau^\zeta(1)) \quad (38)$$

Поскольку ГП симметрична в полевых индексах, а симметризация – идемпотентная операция, когда действует на индексы (σ, ρ, τ), подлежащие в дальнейшем свёртке, возможно ввести «полномерный» тензор локального поля.

$$C_{\sigma\rho\tau}^{\alpha\beta\zeta} = \hat{S}_{\sigma\rho\tau} c_\sigma^\alpha(1) c_\rho^\beta(1) c_\tau^\zeta(1) \quad (39)$$

В данном случае C – смешанный тензор шестого ранга, третья симметризованная степень исходного тензора локального поля. НВ $\chi^{(3)}$ через него получает выражение

$$\chi^{i;\alpha\beta\zeta}(3) = c_j^i(3) (\gamma^{j;\sigma\rho\tau} + 2\gamma^{j;\sigma m} \mathbf{B}_{mn}(2) \gamma^{n;\rho\tau}) C_{\sigma\rho\tau}^{\alpha\beta\zeta}(1,1,1) \quad (40)$$

Аналогичные формулы имеют место и в общем случае. Почеркнём их существенные моменты.

$$\chi^{i;\alpha\beta\dots\zeta}(k) = c_j^i(k) \xi^{j;\sigma\dots\rho} C_{\sigma\rho\dots\tau}^{\alpha\beta\dots\zeta}(1,1,\dots,1), \quad C_{\sigma\rho\dots\tau}^{\alpha\beta\dots\zeta} = \hat{S}_{\sigma\rho\dots\tau} c_\sigma^\alpha(1) c_\rho^\beta(1) \dots c_\tau^\zeta(1). \quad (41)$$

В формуле (33) можно «опустить все точки», иначе говоря, игнорировать Диофантову проблему, которая возникает при суммировании (32), если нет нужды пользоваться независимыми компонентами тензоров на всех стадиях расчёта. Значит, метод построения $\xi^{(k)}$ может быть взят прямо из одномерного случая при замене скалярных операций соответствующими *стандартными* тензорными операциями.

Стоит, однако, заметить, что пространственная форма *общего* решения в статическом случае (27) представляется именно через *независимые* компоненты типа (32):

$$\chi_a^{[l,m,p]} = \sum_{n=1}^{k-1} \binom{k+n-1}{n-1} \Gamma_{k+n-1}^{(n)} / n, \quad l+m+p=k, \quad (42)$$

где χ – модифицированная НВ с опущенным (с помощью L_{ai}) дипольным индексом a , а в степенном индикаторе произведения модифицированных ГП вычисляются по (32), a – дипольный индекс первой из них, в остальных дипольные индексы свёрнуты с одним из контравариантных (полевых) индексов предшествующей ГП [25].

Симметризация по k полевым индексам тензора $\xi^{(k)}$ и одинаковым с ними индексам произведения тензоров локального поля – существенная часть построения формул для НВ, содержащих каскадные члены. Попытки [14] исправить выражение $\chi^{(3)}$ [13] симметризацией его по *частотам* внешнего поля (когда они неодинаковы), а не по полевым индексам, не могут достичь цели.

Графический метод корневых деревьев особенно адекватен именно в векторном случае. В тензорном аналоге (21) каждой $\gamma_{(j)}$ сопоставляется разветвление с j исходящими ветвями и ветвью прикрепления, каждой ветви – связующий тензор $\mathbf{B}(p\omega)$. Её толщина p – его аргументу и аргументу γ , отвечающей данному разветвлению, после «;» в её полном обозначении, когда

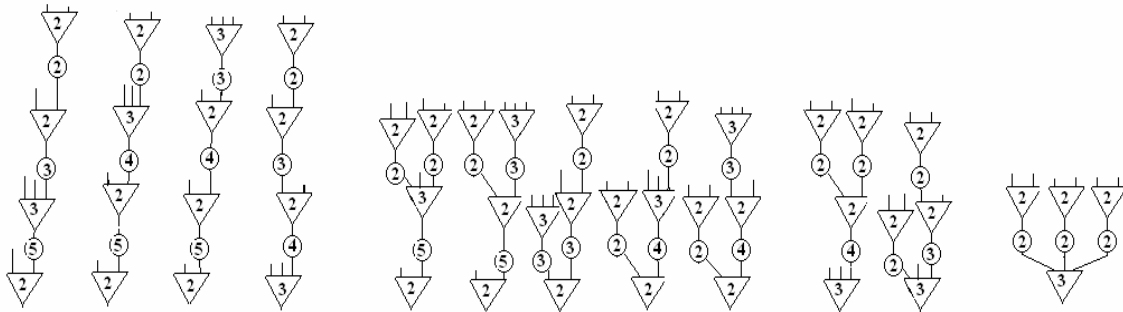
соответствующая ветвь идёт вверх. Когда ветвь идёт от вершины вниз, $-p\omega$ есть аргумент γ перед «;». Теперь каждая точка сочленения треугольника разветвления с ветвями отвечает *паре индексов*, общих для ГП и связующего тензора \mathbf{V} , по которым проводится свёртка. Число внутри треугольника есть число полевых индексов $\mu \dots \nu$ ГП $\gamma^{\mu \dots \nu}$. Эквивалентность всех точек сочленения следует в результате «исчезновения» их номеров после свёртки. Все точки на основании треугольника – индексы полевого типа, тогда как индекс вершины – дипольного.

Полное число ветвей на дереве $n+k-1$, но числа n и k определяют дерево неоднозначно. Построение деревьев начинается с поиска всех разбиений $f=n+k-1$ на n частей, не меньших 2. В первых, среди них могут быть выделены самые высокие матчевые деревья, отвечающие произведениям ГП; множители в естественной последовательности соединяются \mathbf{V} -тензорами. Полное число матчевых деревьев в «лесу» $(\xi^{(k)})$ очевидно -2^{k-2} , а в роце – число композиций: $[fn]_2=(f+n-1-2n|n-1)=(k-2|n-1)$. Эти числа согласуются, т.к. сумма матчевых деревьев по всем роцам от $n=1$ до $n=k-1$ есть 2^{k-2} . Остальные деревья получаются из матчевых последовательной «пересадкой» разветвлений сверху вниз и отбрасыванием возникающих повторений одинаковых деревьев. Этот процесс останавливается, когда все «двухэтажные» деревья построены. Затем находятся коэффициенты подсчётом неэквивалентных комбинаций ветвей и ростков, как было описано. Эффективный способ проверки – вычисление суммы всех коэффициентов, которая, очевидно, такова же, как в статическом случае [25]:

$$\sigma_k^{(n)} = (f | n-1)(k-2 | n-1) / n. \tag{43}$$

Несколько замечаний о доказательстве общего случая. Направленность ростков «в небо» соответствует свободным полевым индексам $\xi^{(k)}$, а их единичная толщина отвечает коэффициенту 1 при частоте падающего света в аргументе каждого последующего тензора локального поля. Толщина корня – аргумент $\xi^{(k)}$, отвечающий частоте генерируемой гармоники. Эти правила можно проследить на Фиг. 1 и 2 при сравнении с формулами (33). Они могут быть доказаны в общем случае [23]. При этом учитывается, что каждое произведение в степенном индикаторе содержит m множителей ξ_f , любой из которых состоит из роц с деревьями, несущими по 1 корню, а все вместе t множителей ξ_f несут t корней и $k+m-j$ ростков. Все эти деревья, присоединяясь к корню ξ_k через $\gamma_{(j)}$, имея свои корни в качестве своих низших толстых ветвей и занимая m гнёзд на верхнем основании треугольника, изображающего $\gamma_{(j)}$, из общего их числа j .

Таким образом, у $\gamma_{(j)}$ остаётся $j-m$ ростков. Ростки могут быть выделены среди j её ветвей $(j|m)$ способами, если все привитые деревья одинаковы, и в $m!$ раз больше, если все они различны, и всего $j!/(j-m)!(m_1)!(m_2)!\dots$ способами, $m=m_1+m_2+\dots$, если деревья состоят нескольких групп одинаковых экземпляров (ростки составляют отдельную группу). Этот множитель от каждой $\gamma_{(j)}$ войдёт в коэффициент согласно (21). Его можно рассматривать, как количество возможных неэквивалентных распределений «привоя», из m ветвей, среди которых m_1, m_2, \dots одинаковых, по m выделенным гнёздам на «подвое» $\gamma_{(j)}$. Одновременно каждая отдельная привитая ветвь вносит свой коэффициент в той роце, откуда она пришла, как и толщины, держащихся на ней ветвей, включая толщину её самой (пня).



Фиг. 2. Роца, отвечающая пространственному случаю (отличаемому отсутствием корней) с $k=6, n=4$. Коэффициенты при соответствующих деревьях, начиная с левого: 12, 12, 8, 12, 6, 4, 4, 6, 4, 3, 12 и 1. Их сумма $(9|3)(4|3)/4=84$.

При такой интерпретации коэффициенты при деревьях удобно толковать, как числа копий данного дерева, представленного только по одному экземпляру в каждой роце и не повторяю-

щегося больше ни в данной роше, ни в данном, ни в каком другом лесу. Поэтому каждое дерево, а значит, и каждая роша уникальна. Дальнейшие подробности см. в [23], где подтверждается, что в формулы (21, 22) ведут к графическим правилам построения НВ, использованным в приведенных частных случаях (Фиг. 1 и 2).

Подводя итог, скажем, что данный способ вычисления основных параметров, характеризующих нелинейные оптические и электрические свойства молекулярного или ионного кристалла – его НВ, требует в качестве исходных данных ГП всех молекул (ионов) его элементарной ячейки и тензор Лоренца кристаллической решётки. Этот способ заменяет громоздкие вычисления *графическим построением*, по которому строится *окончательная формула*. ГП могут быть вычислены методами квантовой механики молекул или рассматриваться, как параметры определяемые экспериментально для свободных молекул. Вычисление тензора Лоренца – вторая задача феноменологической теории, которая рассматривается в следующей главе.

III. Электростатические суммы в ионных и молекулярных кристаллах

Тензор Лоренца L_{ij} является одним из наиболее существенных параметров кристалла, целиком определяемым структурой его решётки Браве. Отличительной чертой L_{ij} , например, по сравнению с потенциалом Маделунга является его безразмерность. Другой особенностью тензора Лоренца является абсолютная сходимость определяющих его рядов, в то время как для потенциала она только условная. Тем не менее обе проблемы наиболее целесообразно рассматривать совместно, не только потому, что такой подход традиционен, но и потому что он позволяет определить обе величины согласовано.

Реально используются два метода вычисления электростатических сумм по кристаллической решётке: метод Эвальда [29] и метод представления явных формул, не содержащих подгоночных параметров, для сумм подобных рядов. Второй метод будем называть методом Борна-Маделунга, так как они использовали его в своих пионерских работах [30, 31].

III.1. О разных подходах к электростатике идеальных кристаллов

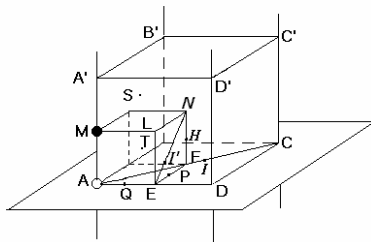
Конкуренция этих методов, начавшаяся в двадцатых годах прошлого века, демонстрирует пример плодотворности такого способа развития на примере широко известной устоявшейся области современной физики такой, как электростатика кристаллов. Кроме того, она даёт ряд иллюстраций «ослабленного правила Арнольда», характерного для нынешнего периода научных публикаций. Автору данной статьи приходилось оказываться «по разные стороны» действия этого правила: «с ненулевой долей вероятности опубликованный результат повторяет чей-то прежний», сформулированного А. В. Лузановым в данном выпуске [32].

Мы не будем подобно вдаваться в историю (список статей, относящихся к 6 традиционным кубическим решёткам имеется в [33]). Известный обзор более ранних работ принадлежит Шерману [34]. Ряд популярных изданий, например [35], создает впечатление, что доминирующим из двух является метод Эвальда, что видимо, обязано его доступному изложению в наиболее часто цитируемых монографиях по физике твёрдого тела [36], [37] (в последней дано наиболее ясное описание способа определения оптимальной константы, разделяющей в методе Эвальда суммирование в прямом и обратном пространствах). Тому же способствовало использование в квантовых расчётах оксидов [38, 39], фуллеридов [40] и др. в 90-х годах компьютерных программ, в которые включен метод Эвальда для любых решёток [41]. Обнародование программ, реализующих метод Эвальда для очередного кристалла, продолжается [42]. Интерес к совершенствованию математического аппарата этого метода также всё ещё существует [43-46].

Тем не менее компьютеры были применены впервые для вычисления маделунговских констант в рамках подхода Борна-Маделунга [47]. В то время как успех метода Эвальда в определённой степени зависит от удачного выбора упомянутого дополнительного параметра, метод Борна впервые обеспечил точность константы Маделунга для ряда кубических кристаллов с 15 верными знаками [48]. Однако некоторые авторы подвергали критике подход Борна-Маделунга, например, при вычислении постоянной Маделунга для CdI_2 [49], тогда как другие [50] подчёркивали его достоинства при вычислении градиента поля (в сочетании в методом

Эвьена [51]), несмотря на обнаруженную необходимость введения поправочного члена для некоторых решёток [52].

Подход Борна-Маделунга основан на формуле для потенциала системы равных по величине точечных зарядов с чередующимися знаками, эквидистантно расположенных на прямой. Потенциал выражается через модифицированную функцию Бесселя (функцию МакДональда) K_0 . При выводе используется интегральное представление K_0 [53, стр.141; 54, ф-ла 3.714.1]. Возможно, потому что в статьях первопроходцев [30, 31], где подобная формула появилась, не было явной ссылки на математический первоисточник, формула не раз перевыводилась [33,55], иногда без упоминаний её первых применений [33,56]. Более того, авторы [57] проследили, что эта функция появилась при вычислении решёточных сумм ещё в 19 столетии, до работы Маделунга [30], в публикациях Аппеля по классической механике.



Фиг. 3. Характерные точки кубической решётки.

Выбор качества домена в методе Эвьена упомянутой прямой из чередующихся точечных зарядов даёт эффективное сочетание этого метода с подходом Маделунга-Борна, позволяющее выразить потенциалы характерных точек (Фиг.3) любых кубических решёток, в том числе и фуллеридов [55] всего через три константы (содержащие K_0). По существу это – использование правила суперпозиции решёток Хунда [58], которое позволяет установить связи между параметрами простейших кубических решеток друг с другом [33]. Например, в [59] была представлена (без доказательства) связь между решётками CsCl, куприта и перовскита, которая сразу вытекает из упомянутого выражения через три константы, как и ряд других подобных суперпозиций. Подобными идеями руководствовался Сакамото [48] в своих прецизионных вычислениях рядов K_0 в формулах Борна для трёх решёток NaCl, CsCl и Cu_2O .

Пользуясь его данными для постоянных Маделунга α , определим константы $a=(\alpha(\text{CsCl})-\alpha(\text{Cu}_2\text{O}))/3= -2.74136517454080$, $b=(\alpha(\text{Cu}_2\text{O})-\alpha(\text{NaCl}))/3-\alpha(\text{CsCl})=0.21941443848361$, and $c=(\alpha(\text{NaCl})-\alpha(\text{CsCl}))/3= 0.4865892266046$, через которые выражаются аналогичные постоянные и безразмерные коэффициенты V при $1/R$ для потенциалов характерных точек (Фиг. 3) других кубических решёток, представленные в Табл.1 [19], подтверждающие следующие суперпозиции решёток:

$$\begin{aligned} \alpha(\text{ZnS}) &= 2\alpha(\text{NaCl}) + 4\alpha(\text{CsCl}), & \alpha(\text{CaF}_2) &= 4\alpha(\text{CsCl}) + \alpha(\text{NaCl}), & \alpha(\text{C}_{60}\text{A}_3, fcc) &= \alpha(\text{NaCl}) + 4\alpha(\text{CsCl}), \\ \alpha(\text{C}_{60}\text{A}_3, bcc) &= 2\alpha(\text{Cu}_2\text{O}) - \alpha(\text{NaCl}) - 4\alpha(\text{CsCl}), & \alpha(\text{BaBiO}_3) &= 4\alpha(\text{Cu}_2\text{O}) - 8\alpha(\text{CsCl}). \\ \alpha(\text{K}_2\text{PtCl}_6) &= 8\alpha(\text{Cu}_2\text{O}) + 4\alpha(\text{NaCl}) - 16\alpha(\text{CsCl}). \end{aligned} \tag{44}$$

Численные данные таблицы хорошо согласуются с известными расчётами, в том числе с наиболее ранним расчётом Леннард-Джонса и Дента [60] такого сложного кристалла, как K_2PtCl_6 .

Однако рассмотренная методика пригодна *только для кубических решёток*. Чтобы применить её к любым кристаллам, т.е. сделать метод Борна-Маделунга столь же универсальным, как метод Эвальда, выражения для потенциала системы эквидистантных альтернирующих зарядов на прямой *не достаточно*, так как оно не даёт возможность вычислить потенциал *произвольной* точки кристалла с *любой* элементарной ячейкой. Такая возможность обеспечивается формулой для потенциала эквидистантных точек, расположенных на *двух* параллельных прямых, причём на одной все заряды положительны, на второй – отрицательны. Таким образом, порознь потенциал каждой из прямых бесконечен, что создаёт определённые проблемы в получении выражения такого потенциала по сравнению со случаем альтернирующих зарядов. Это находит отражение в результирующей формуле, которая содержит, кроме функций МакДональда, логарифмические члены, характерные для потенциала прямой, несущей равномерно распределённый заряд. При суммировании по плоскому слою ячеек решётки вклад логарифмических членов удаётся вычислить явно.

Таблица 1. Параметры потенциала традиционных кубических решёток

Кристалл	α и V	Формула	Значение
CsCl	$\alpha=V(\text{Cl})$	$-(a+b+c)$	2.0353610945260
	$V(\text{E})=-V(\text{F})^{1,2}$	c	0.4865892266046
	V(H)		2.0000000000000
NaCl	$\alpha=V(\text{Cl})=-V(\text{Na})$	$-a-b+2c$	3.4951291892664
Cu ₂ O	α	$-4a-b-c$	10.2594570330750
	V(O)	$(-5a+b-c)/2$	6.4765309289892
	V(Cu)	$3(a+b)/2$	- 3.7829261040858
	$V(\text{E})=V(\text{F})^2$	$-(a+3b)/2- c$	0.5549717029404
ZnS	α	$-6(a+b)$	15.1317044163431
	$V(\text{S})=-V(\text{Zn})$	$-3(a+b)$	7.5658522081716
	$V(\text{T})=-V(\text{E})^3$	$-a-b-4c$	0.5755938296388
	V(Q)	2c	0.9731784532092
CaF ₂	α	$-5(a+b)-2c$	11.6365752270768
	V(Ca)	$3(a+b)$	-7.5658522081716
	V(F)	$-2(a+b+c)$	4.0707230189052
	$V(\text{E})^2$	$a+b+4c$	-0.5755938296388
BaBiO ₃	α	$-8(2a-b-c)$	49.5098721133584
	V(Ba)	$2(a-2b+c)$	-5.3872096498069
	V(Bi)	$2(2a-b-c)$	-12.3774680283396
	V(O)	$-2a+2c$	6.4559088022908
	$V(\text{F})^1$	$2b-2c$	-0.5343495762420
C ₆₀ A ₃ (BCC) ⁴	α	$-6a+6b$	17.7646776781465
	V(C ₆₀)	$-3a+3b$	8.8823388390732
	$V(\text{A}_E)=V(\text{A}_F)$	a-b	-2.9607796130244
C ₆₀ A ₃ (FCC)	α	$-4(2a+2b-c)$	22.1219627948759
	V(C ₆₀)	$-2(2a+2b-c)$	11.0609813974379
	$V(\text{A}_E)=V(\text{A}_N)$	-6c	-2.9195353596275
	V(A _T)	$2(a+b+c)$	-4.0707230189052
K ₂ PtCl ₆	α	$4(-5a+b+4c)$	63.4903888704239
	V(K)	$2(a-2b+c)$	-5.3872096498069
	V(Pt)	$6(a-c)$	-19.3677264068723
	V(Cl)	$-2(a-c)$	6.4559088022908

¹Буквы отвечают обозначениям на Фиг.3. ²Октогональные вакансии.

³Тетрагональные вакансии. ⁴A-одновалентный анион.

Подобная техника дала возможность распространить метод Борна-Маделунга на произвольные бесконечные периодические решётки, т.е. сделать его конкурентноспособным методу Эвальда [19] во всей области применения последнего. Более того, метод Борна-Маделунга так же легко применим к *конечным слоям* произвольной толщины, как и к бесконечному кристаллу, в отличие от метода Эвальда, включающего переход к обратному пространству, затруднительный при конечной длине решётки.

Последнее создаёт не только возможность простого описания поверхностных эффектов для потенциала [19], тензора Лоренца, диэлектрической проницаемости и т.п. [20], плёнок Ленгмюра-Блодже и влияния субстрата на оптические свойства адсорбированных молекул [22], но и, что более важно, для физически естественного решения проблем, связанных с условной сходимостью кулоновских кристаллических сумм [19, 25]. При этом согласованная однозначность автоматически достигается для потенциальных, дипольных сумм и сумм для постоянных Маделунга и тензора Лоренца, благодаря введению физического экранирования [19].

Таким способом [25], например, установлено обращение в нуль трансверсальной компоненты тензора Лоренца в тетрагональной ячейке при отношении её сторон $c/a=1.39880$ [22]. Точно такое же число было получено позже и в методе Эвальда [61] после введения экранирующих зарядов в каждой элементарной ячейке. Это побудило автора [61] написать: «Заметим, что не-

смотря на простоту структуры представленный график никогда прежде не обсуждался в литературе по двум причинам. Во-первых, ранее не было понятно, как с достаточной точностью рассчитывать прямое дипольное взаимодействие...», несмотря на то, что всё это было уже понято в рамках метода Борна-Маделунга на основе идеи экранирования [19], а расчёты дипольных взаимодействий, т.е. тензоров Лоренца уже проводились на этой основе для многих кристаллов [20]. Более того, сама константа уже была применена для приближённого отделения области батохромного влияния окружения молекулы в кристалле от гипсохромного на её поглощения [22, 62].

Для получения требуемой точности расчётов по методу Бора-Маделунга необходима только достаточная точность функции K_0 , которая обеспечивается интерполяционными формулами, гарантирующими 6 её верных десятичных знаков [63], надобных для реальных применений. Компьютерная программа, упомянутая в [19, 20] реализует очерченный алгоритм метода Бора-Маделунга для констант Маделунга, геометрических факторов потенциала, тензора Лоренца, поверхностной диэлектрической восприимчивости. Таким образом, область её применимости шире, чем аналогичных программ метода Эвальда [41], а быстродействие на РС – на уровне имеющегося в нём калькулятора, хотя она и составлена на древней версии ФОРТРАН-RM. В ней исходными данными являются параметры произвольной косоугольной кристаллической ячейки, заряды входящих в неё ионов (или диполи), число и величины которых могут быть любыми (если их сумма не равна 0, вычисляются параметры поля, созданного заданными зарядами и противополоном в начале координат), расположение и число рассматриваемых слоёв и т.п.

Выше были приведены примеры постоянных Маделунга с числом верных знаков, более, чем вдвое превышающих реально необходимые для физических и химических применений. Необходимо сказать, что существует ряд фундаментальных работ по электростатике кристаллов [64-68], авторы которых подчёркивают отличие их подхода от метода Эвальда. Однако по большей части их результаты имеют цель демонстрации применений дзета-функций Римана и Эпштейна, теоретико-числовых методов, тождества Харди, специальных формул для отдельных констант Маделунга, особенно $\alpha(\text{NaCl})$, дающих 25-50 верных знаков, обнаруженных неожиданных числовых совпадений и других фактов математического характера. Их цели как бы обратны физической направленности метода Борна-Маделунга. Так в [66], на примере NaCl подчёркивается, что метод Эвьена может служить общим способом ускорения сходимости рядов Лейбница, в [68] – что вычисленная константа Маделунга имеет 60-50 верных знаков и т.п. Эти весьма интересные результаты, видимо, ещё ждут своего использования в физических приложениях.

Неожиданные числовые совпадения могут обнаруживаться и при обычной точности. Например, третья строка Табл.1 демонстрирует редкий случай, когда геометрический фактор потенциала является целым числом. В статье [55] мы натолкнулись на эквивалентный этому факт, выразив сумму аналогичных факторов для точек P и Q (Фиг.3) через несколько функций K_0 с точностью 10^{-5} . Как говорится, проницательный рецензент отметил, что это надо строго доказать, но статью пропустил и без доказательства. Спустя 8 лет это требование всё ещё оставалось невыполненным, как признано в [19], где последние 8 нулей третьей строки названы гипотетическими. Работы типа, рассмотренного в предыдущем абзаце, концентрируют внимание на подобных фактах, а данный казус является ещё и проявлением ослабленного правила Арнольда [32]: то что $V(\text{H})=2$ было обнаружено и доказано в статье [68], (формулы (1.11), (7.10)), опубликованной за 7 лет до [55].

Тем не менее программы и методы, обеспечивающие точность 10^{-6} , достаточны для исследований многообразных физико-химических свойств молекулярных и ионных кристаллов, а их значимость определяется не столько их особо высокой точностью и быстродействием, сколько широтой области применения. Для метода Борна-Маделунга возможность охвата кристаллов с *любой* элементарной ячейкой была обеспечена формулой для потенциала двух разноимённо заряженных прямых, несущих эквидистантные точечные заряды. В виду важности этой формулы стоит остановиться на её происхождении. Подходящая формула приведена в популярном справочнике: 8.526.1 [54] со ссылкой на [69], в которой первоисточники упоминаются по их принадлежности к параграфам, а не к отдельным формулам. Анализ ссылок, относящихся к параграфу с формулой для K_0 показывает, что во всех из них она отсутствует. Последняя ссылка дана на *неопубликованную* работу Оберхеттингера. Предположение, что формула содержа-

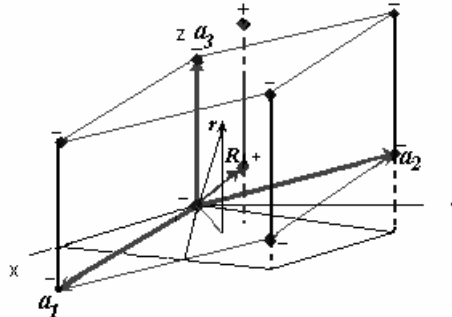
лась именно в ней, подтверждается порядком остальных ссылок, в целом следующих порядку формул, которые в них выводятся, а рассматриваемая формула, как и ссылка на Оберхеттингера являются последними. Заметим, что перевод [70] с предыдущего немецкого издания 1943 года данного параграфа вообще не содержит, тогда как в следующее издание перевода [71] данный параграф (3.13.3) включён в расширенном виде и содержит множество сходных формул для Бесселевых функций, в частности, для J_0 , но соответствующей формулы для K_0 в нём нет!

Как и работы [64-68], сказанное подчёркивает, что интересы теоретиков от физики и химии и чистых математиков в электростатике кристаллов заметно различаются. Поэтому в следующем разделе дан простой вывод (использующий сведения только стандартного курса [53]) всех формул, на которых основан данный подход к электростатике кристаллов и слоёв. На 1966 году, однако, история с K_0 не кончается (за эти поиски происхождения важной формулы автор однажды поплатился: для рецензента из J.Phys.Cond. Matt. они послужили одним из мотивов отклонения статьи [20], их содержавшей).

Ближкие формулы с K_0 в преобразовании Фурье кулоновского потенциала периодической системы зарядов, содержатся в серии работ Сперба [72] и Лекнера [73]. Новое у этих авторов – попытка обобщить результат Маделунга на некулоновские потенциалы, что не относится к теме данной статьи. Для кулоновского же потенциала их формулы пригодны только для тетрагональной ячейки, и имеют весьма громоздкий вид, потому что авторы не используют условие нейтральности Эвьена (не обязательное для быстро убывающих потенциалов) и формулу Оберхеттингера, лежащие в основе метода «двух прямых», хотя в качестве основы своих выкладок они берут монографию тех же соавторов Магнуса и Оберхеттингера [74].

В заключение заметим, что электростатика кристаллов создавалась теми же людьми, чьи имена мы встречаем среди корифеев квантовой механики: Борна, Гипперт-Майер [1, 2, 31], Леннард-Джонса [60], Хунда [58], Хиллерааса [75], впервые вычислившего постоянную Маделунга для SiO_2 , и других.

III.2. Кулоновский (маделуновский) потенциал в кристаллическом слое



Фиг. 4. Заряды и точка наблюдения в косоугольной кристаллической и сопровождающей Декартовой системах координат.

Определяем потенциал в точке, заданной вектором $\mathbf{r}(x,y,z)$, созданный точечными отрицательными (единичными) зарядами, расположенными периодически с периодом a_3 на прямой, расположенной вдоль вектора \mathbf{a}_3 , лежащего на оси z сопровождающей Декартовой системы координат (Фиг. 4). Первый из зарядов находится в начале координат. Такие же заряды с расположены на параллельных прямых, начала которых задаются векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 . Положительные заряды тем же периодом a_3 расположены на системе параллельных предыдущим прямых (из них показана на рисунке только первая, начало которой фиксировано вектором $\mathbf{R}(X,Y,Z)$). Очевидно, что потенциал от пары прямых (нулевых) равен

$$U_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = e \sum_{l=-\infty}^{\infty} [(p^2 + (z - Z - l)^2)^{-1/2} - (\rho^2 + (z - l)^2)^{-1/2}] / a_3, \quad \rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad p = \sqrt{(x - X)^2 + (y - Y)^2}, \quad (45)$$

где все параметры длины заданы в единицах a_3 ; ρ – цилиндрическая координата точки наблюдения, p – длина проекции вектора $\mathbf{r} - \mathbf{R}$ на плоскость $z=0$, e – абсолютная величина элементарного заряда.

Потенциал (45) периодичен по z с периодом 1, и потому разлагается в ряд Фурье (вектор \mathbf{R} считается параметром). Кроме того, первый член – чётная функция $z-Z$, второй – от z . Откуда

$$U_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})a_3 / e = (b_0 - b'_0) / 2 + \sum_{k=1}^{\infty} (b_k \cos(2\pi k(z-Z)) - b'_k \cos(2\pi kz)), \quad (46)$$

$$b'_k = 2 \int_0^1 \sum_{l=-\infty}^{\infty} [(\rho^2 + (z-l)^2)^{-1/2} \cos(2\pi kz)] dz, \quad b_k = 2 \int_0^1 \sum_{l=-\infty}^{\infty} [(\rho^2 + (z-Z-l)^2)^{-1/2} \cos(2\pi k(z-Z))] dz.$$

После перестановки суммирования и интегрирования и замены в каждом из интегралов соответственно $z-l$ и $z-Z-l$ на z оба интеграла сводятся к одинаковым интегралам по всей оси z , различающимся только обозначением параметра:

$$b'_k = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \cos(2\pi kz) / \sqrt{\rho^2 + z^2} dz = 4 \int_0^{\infty} \cos(2\pi kz) / \sqrt{\rho^2 + z^2} dz = 4 \int_0^{\infty} \cos(2\pi k \rho \operatorname{sh}(t)) dt = 4K_0(2\pi k \rho), \quad k = 1, 2, \dots \quad (47)$$

Подстановка $z = \rho \operatorname{sh}(t)$ свела интеграл к функции Мак-Дональда K_0 на основании её интегрального представления [53, стр. 141] или (Р.Г. 3.714.1). Отсюда видно, что нулевой коэффициент расходится, что естественно, так как сумма потенциалов от бесконечной системы (прямой) одноименных точечных зарядов бесконечна. Однако расходимость слабая, логарифмическая и устранимая. Учтём, что выражение для b_0 не содержит косинуса, и свободный член определяется разностью одинаковых выражений с разными значениями единственного параметра

$$b_0 - b'_0 = -4 \left(\ln \left[\frac{\sqrt{\rho^2 + z^2} - z}{\sqrt{\rho^2 + z^2} + z} \right] \right) \Big|_0^{\infty} = -4 \ln \left[\frac{\sqrt{\rho^2 + z^2} + 1}{\sqrt{\rho^2 + z^2} - 1} \right] \Big|_0^{\infty} \quad (48)$$

$$+ 4 \ln p / \rho = -4 \ln p / \rho,$$

причём на верхнем пределе использовано *правило Лопиталя*. В итоге

$$U_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left[4 \sum_{k=1}^{\infty} (K_0(2\pi k \rho) \cos(2\pi k(z-Z)) - K_0(2\pi k \rho) \cos(2\pi kz)) - 2 \ln p + 2 \ln \rho \right] e / a_3. \quad (49)$$

Если в исходном выражении (45) положить $p=0$ (и $z-Z=0$), первый член бесконечен. Однако в таком случае после исключения в первой сумме (45) бесконечного члена самодействия (с $l=0$) заряда в точке z , формула будет относиться к *особому случаю*, когда одна из прямых с положительными зарядами проходит через саму точку наблюдения (x, y, z) . Такой потенциал имеет конечное значение: коэффициенты ряда Фурье, кроме b_0 , вычисляются по той же формуле (47), а в b_0 логарифмическая расходимость устраняется после сложения с первой суммой и учёта определения постоянной Эйлера C :

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} '1/|l| = 2 \left(\int_1^{\infty} dz / z + C \right) = 2(\ln 2 + C + \int_2^{\infty} dz / z).$$

Тогда

$$\int_{1/2}^{\infty} dz / z = \int_0^{\infty} dz / (z + 1/2) = \int_{1/2}^2 dz / z + \int_2^{\infty} dz / z = 2 \ln 2 + \int_2^{\infty} dz / z; \quad \int_2^{\infty} dz / z = \int_0^{\infty} dz / (z + 1/2) - 2 \ln 2;$$

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} '1/|l| = 2(-\ln 2 + C + \int_0^{\infty} dz / (z + 1/2)). \quad 4 \ln((\rho^2 + z^2)^{1/2} - z) \Big|_0^{\infty} + 2 \sum_{l=-\infty}^{\infty} '1/|l| = 4 \ln((\rho^2 + z^2)^{1/2} - z) \Big|_0^{\infty}$$

$$+ 4(-\ln 2 + C + \ln(z + 1/2)) \Big|_0^{\infty} = 4 \left(\ln \left[\frac{\rho(z + 1/2)}{(\rho^2 + z^2)^{1/2} + z} \right] \right) \Big|_0^{\infty} + C = 4(\ln(\rho/2) + C),$$

и нулевой член имеет вид $b_0/2 = 2 \ln \rho - 2(\ln 2 - C)$. В итоге мы возвращаемся к формуле (49) с заменой членов с p справа константой Оберхеттингера $f = -2(\ln 2 - C) = -0.231863031$ (Р.Г.8.526), а слева – суммой $\sum_{l=-\infty}^{\infty} '1/|l|$. При $z-Z \neq 0$ с учётом предыдущей формулы сумма с p (45) сводится к

сходящемуся ряду, эквивалентному суммированию $\sum 1/l^5$:

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} 1/|z - Z - l| = \sum_{l=-\infty}^{\infty} '1/|l| = 1/|z - Z| + 2(z - Z)^2 \sum_{l=1}^{\infty} 1/(l^2 - (z - Z)^2) \quad \text{или} :$$

$$1/|z - Z| + 8(2 \ln 2 - 1)(z - Z)^2 + 2(z - Z)^2 (4(z - Z)^2 - 1) \sum_{l=1}^{\infty} 1/(l^2 - (z - Z)^2)(4l^2 - 1).$$

Начало координат n -ой ячейки согласно Фиг. 4 расположено в точке $(na_1 \sin \theta, 0, na_1 \cos \theta)$, а потенциал от $n^{\text{ой}}$ стопки ячеек требует только замены в формуле (49) ρ^2 , p^2 и z на $(x - na_1 \sin \theta)^2 + y^2$, $(x - X - na_1 \sin \theta)^2 + (y - Y)^2$ и $\zeta_n = z - n h \operatorname{ctg} \theta$ соответственно. Тогда потенциал от всего слоя ячеек, примыкающих к плоскости $y=0$, равен

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_n(x, y, z), \rho_n = \sqrt{(\chi - n)^2 + \phi^2}, p_n = \sqrt{(\xi - n)^2 + \eta^2}, h = \frac{a_1 \sin \theta}{a_3}, \chi = \frac{x}{h}, \phi = \frac{y}{h}, \xi = \frac{x - X}{h}, \eta = \frac{y - Y}{h}. \quad (50)$$

Здесь θ – угол между вектором \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_3 (осью z), а вклад $U_n(x, y, z)$ от n -ой ячейки, примыкающей к плоскости $y=0$, отличается от $U_0(x, y, z)$ в (49) тем, что ρ и p должны быть заменены в $U_n(x, y, z)$ на $h\rho_n$ и hp_n , так как попутно была изменена размерность $\rho \rightarrow h\rho_0$ и $p \rightarrow hp_0$.

Суммирование логарифмических членов (49) в обозначениях (50) сводится к вычислению суммы

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln[(x - X - na_1 \sin \theta)^2 + (y - Y)^2] / [(x - na_1 \sin \theta)^2 + y^2] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln \frac{(\xi - n)^2 + \eta^2}{(\chi - n)^2 + \phi}. \quad (51)$$

Формулы Эйлера для разложения синуса и гиперболического синуса в произведения, записанные в виде:

$$\frac{\sin(\pi\eta)}{\sin(\pi\xi)} = \prod_{n=-\infty}^{\infty} \frac{n - \eta}{n - \xi} = \prod_{n=-\infty}^{\infty} \left(1 + \frac{\xi - \eta}{n - \xi}\right), \quad \frac{\sin(\pi(\xi \mp \eta))}{\sin(\pi\xi)} = \prod_{n=-\infty}^{\infty} \left(1 \pm \frac{\eta}{n - \xi}\right), \quad \frac{\sin(\pi(\xi - \eta))\sin(\pi(\xi + \eta))}{\sin^2(\pi\xi)} = \prod_{n=-\infty}^{\infty} \left(1 - \frac{\eta^2}{(n - \xi)^2}\right),$$

позволяют вычислить сумму (51). В последней формуле числитель может быть записан и как $\sin^2(\pi\xi) - \sin^2(\pi\eta)$, а при знаке “+” перед дробью справа – как $\sin^2(\pi\xi) + \text{sh}^2(\pi\eta)$. Частный случай $\chi=0, \phi=0$, как и выше, соответствует потенциалу в самой точке расположения отрицательного заряда, что требует исключения самодействия, т.е. члена с $n=0$ в знаменателе:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln((\xi - n)^2 + \eta^2) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln n^2 = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln(1 + \eta^2 / (n - \xi)^2) + \ln \xi^2 + \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln(1 - \xi^2 / n^2) = \quad (52)$$

$$\ln[(\sin^2(\pi\xi) + \text{sh}^2(\pi\eta)) / \sin^2(\pi\xi)] + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \ln(1 - \xi^2 / n^2) + \ln \xi^2 = \ln \frac{\sin^2(\pi\xi) + \text{sh}^2(\pi\eta)}{\pi^2}.$$

После аналогичного преобразования знаменателя окончательно имеем ($\zeta_n = z - nh \text{ctg} \theta$):

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = [4 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} (K_0(2\pi h k p_n) \cos(2\pi k(\zeta_n - Z)) - K_0(2\pi k h \rho_n) \cos(2\pi k \zeta_n)) - \ln \frac{\text{ch}(2\pi\eta) - \cos(2\pi\xi)}{\text{ch}(2\pi\phi) - \cos(2\pi\chi)}] \frac{e}{a_3}. \quad (53)$$

Формула (53) даёт потенциал в точке \mathbf{r} , созданный бесконечным плоским слоем ячеек, примыкающих к плоскости $y=0$, в каждой из которых в точке \mathbf{R} расположен положительный заряд e , а такой же отрицательный заряд – в начале координат ячейки. Для численного расчёта выражение (53) остаётся наиболее удобным в виду быстрого убывания функции МакДональда и доступности её удобных аппроксимаций [63] (хотя можно было бы для функции МакДональда использовать интегральное представление через экспоненту, тогда суммирование по n дало бы сумму прогрессии, но интеграл бы остался). При точности 10^{-6} от обоих бесконечных суммирований требуется менее 10 членов в обычных случаях. Все упоминаемые ниже числовые данные были получены таким способом.

Как и исходная формула (49), при подходящей интерпретации (53) может давать правильное значение потенциала в самой точке расположения заряда $U(\mathbf{R}, \mathbf{R})$. В случае (45) такая интерпретация означала отбрасывание самодействия ($1/l, l \rightarrow 0$) и сложение оставшейся бесконечной (первой) суммы с логарифмически расходящейся частью второй суммы, после чего (49) остаётся справедливой при $p \rightarrow 0$ и замене всех членов с p константой f . В случае (53) согласно (50) никаких особенностей в членах с $n \neq 0$ не возникает при $\mathbf{r}=\mathbf{R}$, и правило для $U_0(\mathbf{R}, \mathbf{R})$ остаётся в силе. Очевидное обобщение (53) на N зарядов Q_i (в единицах e) в ячейке принимает вид суммы однотипных членов, т.к. сумма логарифмов с одинаковыми знаменателями исчезает в силу нулевой суммы всех зарядов ячейки.

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = e \sum_{i=1}^N Q_i g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) / a_3, \quad E = e^2 \sum_{1 \leq q < l \leq N} Q_q Q_l g(\mathbf{R}_q - \mathbf{R}_l) / a_3, \quad p_m = \sqrt{(\xi_l - n)^2 + \eta_l^2}, \quad \zeta_m = z - Z_l - h \text{ctg} \theta,$$

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = 4 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} (K_0(2\pi h k p_m) \cos(2\pi k \zeta_m)) - \ln(\text{ch}(2\pi\eta_l) - \cos(2\pi\xi_l)), \quad \xi_l = (x - X_l) / h, \quad \eta_l = (y - Y_l) / h \quad (54)$$

Формула (54) позволяет рассматривать коэффициент при Q_i , как потенциал Маделунга в точке (x, y, z) монослоя, созданный точечным зарядом Q_i , находящимся в точке (X_i, Y_i, Z_i) той же ячейки. То, что он является суммой индивидуальных вкладов отдельных зарядов подсказывает по образцу обычной электростатики, что энергия есть сумма подобных парных вкладов. Величина $g(\mathbf{r})$ в (54) играет точно такую же роль *межчастичного* (маделунговского) *взаимодейст-*

вия в ячейке, как кулоновский потенциал произвольной системы зарядов. При этом формула (54) учитывает кулоновский потенциал от зарядов Q_i всех *остальных* ячеек слоя автоматически! Межчастичный маделунговский потенциал не изменяется при замене r на $-r$, как и кулоновский, т.к. знаки ξ , η , ζ не влияют на величину $g(\mathbf{r}-\mathbf{R})$.

Он, однако, существенно зависит от выбора ячейки: например, состав ячейки может измениться (элементарная ячейка содержит меньше ионов, чем кристаллографическая). Число членов в сумме будет иным, а постоянная Маделунга от выбора ячейки не зависит. Поэтому потенциал взаимодействия одних и тех же ионов в элементарной и кристаллографической ячейках будет разным. Скажем, для гранецентрированного кристалла NaCl согласно (54) безразмерный фактор потенциала (V) на Cl в кристаллографической ячейке $V(\text{Cl})=3[g(\text{A-E})-3g(\text{A-F})+g(\text{A-N})]a_3=3\cdot 2.741365-3\cdot 2.254776+2.035362=3.495129$ (A, F, N – точки на Фиг.3). Полученное значение есть геометрический фактор Маделунгова потенциала взаимодействия в элементарной ячейке, содержащей единственную пару атомов Na и Cl согласно (55). Кристаллографическая ячейка содержит 4 пары этих атомов, а элементарная, построенная на векторах, идущих в середины граней кристаллографической ячейки – одну, т.е. $\check{g}(\text{A-N})=3.495129 \neq g(\text{A-N})=2.035362$. Факторы Маделунгова потенциала взаимодействия $g(\text{A-E})$, $g(\text{A-F})$, $g(\text{A-N})$ вычислены по формуле (55).

Можно определить с помощью g зависимость факторов Маделунгова потенциала от перераспределения зарядов ионов в ячейке. Например, в кристалле перовскита $V(\text{Bi})=3Q_{\text{O}}g(\text{A-E})+Q_{\text{Ba}}g(\text{A-N})=3Q_{\text{O}}(g(\text{A-E})-g(\text{A-N}))-Q_{\text{Bi}}g(\text{A-N})=2.118Q_{\text{O}}-2.035Q_{\text{Bi}}$, а также $V(\text{O})=2Q_{\text{O}}g(\text{A-F})+Q_{\text{Ba}}g(\text{A-N})+Q_{\text{Bi}}g(\text{A-E})=-Q_{\text{O}}g(\text{A-F})+Q_{\text{Bi}}(g(\text{A-E})-g(\text{A-F}))=-2.255Q_{\text{O}}+0.487Q_{\text{Bi}}$. Заряд на барии лишь обеспечивает нулевой баланс зарядов в ячейке. Такого рода линейные зависимости оказались полезными для объяснения появления дырки в зоне, отвечающей неподелённой паре кислорода в BaBiO_3 при выяснении природы сверхпроводимости в этом допированном кристалле [83].

Аналогично, в кристалле CaF_2 потенциал $V(\text{Ca})=-3.783Q_{\text{Ca}}$. Таким же образом установленная линейная зависимость разности потенциалов между двумя типами кислородных атомов в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ от δ , которая проходит через 0 при $\delta=0.5$, что *отвечает исчезновению сверхпроводимости* [19].

На Фиг.3 представлены два типа вакансий: октагональные и тетрагональные. Малые сферы, охватывающие октагональные вакансии, касаются 6 основных сфер, образующих решетку; будучи помещены в тетрагональные – 4. Отношения радиусов вакансий и основных сфер находится в той же области, что и отношения Ван-дер-Ваальсовских ионных радиусов различных ионов, и использования этих двух типов вакансий достаточно для объяснения структуры большинства ионных кристаллов. Однако, когда решётку образуют фуллереновые «шары», которые имеют к тому же высокую электроотрицательность, возможно использование тригональных вакансий, радиусы которых позволяют вместить в них анионы щелочных металлов [76]. В тригональных вакансиях малые шары касаются трёх основных шаров. Одна из таких вакансий, например, находится на прямой AN на 1/3 расстояния от A до N (Фиг.3). Электростатические параметры тригональных вакансий рассчитаны в [19] и использованы в [76-78], где описан процесс насыщения кристалла фуллерена ионами щелочных металлов и продемонстрировано, что переход в этом процессе от FCC-фазы к BCC-фазе и затем снова к FCC находится в согласии с зависимостью электростатической энергии фаз от степени насыщения металлом. Соответствующие кривые воспроизводят экспериментальные данные [79] вполне удовлетворительно.

Если производится *расчёт квантового состояния молекул кристалла*, в процессе которого надо найти в них электронное распределение, то необходимо учитывать влияние всех остальных молекул на содержимое данной ячейки кристалла. В силу трансляционной симметрии, в ячейках элементы электронного распределения повторяются. Значит, учёт кулоновских сил со стороны этих элементов может быть осуществлён, если заменить кулоновский потенциал, относящийся к двум элементам заряда ячейки, величиной $g(\mathbf{r}-\mathbf{R})$. Поэтому расчёт всех молекул *одной* ячейки, расположенных, как в кристалле, при замене в уравнениях Хартри-Фока (Шредингера, или любого его приближённого варианта) всех кулоновских взаимодействий $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1}$ маделунговскими $g(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, в том числе и межэлектронных, определит состояния молекул в кристалле [80]. При этом подразумевается, что в молекулярном кристалле, по определению, отсут-

стует перекрывание волновых функций молекул из разных ячеек. Такая процедура проще пространственного способа расчёта молекулярного кристалла [81], когда отдельная его изолированная молекула сначала рассчитывается в поле зарядовых распределений таких же свободных молекул, расположенных, как в кристалле. Затем их зарядовые распределения заменяются найденными из проведенного расчёта, и процедура повторяется вплоть до самосогласования.

Возвращаясь к формулам (54, 55) упомянем, что в специальном случае, когда $u_n=0$, т.е. когда точка наблюдения находится на той же «вертикали», где расположен заряд Q , член потенциала с $n=0$ может быть вычислен после исключения самодействия, как описано для аналогичного случая в формуле (49), когда точка наблюдения лежит на прямой, несущей заряды:

$$U_{i0} = (1/|z - Z_i| + 2(z - Z_i)^2 \sum_{k=1}^{\infty} ((k^2 - (z - Z_i)^2)^{-1} + 2(C - \ln 2) - 4K_0(2\pi k \rho) \cos(2\pi k z)) + 2 \ln \rho) e / a_3, \quad \rho = \sqrt{x^2 + y^2}. \quad (56)$$

Эта формула ещё раз подчёркивает, что выражение (54) не может быть прямолинейно интерпретировано, как потенциал, зависящий только от взаимного расположения заряда и точки наблюдения. Он также зависит от их расположения по отношению к осям элементарной ячейки.

Если имеется несколько подобных слоёв, примыкающих друг к другу, то вклад каждого вычисляется по (55) со сдвинутым началом координат относительно предыдущего слоя на вектор \mathbf{a}_2 . Это значит, что в m -ом слое (считая исходный нулевым) x , y , и z получают сдвиги

$$\Delta x = -ma_2 \tau_{12} / \sin \theta_{13}, \quad \Delta y = -ma_2 \sqrt{f} / \sin \theta_{13}, \quad \Delta z = -ma_2 \cos \theta_{23}, \quad \cos \alpha = \tau_{12} / \sin \theta_{13} \sin \theta_{23}, \quad (57)$$

$$\tau_{12} = \cos \theta_{12} - \cos \theta_{13} \cos \theta_{23}, \quad f = 1 - \cos^2 \theta_{12} - \cos^2 \theta_{13} - \cos^2 \theta_{23} + 2 \cos \theta_{12} \cos \theta_{13} \cos \theta_{23},$$

где для однообразия θ обозначено через θ_{13} , α – угол между проекцией вектора \mathbf{a}_2 на плоскость (x,y) и осью x , объём ячейки $v = a_1 a_2 a_3 \sqrt{f}$, толщина её $l = a_2 \sqrt{f} \sin \theta_{13}$, а толщина всего слоя $(m+1)a_2 \sqrt{f} \sin \theta_{13}$.

III.2. Экранированный потенциал

Каждый заряд вносит вклад в потенциал согласно формуле (54), в которой двойная сумма при больших расстояниях $|y|$ от плоскостей зарядов исчезает в силу асимптотики функций МакДональда, а от каждого из логарифмов остаётся $-2\pi e Q_i |y - Y_i| / a_1 a_3 \sin \theta$, что есть потенциал от равномерно заряженной плоскости, проходящей через точку Y_i перпендикулярно оси y , с поверхностной плотностью заряда $\sigma_i = e Q_i / S$ (знаменатель – площадь $S = a_1 a_3 \sin \theta$ плоской ячейки в плоскости $y=0$). Поэтому потенциал (53) проявляется и *вдали* от кристалла, как потенциал системы заряженных плоскостей. В частности, между гранями макроскопического слоя будет существовать электрическое напряжение порядка числа Авогадро.

Однако в силу нейтральности ячейки скачок потенциала $4\pi e Q_i Y_i / S$, вносимый каждой данной и парной ей кристаллической плоскостью с противоположным зарядом, проходящей через начало координат, может быть аннулирован *вне кристалла*. Можно проверить [19], что *снаружи* пары аналогичных плоскостей с плотностями $\pm e Q_i Y_i / v$, потенциал станет нулевым, если та из них, что с зарядом $+e Q_i Y_i / v$, расположена на расстоянии $(l - Y_i) / 2$ слева от левой грани слоя, а та, что с $-e Q_i Y_i / v$ – перед правой (тоже слева) на таком же расстоянии от неё. Внутри слоя при этом вместо лестнично-нарастающего потенциала возникнет пилообразный потенциал с минимумами (максимумами) на гранях и максимумами (минимумами) на положительных (отрицательных) зарядах.

Вся слоистая структура станет подобной плоскому конденсатору, в котором поле и кристалл сосредоточены между заряженными пластинами. Поскольку при присоединении новых слоёв экранирующие внутренние противоположно заряженные плоскости совпадают и компенсируются, остаётся только самая правая из них. Таким образом, каждый некомпенсированный в своей плоскости заряд ячейки для аннулирования макроскопического поля требует появления *только пары крайних плоскостей*, в совокупности формирующих в целом два нейтральные «покрытия», толщиной $(Y_{\max} - Y_{\min}) / 2$, состоящие из заряженных плоскостей, наподобие пластин конденсатора обрамляющих кристаллическую структуру. Поверхностная плотность зарядов в этих покрытиях равна $\pm e / v \sum_i Q_i Y_i$, а потенциал любой внутренней точки кристаллического слоя – *экранированный потенциал* – состоит из натурального потенциала, созданного точечными за-

рядами в ячейках, и потенциала покрытия. Он подобен «атомизированному» пилообразному потенциалу, а вне покрытия он равен нулю. В случае потенциала (54) требуется единственная пара экранирующих плоскостей с плотностями $\pm eY/v$, порождающая внутри слоя экранирующий потенциал $V(y) = -4\pi eY(y - (l - Y)/2)/v$. Нарастивание числа слоёв отодвигает «покрытия» в бесконечность, и при этом именно *экранированный* (а не *натуральный*) потенциал стремится к потенциалу бесконечного кристалла, ведущему к стандартным постоянным Маделунга.

Естественные грани кристаллов и их слоёв обычно параллельны нейтральным кристаллическим плоскостям, таким как (001) в NaCl или (110) в CsCl. В некоторых случаях, например, SiO₂ возможно выбрать ячейки так, чтоб хотя бы наружная грань была нейтральной. В остальных экранирующие «покрытия» могут образоваться за счёт нейтрализации внешними зарядами или за счёт деформации ячеек основного кристалла в реальном случае. Например, в случае слоя CsCl с гранями, параллельными граням стандартной ячейки, противоположные наружные плоскости слоя, состоящие из ионов Cs⁺ и Cl⁻, должны быть покрыты заряжёнными плоскостями («пластинами») на расстоянии 1/4 постоянной решётки (а не 1/2!), состоящими соответственно из ионов Cl⁻ и Cs⁺ с вдвое пониженной поверхностной концентрацией. Эти «пластины» могут быть построены из стандартных плоскостей решётки пропуском каждого второго иона.

Ситуация в общем случае аналогична: «пластина» левого покрытия состоит из содержимого ещё одной, достроенной слева ячейки (кроме того, что есть на её левой грани) с половинными зарядами, сплюснутого вдвое и прижатого к крайне-левой ячейке кристалла. «Пластина», покрывающая правую грань кристалла имеет тот же состав и размер, но противоположные заряды, и прижата *справа* к *левой* грани *крайне-правой* ячейки кристалла. Примеры электростатических расчётов поверхностных потенциалов Маделунга имеются в [19].

Структура поверхностных слоёв ионных кристаллов является предметом и квантовых расчётов, при этом если грань слоя параллельна кристаллической плоскости, плоские ячейки которой не являются нейтральными необходимо вводить подходящее экранирование. Например, при расчёте свойств грани (110) SrTiO₃ (плоскость SrTiO не является нейтральной) с помощью доступных молекулярно-твёрдотельных компьютерных программ [82] авторы добиваются нейтральности, снижая заряд ячейки вдвое, но без сдвига оставшихся зарядов. Прямой расчёт электростатики слоя из 9 плоскостей рассмотренной в [82] структуры на основе (54, 55) показывает, что между наружными гранями такого слоя *существует напряжение* в 255V. Отметим, что расчёт [82] полученных положений поверхностных атомов квантово-химическими методами ведёт к их смещению в сторону позиций, указанных выше в рецепте экранировки.

Численные расчёты поверхностных параметров по (54) приводят полезному *заключению*, что в случае «обычных» поверхностей, таких как (001) NaCl, слой из 5 плоскостей достаточен, чтобы воспроизвести свойства двух ближних к поверхности плоскостей и бесконечного кристалла: в третьей плоскости геометрический фактор потенциала 3.49513 отличается от его значения в бесконечном кристалле (Табл. 1) на единицы шестого знака, тогда как для первой и второй плоскости он равен 3.36311 и 3.49668. Однако для поверхности (221) значение фактора для бесконечного кристалла получается только в 13^{ой} плоскости из слоя в 25 плоскостей толщиной в 4 постоянных решётки. В последнем случае ионы на поверхностной плоскости распределены в 3 раза реже, чем на поверхности (001), а геометрический фактор потенциала на ней всего 1.97655, а на следующей он уже 2.46866.

III. 3. Потенциал решётки диполей и тензор Лоренца

Появление текущей III главы, посвященной электростатике кристаллов, находит оправдание в данном разделе: здесь будет рассмотрен метод вычисления тензора Лоренца – основной величины, которая позволила связать во II главе нелинейные оптические свойства отдельной молекулы с аналогичными свойствами кристалла.

Если в ячейке имеется только одна пара зарядов, и заряды сближаются (R мало), и, если, кроме того, дипольный момент при этом остаётся постоянным, возникает решетка диполей D , расположенных в начале координат каждой ячейки. Тогда согласно (53), подразумевая исключение самодействия, имеем:

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}, 0) + \mathbf{R} \cdot \partial U(\mathbf{r}, 0) / \partial \mathbf{R} + 1/2 \mathbf{R}^2 \cdot \partial^2 U(\mathbf{r}, 0) / \partial \mathbf{R}^2 + \dots + 1/k! \mathbf{R}^k \cdot \partial^k U(\mathbf{r}, 0) / \partial \mathbf{R}^k + \dots \quad (58)$$

В (58) $\partial^2 U(\mathbf{r},0)/\partial \mathbf{R}^2$ – симметричный тензор (матрица) 3 порядка из вторых производных по координатам заряда, а $\partial U(\mathbf{r},0)/\partial \mathbf{R}$ – вектор (столбец), а общий член этого ряда Тейлора по трем переменным X,Y,Z представляет собой свёртку симметричного тензора k -ого порядка $\partial^k U(\mathbf{r},0)/\partial \mathbf{R}^k$ с прямой k -ой степенью (отмеченную точкой) вектора \mathbf{R} , подобную осуществляемой по правилам (31). Независимые компоненты тензора $\partial^k U(\mathbf{r},0)/\partial \mathbf{R}^k$, которых имеется $(k+2)(k+1)/2$, можно нумеровать тремя индексами: $\partial^{p+q+t} U(\mathbf{r},0)/\partial^p X \partial^q Y \partial^t Z$. Тензор зависит от координат точки наблюдения, а из (53) следует, что, $U(\mathbf{r},0)=0$. Ряд (58) имеет сходство с некоторыми одномерными разложениями из работы [68].

Из сказанного следует, что дипольный потенциал в точке (x,y,z) равен

$$\begin{aligned} V_D(\mathbf{r}) &= \mathbf{D}\mathbf{G}(\mathbf{r}), \quad e\mathbf{G}(\mathbf{r}) = \partial U / \partial \mathbf{R} \Big|_{\mathbf{R}=0}, \quad u_n = \sqrt{(\xi - n)^2 + \eta^2}, \quad \xi = x/h, \quad \eta = y/h, \quad \zeta_n = z - hn \operatorname{ctg} \theta, \\ S &= a_1 a_3 \sin \theta, \quad h = \frac{a_1 \sin \theta}{a_3}, \quad F_n = 8\pi \sum_{k=1}^{\infty} k K_1(2\pi k h u_n) \cos(2\pi k \zeta_n) / u_n, \quad F_{-n}(\xi, z) = F_n(-\xi, -z), \\ \Phi_n &= 8\pi \sum_{k=1}^{\infty} k K_0(2\pi k h u_n) \sin(2\pi k \zeta_n), \quad \Phi_{-n}(\xi, z) = -\Phi_n(-\xi, -z). \quad G_z = (\sum_{n=1}^{\infty} (\Phi_n + \Phi_{-n}) + \Phi_0) / a_3^2 \\ G_x &= (\sum_{n=1}^{\infty} ((\xi - n)F_n + (\xi + n)F_{-n}) + \xi F_0) / a_3^2 + 2\pi \sin(2\pi \xi) / (S(\operatorname{ch}(2\pi \eta) - \cos(2\pi \xi))), \\ G_y &= \eta (\sum_{n=1}^{\infty} (F_n + F_{-n}) + F_0) / a_3^2 + 2\pi \operatorname{sh}(2\pi \eta) / (S(\operatorname{ch}(2\pi \eta) - \cos(2\pi \xi))), \end{aligned} \tag{59}$$

Здесь использовано тождество для функций МакДональда: $K_0' = -K_1$. Экранирующая добавка $-4\pi e Y(y-(l-Y)/2)/v$ не изменяет $U(\mathbf{r},0)=0$, но вызывает сдвиг компоненты G_y на $-4\pi(y-l/2)/v$.

Напряжённость поля диполей \mathbf{D} определяется вектором поляризации $\mathbf{P}=\mathbf{D}/v$ через тензор Лоренца, компоненты которого получают выражение (60), если учесть, что $K_0' = K_1/x + K_0$. В формулах (59) F_n и Φ_n – определённые в (58) функции от ξ, η, ζ . Из них очевидно условие $L_{xx} + L_{yy} + L_{zz} = 0$, естественное для Лапласиана кулоновского потенциала. При переходе к экранированному потенциалу к L_{yy} добавляется 4π в соответствии с упомянутым вкладом в G_y . Тогда Лапласиан $L_{xx} + L_{yy} + L_{zz} = 4\pi$, что характерно для тензора Лоренца. Это подчёркивает естественность использования экранирующего потенциала при определении и необходимость включения добавки 4π в L_{yy} (60). При исключении этой добавки те же формулы дают компоненты тензора градиента электрического поля в кристалле.

Частный случай $\xi=\eta=0$ имеет особенности: значения комбинаций гиперболических функций здесь получаются прямым дифференцированием выражения (53) и равны $\pm 2\pi^2/3$ и 0 для L_{yy}, L_{xx} и L_{xy} , соответственно. Кроме того, в этом случае необходимо учесть вклад от первого члена U_{l0} (55). (Упомянутая программа составлена с учётом всех этих обстоятельств).

Вычислительные преимущества формул (59, 60) по сравнению с последними подходами к расчёту сходных величин в методе Эвальда [45] – простота и быстрая сходимость, проявились в упомянутой выше программе. Однако исторически методика расчёта дипольного взаимодействия в кристалле создавалась [83], совершенствовалась [84] и исправлялась [85] именно в рамках метода Эвальда и долгое время оставалась единственным средством подобных расчётов. Следующим этапом развития этого метода явилась техника «плоского» суммирования, развитая в [86], усовершенствованная в [87], в дальнейшем применявшаяся в [88, 89] и др. Для метода Эвальда переход к послойному суммированию, представляет некоторую трудность, так как это требует отказа от перехода к импульсному представлению в трёхмерном пространстве, которая была преодолена в упомянутых работах. Формулы (59, 60), играющие аналогичную роль в методе Борна-Маделунга, возникают естественно, так как аналитические выражения получаются только при плоском суммировании, а дальнейшее вычисление для объёмного кристалла осуществляется прямолинейно: накладыванием слоя на слой.

Приведенные ниже формулы (60) дают полное описание поля от бесконечной плоскости, в каждой ячейке которой расположен один диполь. Используемые ряды функций МакДональда сходятся очень быстро и реально сводятся всего к нескольким членам. В отличие от формул метода Эвальда, предназначенных для той же цели [45, 83], они не содержат подгоночных параметров и явно демонстрируют характерное для функций МакДональда экспоненциальное (а

не Гауссово) угасание поля по мере удаления от плоскости диполей [20]. Подобное поведение встречалось в расчётах [89], но не имело надлежащего объяснения.

Результаты для бесконечного кристалла получаются последовательным сложением (60) для отдельных плоскостей. При этом расчёты показывают, что в «обычных» случаях (как и для геометрического фактора потенциала) результаты для средней плоскости из 5 дают значения для бесконечного кристалла.

$$\begin{aligned}
 E_i &= L_{ij}P_j, \quad \mathbf{E} = -\text{grad}V_D, \quad L_{ij} = -v\partial G_i / \partial x_j, \quad w = v/a_3^3 = (a_1a_2/a_3^2)\sqrt{f}, \\
 L_{xx} &= w \sum_{n=-\infty}^{\infty} [(\xi - n)^2 (F_n + h\partial\Phi_n / \partial z) - \eta^2 F_n] / hu_n^2 + 4\pi^2 w(1 - \text{ch}(2\pi\eta)\cos(2\pi\xi)) / (h(\text{ch}(2\pi\eta) - \cos(2\pi\xi)))^2, \\
 L_{yy} &= w \sum_{n=-\infty}^{\infty} [\eta^2 (F_n + h\partial\Phi_n / \partial z) - (\xi - n)^2 F_n] / hu_n^2 - 4\pi^2 w(1 - \text{ch}(2\pi\eta)\cos(2\pi\xi)) / (h(\text{ch}(2\pi\eta) - \cos(2\pi\xi)))^2, \\
 L_{xy} &= w\eta \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\xi - n)(2F_n + h\partial\Phi_n / \partial z) / hu_n^2 + 4\pi^2 w\text{sh}(2\pi\eta)\sin(2\pi\xi) / (h(\text{ch}(2\pi\eta) - \cos(2\pi\xi)))^2, \\
 L_{zz} &= -w \sum_{n=-\infty}^{\infty} \partial\Phi_n / \partial z, \quad L_{xz} = -w \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\xi - n)\partial F_n / \partial z, \quad L_{yz} = -w\eta \sum_{n=-\infty}^{\infty} \partial F_n / \partial z, \quad h\eta\partial F_n / \partial z = \partial\Phi_n / \partial\eta.
 \end{aligned} \tag{60}$$

III. 4. Применения тензора Лоренца

III. 4. 1. Линейная восприимчивость

В случае нескольких (N) диполей (молекул) в одной ячейке, все параметры приобретают как бы ещё одно измерение: вектор поляризации переходит в совокупность таких векторов, относящихся к каждой молекуле ячейки, и описывается $3N$ -вектором $\vec{\mathbf{P}}$, три последовательные компоненты которого являются составляющими вектора поляризации отдельной молекулы. Аналогичен и $3N$ -вектор $\vec{\mathbf{F}}$ действующего поля. Соответственно тензор Лоренца \mathbf{L} становится симметричной $3N \times 3N$ матрицей, каждый трехмерный блок которой относится к паре или к отдельной молекуле, так что элемент $L_{xy(jk)}$ определяет x -компоненту поля, действующего на j -ую молекулу, порождаемую y -ой компонентой вектора поляризации k -ой молекулы, а уравнение Лоренца (7) приобретает вид.

$$\vec{\mathbf{F}} = \mathbf{j} \times \vec{\mathbf{E}} + \mathbf{L}\vec{\mathbf{P}}, \quad \vec{\mathbf{P}} = \mathbf{A}(\mathbf{j} \times \vec{\mathbf{E}} + \mathbf{L}\vec{\mathbf{P}}) \tag{61}$$

Здесь предполагается, что внешнее поле E в пределах ячейки постоянно, поэтому \mathbf{j} – N -вектор-столбец из 1, E – трёхмерный вектор внешнего поля, а \times означает прямое произведение. \mathbf{A} – квазидиагональная матрица из тензоров поляризуемости отдельных молекул ячейки. Очевидное тождество $\mathbf{j} \times \vec{\mathbf{E}} = (\mathbf{j} \times \mathbf{I})\vec{\mathbf{E}}$ позволяет записать решение (61) относительно векторов поляризации всех молекул:

$$\vec{\mathbf{P}} = (\mathbf{j}' \times \mathbf{I})(\mathbf{A}^{-1} - \mathbf{L})^{-1}(\mathbf{j} \times \mathbf{I})\vec{\mathbf{E}} = (\mathbf{j}' \times \mathbf{I})\mathbf{X}\vec{\mathbf{E}} = \chi\vec{\mathbf{E}}, \quad \mathbf{X} = (\mathbf{A}^{-1} - \mathbf{L})^{-1}(\mathbf{j} \times \mathbf{I}), \quad \vec{\mathbf{P}} = \mathbf{X}\vec{\mathbf{E}}, \tag{62}$$

здесь матрица \mathbf{X} , состоит из 3×3 блоков $X_{(t)}$, которые по определению можно считать «локальными восприимчивостями» молекул, а \mathbf{X} – $3N \times 3$ – «трёхстолбцовой матрицей восприимчивостей». После необходимых сложений приходим к тензорам обычной восприимчивости и диэлектрической проницаемости:

$$\chi = (\mathbf{j}' \times \mathbf{I})\mathbf{X}, \quad \chi_{\mu\nu} = \sum_{t=1}^N X_{\mu\nu(t)}, \quad \varepsilon_{\mu\nu} = 1 + 4\pi\chi_{\mu\nu} \tag{63}$$

Данное решение является обобщением аналогичного решения (11, 12), которое послужило основой построений второй главы, на случай когда в ячейке находится более одного иона или молекулы. Заметим, что симметричность индукционного влияния разных молекул друг на друга является следствием симметричности матрицы Лоренца \mathbf{L} , вытекающей в конечном счёте из независимости компонент \mathbf{L} (60) от знака величин ξ , η , ζ . В свою очередь это обеспечивает симметричность тензоров восприимчивости и диэлектрической проницаемости (63), хотя блоки тензора локальной восприимчивости $X_{(t)}$, которые являются суммой только части блоков сим-

метричной матрицы $(\mathbf{A}^{-1} - \mathbf{L})^{-1}$ несимметричны. Поскольку тензор восприимчивости кристалла χ состоит из *всех* блоков этой матрицы и наряду с данным содержит и транспонированный, он симметричен в координатных индексах.

III. 4. 2 Тензор Лоренца и градиент поля кубической решётки

При вычислении тензора Лоренца (60) речь идёт о двух точках: точке кристалла, где находится диполь (начало координат, если в ячейке один диполь) и точке наблюдения. Точки можно поменять ролями, поскольку, как говорилось формулы (60) симметричны относительно их координат. Опишем, как действуют формулы (60) в кубической ячейке (Фиг. 3). Вершины куба являются позициями ионов в FCC-случае, центр куба будет позицией иона в ВСС-случае или октагональной вакансией в FCC, центры рёбер и граней – октагональными вакансиями или позициями ионов в FCC, точки типа T и S – 8 тетрагональных вакансий FCC. Всего 16 точек имеется на Фиг.3, которые принадлежат данной ячейке; 120 пар из них ведут к 729 возможным элементам тензора Лоренца. Однако среди них – только 4 независимых для бесконечного кристалла. Вычисление их при 5 слоях (дальнейшее увеличение числа слоёв не меняет приводимых ниже знаков для среднего слоя, который можно считать, поэтому, отвечающим бесконечному кристаллу) даёт: $4.1888=4\pi/3$, $\lambda=8.5226$, $\mu=10.6206$, $\nu=-10.8522$. Для каждой из точек тензор Лоренца диагонален: $L_{ij}=4\pi/3\delta_{ij}$, точнее, это – скаляр, что оправдывает давнее применение термина «фактор Лоренца» к некоторым кристаллам. Таков же и тензор «связывания» вершины и центра куба, а также тетрагональных вакансий друг с другом. Тензоры «связывания» вершины с центрами ребра и грани – также диагональны: первый содержит два значения ν , второй – два λ , а третий элемент диагонали в каждом случае определяется из условия $L_{xx}+L_{yy}+L_{zz}=4\pi$. Лишь тензоры «связывания» вершины (как и центра) с тетрагональными позициями недиагональны: имея на диагонали $4\pi/3$, а вне диагонали μ . Все остальные элементы тензора Лоренца отвечающие характерным точкам кубической ячейки определяются из кубической или трансляционной симметрии. Эти данные позволяют найти компоненты тензора градиента поля в точках Фиг. 3 (коэффициент при $1/R^3$) в любом кубическом кристалле путём подходящего сложения тензоров. Только yy компонента градиента поля отличается от L_{yy} на 4π . Рассмотрим для примера кристалл ВаТiО₃. Компонента xx градиента на T_i состоит из вклада T_i⁺: $4\cdot 4\pi/3$, вклада трёх ионов O⁻: $-2(4\pi-2\nu+\nu+\nu)$ и от Ва: $4\pi/3$, что в сумме даёт 0. Здесь второй член вклада от O учитывает x - z -симметрию, коэффициенты – числа ионов в ячейке. Аналогично удостоверяемся, что все компоненты тензора градиента поля на T_i⁺ и Ва⁺ исчезают, однако xx - и zz -компоненты на O⁻ равны $4(4\pi-2\nu)-2(4\pi/3+2\lambda)+2(4\pi-2\lambda)=8(8\pi/3-\nu-\lambda)=85.6572$ и $4\nu-2(4\pi/3+\lambda+4\pi-2\lambda)+2\lambda=4(\nu+\lambda-8\pi/3)=-42.8285$. Анизотропия поляризации кислородных атомов существенна для сверхпроводящих свойств перовскита [90]. Таким же образом найдём, что в кристалле Cu₂O все диагональные элементы тензора градиента поля равны 0, тогда как абсолютная величина всех недиагональных элементов для Cu⁺ равна $2\cdot 2\mu=42.48187$, и т.д. Эти результаты находятся в полном согласии с прямым численным расчётом [91].

III. 4. 3. Правило Клаузиуса-Моссотти

Приведенные в III. 4. 2 данные о тензоре Лоренца кубической ячейки демонстрируют, что часто матрица L имеет структуру

$$\mathbf{L} = 4\pi/3\mathbf{J} \times \mathbf{I}, \quad (64)$$

диагональные и связывающие блоки матрицы Лоренца диагональны и состоят из $4\pi/3$. Здесь \mathbf{I} единичная матрица 3 порядка, а матрица \mathbf{J} порядка N состоит из 1, N - число ионов в ячейке. Тогда матрица нулевых ГП (5), $\mathbf{A}=\mathbf{a} \times \mathbf{I}$, где \mathbf{a} – диагональная $N \times N$ -матрица ведёт к трехстолбцовой матрице восприимчивостей \mathbf{X}

$$\mathbf{X} = (\mathbf{A}^{-1} - \mathbf{L})^{-1} (\mathbf{j} \times \mathbf{I}) = ((\mathbf{a} \times \mathbf{I})^{-1} - 4\pi/3\mathbf{J} \times \mathbf{I})^{-1} (\mathbf{j} \times \mathbf{I}) = (\mathbf{a}^{-1} - 4\pi/3\mathbf{J})^{-1} \mathbf{j} \times \mathbf{I}. \quad (65)$$

Обращение выполняется с учётом свойств прямых произведений и формулы $(\mathbf{D}-b\mathbf{J})^{-1}=\mathbf{D}^{-1}+[b/(1-\text{Tr}\mathbf{D}^{-1})] \mathbf{D}^{-1}\mathbf{J} \mathbf{D}^{-1}$, где диагональная матрица \mathbf{D} не содержит нулей, а b – константа. Результат принимает следующую форму, где $c_{[t]}$ – тензор локального поля t -ого атома (10), a – нулевая ГП ячейки и ϵ – диэлектрическая проницаемость кристалла:

$$c_{[t]} = 1/(1 - 4a\pi/3), t = 1, 2, \dots, N; a = \sum_{t=1}^N a_{[t]}; \chi = \sum_{t=1}^N a_{[t]}c_{[t]} = a/(1 - 4a\pi/3); (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) = 4\pi a/3. \quad (66)$$

Первая формула свидетельствует, что локальное поле однородно: не зависит от атома, подобно свойству диэлектрической сферы, помещённой в однородное внешнее поле и поляризуемой однородно. Это демонстрирует «самосогласованность» формулы Лоренца (7). Вторая – ведёт к аддитивности поляризуемостей, что вместе с последней формулой означает выполнение всех правил Клаузиуса-Моссотти, установленных для разряжённых газов. Формулы (66) переносят их на кристаллы, в которых выполняются условия (64). К таким относятся кубические ионные кристаллы типа CsCl, NaCl, CaF₂ и ZnS.

Однако перовскит BaTiO₃ и закись меди Cu₂O к таким уже не принадлежат [20]. Всё же и для этих кристаллов можно решить громоздкие линейные уравнения (61) для вектора поляризации с рассмотренными в III. 4. 2 компонентами тензора Лоренца. Результат можно представить в виде формулы Клаузиуса-Моссотти для ε (66), правило аддитивности при этом выполняется, только если вместо поляризуемости кислорода использовать в первом случае

$$\tilde{a}_O = a_O \left(1 + \frac{((4\pi/3 - \nu)a_{Bi} + (\lambda - 4\pi/3)(a_O - a_{Ba}))^2}{1 - 2a_O(3(4\pi/3 - \nu)^2 a_{Bi} + (\lambda - 4\pi/3)^2 (3a_{Ba} + a_O) - \lambda + 4\pi/3} \right). \quad (67)$$

Во втором поправка должна быть определена иначе

$$\tilde{a}_O = \frac{a_O}{1 - 16a_O a_{Cu} \mu^2 / (1 - 2a_{Cu} (2\lambda - 4\pi))} \quad (68)$$

Эти формулы можно рассматривать в качестве некоторого объяснения успешности применения формулы Клаузиуса-Моссотти (*Clausius-Mossotti*) и правила аддитивности для извлечения эмпирических значений ионной поляризуемости из результатов измерений многих типов весьма сложных кристаллов, где эти правила, конечно, не действуют [92]. Поэтому рекомендуемые эмпирические значения разнятся с аналогичными данными из других источников [93], теоретических расчётов, особенно в случае кислорода. Гораздо более естественно было бы применять статистические способы обработки богатого экспериментального материала [92] в сочетании с решением подходящих уравнений (61), в частности, для ферроэлектрических кристаллов с установленной структурой. Результаты, подобные (67-68) для более сложных кристаллов: вюрцита, TiO₂ и численных расчётов диэлектрической проницаемости других соединений можно найти в [20].

Тем не менее эмпирические ионные поляризуемости активно используются в конструировании новых материалов для полупроводниковых устройств [94, 95]. Конструкторы MOSFET-транзисторов [95], получившие тонкие слои TiO₂, обладающие диэлектрической проницаемостью ~3, опирались, как они пишут, на правило <<Cassius-Mosett>>. Это словосочетание наводит на размышления об уже затронутых выше обще-научных проблемах, приоритете, правиле Арнольда, о том, что мы должны знать о предшественниках, обеспечивших тот уровень науки, с которого мы имеем возможность и должны стартовать сегодня.

III. 4.4. Поляризуемости молекул и показатель преломления

Расчёты дипольных взаимодействий в кристаллах сопряжённых углеводородов имеют относительно долгую историю, например [83, 84, 86, 87]. Если позиции молекул в ячейке и тензоры их поляризуемостей известны, уравнения (61-63) позволяют найти тензор восприимчивости кристалла и, следовательно, компоненты его показателя преломления. Эта область создаёт почву для применения данных феноменологических построений и старомодных π -электронных расчётов поляризуемостей, вместо которых здесь применены экспериментальные данные из работ [96, 97]. Таблица 2 даёт примеры таких расчётов. Исходными параметрами для них являются длины векторов элементарной ячейки и углы между ними [98] и направляющие косинусы осей координат молекулы L, M, N относительно осей x, y, z сопровождающей декартовой системы координат (Фиг.4). Для второй молекулы в ячейке они определяются на основе кристаллической симметрии. Ненулевые компоненты тензоров Лоренца, восприимчивости и

Таблица 2. Показатели преломления кристаллов сопряжённых углеводородов

Величина	Направляющие косинусы			Комп. ^a	XX	YY	ZZ	XZ
Нафталин (1.95, 1.73, 1.52)								
Для оси L	0.8741	-0.210	-0.438	L ₁₁	2.3360	7.8733	2.3571	0.2404
Для оси M	0.3704	0.8718	0.3207	L ₁₂	-3.444	4.1078	11.9027	-0.227
Для оси N	0.3143	-0.443	0.8399	χ	0.1220	0.1825	0.1613	-0.051
Главные значения α -тензора	20.2	18.8	10.7	n_i) ^b	1.9466	1.7828	1.4626	[94]
	24.6	18.2	9.6		1.8907	1.8705	1.4486	[95]
	24.1	16.9	10.		1.8632	1.8147	1.4454	Выч.
Антрацен (2.35, 1.82, 1.56)								
Для оси L	0.8593	-0.1248	-0.4960	L ₁₁	0.3300	10.314	1.9222	0.2036
Для оси M	0.3162	0.8919	0.3234	L ₁₂	-7.4828	4.4460	15.6032	-0.1980
Для оси N	0.4020	-0.4347	0.8059	χ	0.1066	0.3709	0.3917	-0.0942
Главные значения α	35.2	25.6	15.2	n_i) ^b	2.5055	2.3793	1.4087	[94]
	40.2	25.7	11.9		2.3481	2.2826	1.3843	[95]
Фенантрен (2.00, 1.75, 1.55)								
Для оси L	0.9633	-0.0856	0.2546	L ₁₁	0.2984	10.304	1.9640	-0.1420
Для оси M	-0.1945	-0.8761	0.4411	L ₁₂	-7.9863	4.6810	15.8717	0.1374
Для оси N	0.1853	-0.4744	-0.8606	χ	0.1032	0.2513	0.1986	0.0395
Главные значения α	35.5	26.6	13.8	n_i) ^b	2.2561	1.9353	1.4425	[95]
	40.3	23.9	14.		2.0392	1.9167	1.4554	Выч.

^a В сопровождающей системе координат. ^b Главные значения показателя преломления, вычисленные для α из работ, упомянутых в последнем столбце, или вычисленные в пи-приближении.

показателя являются выходными данными расчёта. Последние можно сравнить с соответствующими измеренными величинами [96, 97], приведенными после названия молекулы в Табл. 2. Промежуточные параметры находятся в согласии с другими доступными их расчётами. Например, тензор Лоренца для антрацена ровно в 4 π раза больше вычисленного в [89] в соответствии с различием использованных единиц.

III. 4.5. Поверхностная диэлектрическая проницаемость

Как ясно из предыдущего примера, этот параметр диэлектриков важен для применений при использовании тонких слоёв диэлектриков в различных «чипах». Возможность отдельного рассмотрения поверхностных слоёв была упомянута, но не реализована в [99]. Уже упоминалось, что «сляб» кристалла из 5 слоёв ячеек обычно служит хорошей его моделью: средний слой фактически описывает его толщину, а остальные – поверхностные слои. (Под «слябом» будем понимать совокупность нескольких бесконечных в остальных двух измерениях слоёв ячеек). В таком предположении удаётся найти явное весьма хорошее приближённое решение уравнений (61) для векторов поляризации всех 5 слоёв [20], которое можно выразить в форме

$$\chi_1 = \chi_0 + \mathbf{X}'_0(L_1 + L_2)\mathbf{X}, \quad \chi_2 = \chi - \mathbf{X}_0(L'_1\mathbf{W}L'_1 + L'_2)\mathbf{X}_0 \quad (69)$$

Здесь χ_1 – тензор восприимчивости первого, χ_2 – второго слоя, χ_0 – та же величина для уединённого слоя ячеек; $\mathbf{X}_0 = \mathbf{W}(\mathbf{j}\mathbf{x}I)$ – трёхстолбцовая матрица восприимчивостей уединённого слоя, \mathbf{X} определена уравнением (62), как аналогичная матрица для бесконечного кристалла, $\mathbf{W} = (\mathbf{A} - L_0)^{-1}$, L_0 – матрица Лоренца для уединённого слоя. Матрицы L_1 и L_2 дают поля на ионах первого слоя, порождённые векторами поляризации диполей из второго и третьего слоёв; аналогичные величины для 4 и 5 слоёв уже не превышают предела точности данного приближения в согласии с исходным предположением. Штрихованные матрицы описывают обратное влияние первого слоя на второй и третий. Максимальный из отброшенных при обращении матриц вкладов характеризуется весьма малой матрицей $(\mathbf{W}L_1\mathbf{W}L'_1\mathbf{W})^2$.

Формулы (69) дают поправки восприимчивости первого слоя по сравнению с уединённым, второго – по сравнению с толщиной кристалла. Первая из них имеет первый, вторая – второй порядок малости. Рассмотрение поверхностного слоя способом нахождения его отклонений его характеристик от таковых для монослоя предлагалось в [13]. Формула (69) даёт поправку в явном виде. Результаты некоторых численных расчётов [20] представлены в Табл. 3. Для каждого кристалла первая строка содержит компоненту, перпендикулярную

Таблица 3. Поверхностная диэлектрическая проницаемость некоторых кристаллов

Кристалл	ϵ_∞	ϵ_0	ϵ_1	Кристалл	ϵ_∞	ϵ_0	ϵ_1
NaCl	2.676	2.867	2.772	TiCl ₂	3.819	4.171	3.981
	2.676	2.598	2.637		3.867	3.730	3.796
CsF	1.782	1.858	1.822	SiO ₂ (β -кварц)	4.205	4.482	4.350
	1.782	1.750	1.767		3.602	3.195	3.394
CaF ₂	2.075	2.124	2.096	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	8.894	10.374	9.525
	2.075	2.058	2.067		207.294	76.093	145.691
Cu ₂ O	7.558	7.552	9.237	La ₂ O ₃	57.38	57.548	57.332
	7.558	4.810	6.042		8.673	21.522	15.175
CaTiO ₃	4.189	4.776	4.439		7.728	6.526	7.119
	4.189	3.886	4.036				

слою, вторая (и третья) – параллельные слою. Наибольший интерес в этой таблице представляет результат для иттриевой керамики. Значительная величина и необычно большая анизотропия диэлектрической проницаемости YBa₂Cu₃O₇ согласуется с анизотропией её сверхпроводящих свойств.

III. 5. О микроскопическом обосновании формулы Лоренца

Приводимая ниже Табл. 4 иллюстрирует зависимость от расстояния маделунговского поляризующего взаимодействия (МПВ), т.е. $j(\mathbf{r})=g(\mathbf{r})-e/r-g(0)$ характеризующего воздействие всего остального кристалла на молекулы данной ячейки в дополнение к кулоновскому потенциалу, типичному для уединённой молекулы. Именно такая добавка к каждому кулоновскому члену (несущественная постоянная $g(0)$ обычно равна нулю), входящему в квантовый расчёт изолированного содержимого ячейки, должна учитываться, чтобы найти состояние его молекул в кристалле. Разложение этой разности получается на основе (54), (58). Первые его члены $j(\mathbf{r})=-e\mathbf{r}\mathbf{G}+e\mathbf{r}\mathbf{Lr}'/2v$ возникают из ряда Тейлора (58) для дипольного потенциала, где вектор \mathbf{G} (59) и матрица \mathbf{L} (60) вычислены в некоторой промежуточной точке ячейки между теми, которые соединяет вектор \mathbf{r} .

Тем самым приближённая формула позволяет свести МПВ в молекуле к некоторым общим для всей ячейки параметрам \mathbf{G} и \mathbf{L} . Если отнести их к центру кубической ячейки, вследствие инверсии $\mathbf{G}=0$. Приближённая формула – чисто геометрическая. Вектор \mathbf{r} даёт координаты точек относительно центра куба, а r – расстояние от него. Для центра куба тензор Лоренца диагонален и изотропен, и $j(\mathbf{r})$ сводится к $2\pi/3 \cdot r^2$. В таблицу включены точки с удалениями от центра куба, характерными для типичных позиций ионов и вакансий кубического кристалла (Фиг.3).

Для центра ячейки второе приближение не даёт анизотропии, которая учтена включением следующего (четвёртого) приближения, вид которого следует из кубической симметрии: $ar^4+b(x^2y^2+x^2z^2+y^2z^2)$. Мы не будем проводить громоздкого дифференцирования для определения коэффициентов a и b , просто покажем, что их можно подобрать так, чтоб удовлетворительно воспроизвести точные численные значения для типичных точек куба. Очевидно, что для направления на вершину выражение при b равно $r^4/3$, для направления на ребро $r^4/4$, для направления на грань оно равно 0. Положив $a=357/104$, $b=-210/13$, получим значения ППВ (приближённое МПВ), приведенные в таблице. Для точек в пределах сферы с радиусом, равным половине постоянной решётки, аппроксимация вполне приемлема. Полное маделунгово взаимодействие зависит от расстояния по кулоновскому типу [19], тогда как МПВ быстро убывает при сближении точек, что отражает приближённую одинаковость поляризующего действия остального кристалла на близкие точки.

Для дальнейшего существенно, что второе приближение, учитываемое тензором Лоренца тоже удовлетворительно на расстояниях $1/8$ постоянной решётки. Следовательно, поправка к кулоновскому взаимодействию на таких расстояниях даётся анизотропным осцилляторным потенциалом с матрицей силовых констант в виде матрицы тензора Лоренца $j(\mathbf{r})=e\mathbf{r}\mathbf{Lr}'/2v$.

Таблица 4. Аппроксимация поляризующего маделунговского взаимодействия в кубической решётке

Направл.	$r \rightarrow$	$\sqrt{2}/2$	$1/2$	$\sqrt{3}/4$	$1/3$	$1/4$	$1/6$	$1/8$
	$2\pi r^2/3$	1.0472	0.5236	0.3927	0.2327	0.1309	0.0581	0.0327
К ребру	МВ	2.254775	2.467456	2.670873	3.222116	4.127664	6.057560	8.032535
	МПВ	0.840561	0.467456	0.361471	0.222116	0.127664	0.057558	0.032530
	ППВ	0.8958	0.4857	0.3714	0.2252	0.1285	0.0577	0.0326
К вершине	МВ	2.091038	2.412352	2.636813	3.208647	4.123066	6.056596	8.032220
	МПВ	0.676824	0.412352	0.327412	0.208647	0.123066	0.056600	0.032222
	ППВ	0.5592	0.4016	0.3241	0.2086	0.1233	0.0566	0.0322
К грани	МВ		2.741364	2.819553	3.272389	4.143231	6.060589	8.033485
	МПВ		0.741364	0.510154	0.272389	0.143231	0.060589	0.033485
	ППВ		0.7384	0.5134	0.2751	0.1431	0.0608	0.0335

Чтобы найти отклик молекулярного кристалла на действие света есть две возможности, как сказано во Введении. Первая – использовать микроскопические уравнения для вычисления оптических поляризуемостей отдельных молекул, а затем применить феноменологический подход типа рассмотренного в главе второй для НВ кристалла. Вторая – применить микроскопический подход для рассмотрения всего кристалла. Во втором случае исходным приближением могут служить уравнения Хартри-Фока для кристалла с добавкой МПВ к кулоновскому оператору взаимодействия.

Ограничимся нейтральными π -электронными молекулами без постоянного дипольного момента: $\text{Tr} \mathbf{Y} = 0$, $\text{Tr} \mathbf{Y} \mathbf{R}^\mu = 0$, где \mathbf{Y} – матрица остаточных зарядов, \mathbf{R}^μ – координат пи-центров, μ – индекс координаты, а жирный шрифт относится к матрицам π -электронном базисе. Учёт ППВ в виде осцилляторного потенциала в этом случае не изменяет основного состояния молекулы в кристалле. Однако индуцированные дипольные моменты взаимодействуют друг с другом, что ведёт к отличию восприимчивости кристалла от суммы поляризуемостей его молекул.

Оператор, соответствующий потенциалу $j(\mathbf{r}) = e \mathbf{L} \mathbf{r} / 2v$, как и кулоновский оператор в уравнениях Хартри-Фока, диагонален. В π -электронном приближении он действует на электронное распределение \mathbf{U} так: $\hat{j}(\mathbf{U}) = -e \mathbf{R}^\mu \mathbf{L}_{\mu\nu} \text{Tr}(\mathbf{R}^\nu \mathbf{U}) / v$ [25]. Здесь тензор Лоренца «перемешивает» три координатные матрицы, так как мы подразумеваем суммирование по повторяющимся индексам.

Пусть теперь \mathbf{U}^μ обозначает поправку к матрице \mathbf{Y} для всего кристалла, возникающую под действием света. Тогда в линейном неоднородном матричном уравнении хартри-фовской теории возмущений [98], которое определяет \mathbf{U}^μ в кристалле, в правой части фигурирует $-\mathbf{R}^\mu$, а в левой появится добавка $\hat{j}(\mathbf{U}^\mu) = -e \mathbf{R}^\lambda \mathbf{L}_{\lambda\rho} \text{Tr}(\mathbf{R}^\rho \mathbf{U}^\mu) / v$ по сравнению с уравнением для свободной молекулы. По определению [100] компоненты ПЛ в кристалле и в молекуле соответственно равны $\kappa^{\mu\rho} = -\text{Tr}(\mathbf{U}^\mu \mathbf{R}^\rho)$ и $\alpha^{\mu\rho} = -\text{Tr}(\mathbf{T}^\mu \mathbf{R}^\rho)$, \mathbf{T}^μ -аналог \mathbf{U}^μ для свободной молекулы. Следовательно, после того, как левая часть восстановит такой вид, как в свободной молекуле, в правой в роли \mathbf{R}^μ появится $\mathbf{R}^\mu + \kappa^{\mu\rho} \mathbf{L}_{\lambda\rho} \mathbf{R}^\lambda / v$ – линейная комбинация матриц \mathbf{R}^μ . В силу линейности оператора в левой части решением будет аналогичная комбинация матриц \mathbf{T}^μ , а именно $\mathbf{U}^\mu = (\delta_\lambda^\mu + \kappa^{\mu\rho} \mathbf{L}_{\rho\lambda} / v) \mathbf{T}^\lambda$. Отсюда сразу следует связь между поляризуемостями молекулы в кристалле и свободной молекулы:

$$\kappa^{\mu\lambda} = -\text{Tr} \mathbf{U}^\mu \mathbf{R}^\lambda = -\text{Tr} \mathbf{T}^\mu \mathbf{R}^\rho (\delta_\rho^\lambda + \kappa^{\rho\sigma} \mathbf{L}_{\sigma\lambda} / v) = \alpha^{\mu\rho} (\delta_\rho^\lambda + \kappa^{\rho\sigma} \mathbf{L}_{\sigma\lambda} / v) \quad (70)$$

Если это преобразование записать, как матричное для нулевой НГ, с учётом (5) оно переходит в (12). Тем самым показано (подчеркнём, без применения теории возмущений по поправке к межэлектронному взаимодействию), что уравнение Лоренца выполняется и восприимчивость χ кристалла есть *поляризуемость молекулы в кристалле κ , делённая на объём ячейки*. Одновременно выявились приближения, при которых это имеет место. Аналогичным образом выводятся при тех же приближениях и формула Бломбергера (см. [25]).

IV. Заключение

Основная цель данной статьи состояла в изложении современных формальных методов описания электростатики кристаллов и близких проблем с единой точки зрения. В то же время на примере рассматриваемой проблематики имело также смысл продемонстрировать, что даже в

такой устоявшейся и, казалось бы, вполне завершённой области классической физики, как электростатика ионных кристаллов, есть ещё немало интересных, сохраняющих актуальность проблем различного уровня. Для каждой из подобных проблем необходим свой не лежащий на поверхности математический подход: комбинаторика, алгебра, специальные функции и др. даже теория чисел. На примере этой области можно прикоснуться и к таким общенаучным понятиям, как приоритет, и к тому, чем мы обязаны нашим предшественникам, таким, как например, Клаузиус и Моссотти, Поккельс и Керр, не говоря уже о таких классиках науки, как Максвелл, Фарадей и Шрёдингер, за их бесплатную интеллектуальную собственность, кроме убеждения в бессмертности их идей и имён. В этом смысле данная статья примыкает к работе [32], помещённой в данном сборнике. Наконец, автор надеется, что электростатические и более общие электродинамические аспекты физикохимии молекулярных кристаллов не исчерпаны, и новые исследователи здесь найдут живую сферу приложений.

Литература

1. Born, M. Proc. Roy. Soc. 1934, A143, 410-437; Born, M.; Infeld, L. *ibid*, A144, 425.
2. Mayer-Geoppert, M. Naturw. 1929, 77, 932-945; Ann. Phys., 1931, 9, 273.
3. Heitler, W. Quantum theory of radiation; Clarendon Press: Oxford, 1936, pp.430.
4. Avetissian, H.K. Relativistic nonlinear electrodynamics; Springer: N.Y., 2006, pp.334.
5. Puri, R. Mathematical methods of quantum optics; Springer-Verlag: Berlin, 2001, pp.285.
6. Bloembergen, N. Nonlinear optics; W.A. Benjamin Inc.: N.Y., 1965, pp. 222.
7. Хохлов, Р. В.; Ахманов, С. А. Проблемы нелинейной оптики; Наука: М., 1964 стр.247.
8. Lalanne, J.; Ducasse, A.; Kielich, S. Laser-molecule interaction; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1996, pp.324.
9. He, G.S.; Liu, S.H. Physics of nonlinear optics; World Science: Singapore, 1999, pp.552.
10. Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, Devices; Chemla, D.; Zyss, J.; Eds.; Acad., Boston, 1993.
11. Principles, applications of nonlinear optical materials; Munn, R.; Ironside, C.; Eds.; Blackie Acad., 1993.
12. Armstrong, J.A.; Bloembergen N.; Ducuing, J.; Pershan P.S. Phys. Rev. 1962, 127, 1918.
13. Hurst, M.; Munn, R. W. J. Mol. Electr. 1986, 2, 39; *ibid* 103.
14. Malagoli, M.; Munn, R.W. J. Chem. Phys. 1997, 107, 7926.
15. Winterfeldt, C., Spielmann, C.; Gerber, G. Rev.Mod.Phys. 2008, 80, 117.
16. Spielmann, C.; Burnet, B.H., Sartania, S. et al Science 1997, 278, 661.
17. Lewnstein, P. Balcou, Ivanov, M. et al Phys.Rev.A 1994, 2117.
18. Munn, R.W. Mol. Phys. 1988, 64, 1-20.
19. Mestechkin, M. M. J Ph. Ch. Ref. Data. 2000, 29, 571.
20. Mestechkin, M. M. 2004 Solid State Science, 6, 769.
21. Ashwell, G.J.; Jackson, P.D.; Crossland, W.A et al Nature 1992, 357, 393; *ibid*. 1994, 368, 438.
22. Mestechkin, M. M. Opt. Comm. 2001, 198, 199-206; *ibid* 2007, 273, 564.
23. Mestechkin, M. M. JCMSE. 2008, 8, 343.
24. Mestechkin, M. M.; Whyman, G. E. Opt. Comm. 1994, 109, 410.
25. Mestechkin, M. M. JCMSE. 2008, 8, 71.
26. Riordan, J. Introduction to combinatorial analysis; John Wiley Sons Inc.: N.Y., 1958, pp.287.
27. Riordan, J. Combinatorial identities, 1968, pp.255; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1968, pp.255.
28. Brouder, C.; Mestre, A.; Patras. F. J. Math. Phys. 2010, 51, 072104.
29. Evald, P.P. Ann.Phys.Lpz. 1921, 64, 253.
30. Madelung, E. Z. Phys. 1918. 19, 524.
31. Born, M. Z. Phys. 1921, 124, 7; Born M., Geoppert-Mayer, M. Handb. Phys. 24, 708.
32. Лузанов, А. В. Вестн. Харьк. Ун-та. 2012, 1026, 59.
33. Tosi, M.P. Solid State Phys. 1964, 16, 1.
34. Sherman, J. Chem. Revs. 1932, 11, 93.
35. Kittel, C. Introduction to solid state physics; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1956, pp.571.
36. Huag, A. Theoretical Solid State Physics; Pergamon Press, N.Y., 1972, pp.587.

37. Павинский, П. П. Введение в теорию твёрдого тела; ЛГУ, Ленинград, 1979, стр. 372.
38. Torrance, J.B.; Metzger, R.M. et al. *J. Solid State Chem.* 1991, 90, 168; *Physica C*, 1991, 182, 351.
39. O'Keefe, M.J. *J. Solid State Chem.* 1991, 85, 108.
40. Fleming, R.M.; Rosseinsky, M.J.; Ramirez A.P. et al. *Nature* 1991, 352, 701.
41. Li, J.; Liu, H.L.; Ladik, J. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 230, 414.
42. Metzger, R.M. *J. Chem. Phys.* 1972, 57, 1870; *ibid* 1976, 64, 2069.
43. Ragavendran, K.; Vasudevan, D.; Veluchamy, A. et al. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 16899.
44. Hummer, G. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 235, 297.
45. York, D.; Jang, W. 1994, *J. Chem. Phys.* 101, 3298.
46. Nymand, T.M.; Linse P. *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 6152.
47. Jonson, Q.C.; Templeton, D.H. *J.Chem.Phys.* 1961, 34, 2004.
48. Sakamoto, J. *J. Chem. Phys.* 1958, 28, 164.
49. Hartman, P. *Acta Cryst.* 1958, 11, 365.
50. Adrian, F.J. *Phys. Rev.* 1988, B 37, 2326; *ibid* B 38, 2426.
51. Evjen, H.M. *Phys. Rev.* 1932, 39, 675.
52. Dahl J.P. *Phys. Chem. Solids.* 1965, 26, 33.
53. Кузнецов Д.С. Специальные функции, Высшая школа, М, 1965 стр.423.
54. Градштейн, И.С.; Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, ФМ, М, 1962, с.1100.
55. Mestechkin, M.M.; Gutyrva, L.S. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1993, 5, 6683.
56. Kleber, W.N. *Ib. Min. Geol. Paleont.* 1939, A75, 72.
57. Herzfeld, K.F. *Z.Phys. Chem. (Frankfurt).* 1923, 105, 329.
58. Hund, F. *Z. Phys.* 1935, 94, 11.
59. Benson, G.C.; van Zeggeren, F. *J. Chem. Phys.* 1957, 26, 1083.
60. Lennard-Jones, J.E.; Dent, B.M. *Phil. Mag.* 1927, 3, 1204.
61. Холопов, Е. В. УФН 2004, 174, 1033; ЖСХ 2011, 52, 15.
62. Местечкин, М. М.; Вульфов, А. Л. *Опт. и спектр.*, 2006, 100, 59.
63. *Handbook of Mathematical Functions*, Eds. Abramovitz M.; Stegun I.A. Dover Publ., NY, 1972.
64. Crandal, R.E. *Exp. Math.* 1999, 8, 367.
65. Glasser, M.L. *J.Math.Phys.* 1973, 14, 409, *ibid* 701.
66. Hajj, F.Y. *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 891.
67. Kukhtin, W.; Shramko, O.V. *Phys. Lett.* 1991, A156, 257; *J. Phys. A. Math.Gen.* 1993, 26, L963.
68. Crandal, R.E.; Delord, J.F. *J. Phys. A. Math. Gen.* 1987, 20, 2279.
69. Magnus, W.; Oberhettinger, F. *Formeln Sätze speziellen Funktionen mathematischen Physik*, Springer-Verlag: Heidelberg, 1948.
70. Magnus, W.; Oberhettinger, F. *Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics.* Chelsea, NY, 1949.
71. Magnus, W.; Oberhettinger, F.; Soni, R.P. *Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics.* Springer-Verlag, NY, 1966.
72. Sperb, R. *Mol. Simul.* 1998, 20, 179; *ibid* 1999, 22, 199; *ibid* 2001, 27, 61.
73. Lekner, J. *Mol. Simul.* 1998, 20, 357.
74. Erdelyi, A; Magnus, W.; Oberhettinger, F. Tricomi, F.G. *Tables of integral transforms.* 1954, McGraw-Hill.
75. Hylleraas, E.A. *Z. Phys.* 1927, 44, 871.
76. Местечкин, М.М.; Вайман Г.Е. ЖСХ. 1997, 38, 1122.
77. Mestechkin, M.M.; Whyman, G.E. *Mol. Mater. C.* 1996, 8, 161.
78. Mestechkin, M.M.; Whyman, G.E. *Computing Letters.* 2008, 4, 73.
79. Swami, N.; You, Y.; Tompson, M.E.; Koel, B. E. *J. Appl.Phys.* 1999, 85, 3696; *J.Vac.Sci.Tech.* 1998, 16, 2395.
80. Mestechkin, M. *J. Phys.:Cond. Matt.* 1997, 9, 157.
81. Kelires, P.C.; Das, T.P. *Hyperfine Interact.* 1987, 34, 285.
82. Heifits, E.; Goddard III, W.A.; Kotomin, E.A.; et al. *Phys.Rev.* 2004, B69, 035408.

83. Kornfeld, H. *Z.Phys.* 1924, 22, 27.
84. McKeehan, L.W. *Phys. Rev.* 1933, 43, 913; *ibid* 72 (1947), 78.
85. Luttinger, J.M.; Tisza, L. *Phys. Rev.* 1946, 70, 954; *ibid* 1947, 72, 257.
86. de Wette, F.W.; Schacher G.E. *Phys.Rev.* 1965, 137, A78.
87. Philpott, M.R.; Sherman, P.G. *Phys.Rev.* 1975, B12, 5381.
88. Munn, R.W.; Shabat M.M. *Organic materials for nonlinear optics*, 137,1993, 3. 25. Publ. RSC.
89. Cummins, P.G.; Dummur, D.A.; Munn, R.G.; Newham, R. G. *Acta Cryst.* 1976, A32, 847.
90. Mestechkin, M.; Whyman, G.; Klimko G. *Mol.Phys.* 1994, 82, 1079.
91. Mestechkin, M. M. *J. Phys.:Cond. Matt.* 1995, 7, 611.
92. Shannon, R. D. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73, 348.
93. *Handbook of Chemistry and Physics*, 82 ed; Chemical Rubber Corp., Boca Raton, FL, 2001.
94. Kingon, A. I.; Maria, J.-P; Streifer, S.K. *Nature* 2000, 406, 1032.
95. Campbell, S.A. *IEEE Trans. Electron Devices.* 1997, 44, 104.
96. Cheng, C. L.; Murphy, D. S.; Ritchie, D. R. *Austr.J.Chem.*, 1972, 25, 130.
97. Вукс, М. Ф. *Опт. и спектр.*, 1966, 20, 361..
98. Philpott, M. R. *J. Chem. Phys.* 1973, 58, 588.
99. Munn, R.W.; Shabat, M.M.; Mothersdale, S.E. *Organic materials for nonlinear optics.* 91, 1991, 34. Publ. RSC.
100. Mestechkin, M.M. *Computing Letters.* 2007, 3, 301.

References

1. Born, M. *Proc. Roy. Soc.* 1934, A143, 410-437; Born, M.; Infeld, L. *ibid*, A144, 425.
2. Mayer-Geoppert, M. *Naturw.* 1929, 77, 932-945; *Ann. Phys.*, 1931, 9, 273.
3. Heitler, W. *Quantum theory of radiation*; Clarendon Press: Oxford, 1936, pp.430.
4. Avetissian, H.K. *Relativistic nonlinear electrodynamics*; Springer: N.Y., 2006, pp.334.
5. Puri, R. *Mathematical methods of quantum optics*; Springer-Verlag: Berlin, 2001, pp.285.
6. Bloembergen, N. *Nonlinear optics*; W.A. Benjamin Inc.: N.Y., 1965, pp. 222.
7. Hohlov, R. V; Ahmanov, S. A. *Problemy' nelineynoy optiki*; Nauka: M., 1964 str.247.
8. Lalanne, J.; Ducasse, A.; Kielich, S. *Laser-molecule interaction*; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1996, pp.324.
9. He, G.S.; Liu, S.H. *Physics of nonlinear optics*; World Science: Singapore, 1999, pp.552.
10. *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, Devices*; Chemla, D.; Zyss, J.; Eds.; Acad., Boston, 1993.
11. *Principles, applications of nonlinear optical materials*; Munn, R.; Ironside, C.; Eds.; Blackie Acad., 1993.
12. Armstrong, J.A.; Bloembergen N.; Ducuing, J.; Pershan P.S. *Phys. Rev.* 1962, 127, 1918.
13. Hurst, M.; Munn, R. W. *J. Mol. Electr.* 1986, 2, 39; *idid* 103.
14. Malagoli, M.; Munn, R.W. *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 7926.
15. Winterfeldt, C., Spielmann, C.; Gerber, G. *Rev.Mod.Phys.* 2008, 80, 117.
16. Spielmann, C.; Burnet, B.H., Sartania, S. et al *Science* 1997, 278, 661.
17. Lewnstein, P. Balcou, Ivanov, M. et al *Phys.Rev.A* 1994, 2117.
18. Munn, R.W. *Mol. Phys.* 1988, 64, 1-20.
19. Mestechkin, M. M. *J Ph. Ch. Ref. Data.* 2000, 29, 571.
20. Mestechkin, M. M. *2004 Solid State Science*, 6, 769.
21. Ashwell, G.J.; Jackson, P.D.; Crossland, W.A et al *Nature* 1992, 357, 393; *ibid.* 1994, 368, 438.
22. Mestechkin, M. M. *Opt. Comm.* 2001, 198, 199-206; *ibid* 2007, 273, 564.
23. Mestechkin, M. M. *JCMSE.* 2008, 8, 343.
24. Mestechkin, M. M.; Whyman, G. E. *Opt. Comm.* 1994, 109, 410.
25. Mestechkin, M. M. *JCMSE.* 2008, 8, 71.
26. Riordan, J. *Introduction to combinatorial analysis*; John Wiley Sons Inc.: N.Y., 1958, pp.287.
27. Riordan, J. *Combinatorial identities*, 1968, pp.255; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1968, pp.255.
28. Brouder, C.; Mestre, A.; Patras. F. *J. Math. Phys.* 2010, 51, 072104.
29. Evald, P.P. *Ann.Phys.Lpz.* 1921, 64, 253.
30. Madelung, E. *Z. Phys.* 1918. 19, 524.

31. Born, M. Z. Phys. 1921, 124, 7; Born M., Geoppert-Mayer, M. Handb. Phys. 24, 708.
32. Luzanov, A. V. Kharkiv Univ. Bullet. 2012, 1026, 59.
33. Tosi, M.P. Solid State Phys. 1964, 16, 1.
34. Sherman, J. Chem. Revs. 1932, 11, 93.
35. Kittel, C. Introduction to solid state physics; John Wiley Sons Inc., N.Y., 1956, pp.571.
36. Huang, A. Theoretical Solid State Physics; Pergamon Press, N.Y., 1972, pp.587.
37. Pavinskiy, P. P. Vvedenie v teoriyu tve'rdogo tela; LGU, Leningrad, 1979, str. 372.
38. Torrance, J.B.; Metzger, R.M. et al J. Solid State Chem. 1991, 90, 168; Physica C, 1991, 182, 351.
39. O'Keeffe, M.J. J. Solid State Chem. 1991, 85, 108.
40. Fleming, R.M.; Rosseinsky, M.J.; Ramirez A.P. et al. Nature 1991, 352, 701.
41. Li, J.; Liu, H.L.; Ladik, J. Chem. Phys. Lett. 1994, 230, 414.
42. Metzger, R.M. J. Chem. Phys. 1972, 57, 1870; *ibid* 1976, 64, 2069.
43. Ragavendran, K.; Vasudevan, D.; Veluchamy, A. et al. J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 16899.
44. Hummer, G. Chem. Phys. Lett. 1995, 235, 297.
45. York, D.; Jang, W. 1994, J. Chem. Phys. 101, 3298.
46. Nymand, T.M.; Linse P. J. Chem. Phys. 2000, 112, 6152.
47. Jonson, Q.C.; Templeton, D.H. J.Chem.Phys. 1961, 34, 2004.
48. Sakamoto, J. J. Chem. Phys. 1958, 28, 164.
49. Hartman, P. Acta Cryst. 1958, 11, 365.
50. Adrian, F.J. Phys. Rev. 1988, B 37, 2326; *ibid* B 38, 2426.
51. Evjen, H.M. Phys. Rev. 1932, 39, 675.
52. Dahl J.P. Phys. Chem. Solids.1965, 26, 33.
53. Kuznecov D.S. Special'ny'e funkcii, Vy'sshaya shkola, M, 1965 str.423.
54. Gradshteyn, I.S.; Ry'jik I.M. Tablicy' integralov, summ, ryadov i proizvedeniy, FM, M, 1962, s.1100.
55. Mestechkin, M.M.; Gutyrya, L.S. J. Phys.: Condens. Matter. 1993, 5, 6683.
56. Kleber, W.N. Ib. Min. Geol. Paleont. 1939, A75, 72.
57. Herzfeld, K.F. Z.Phys. Chem. (Frankfurt). 1923, 105, 329.
58. Hund, F. Z. Phys. 1935, 94, 11.
59. Benson, G.C.; van Zeggeren, F. J. Chem. Phys. 1957, 26, 1083.
60. Lennard-Jones, J.E.; Dent, B.M. Phil. Mag. 1927, 3, 1204.
61. Holopov, E. V. UFN 2004, 174, 1033; JSH 2011, 52, 15.
62. Mestechkin, M. M.; Vul'fov, A. L. Opt. i spektr. 2006, 100, 59.
63. Handbook of Mathematical Functions, Eds. Abramovitz M.; Stegun I.A. Dover Publ., NY, 1972.
64. Crandal, R.E. Exp. Math.1999, 8, 367.
65. Glasser, M.L. J.Math.Phys.1973, 14, 409, *ibid* 701.
66. Hajj, F.Y. J. Chem. Phys. 1972, 56, 891.
67. Kukhtin, W.; Shramko, O.V. Phys. Lett. 1991, A156, 257; J. Phys. A. Math.Gen.1993, 26, L963.
68. Crandal, R.E.; Delord, J.F. J. Phys. A. Math. Gen.1987, 20, 2279.
69. Magnus, W.; Oberhettinger, F. Formeln Sätze speziellen Funktionen mathematischen Physik, Springer-Verlag: Heidelberg, 1948.
70. Magnus, W.; Oberhettinger, F. Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics. Chelsea, NY, 1949.
71. Magnus, W.; Oberhettinger, F.; Soni, R.P. Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics. Springer-Verlag, NY, 1966.
72. Sperb, R. Mol. Simul. 1998, 20, 179; *ibid* 1999, 22, 199; *ibid* 2001, 27, 61.
73. Lekner, J. Mol. Simul. 1998, 20, 357.
74. Erdelyi, A; Magnus, W.; Oberhettinger, F. Tricomi, F.G. Tables of integral transforms.1954, McGraw-Hill.
75. Hylleraas, E.A. Z. Phys. 1927, 44, 871.
76. Mestechkin, M.M.; Vayman G.E. JSH. 1997, 38, 1122.
77. Mestechkin, M.M.; Whyman, G.E. Mol. Mater. C. 1996, 8, 161.

78. Mestechkin, M.M.; Whyman, G.E. Computing Letters. 2008, 4, 73.
79. Swami, N.; You, Y.; Tompson, M.E.; Koel, B. E. J. Appl.Phys. 1999, 85, 3696; J.Vac.Sci.Tech. 1998, 16, 2395.
80. Mestechkin, M. J. Phys.:Cond. Matt. 1997, 9, 157.
81. Kelires, P.C.; Das, T.P. Hyperfine Interact.1987, 34, 285.
82. Heifits, E.; Goddard III, W.A.; Kotomin, E.A.; et al. Phys.Rev. 2004, B69, 035408.
83. Kornfeld, H. Z.Phys. 1924, 22, 27.
84. McKeehan, L.W. Phys. Rev. 1933, 43, 913; ibid 72 (1947), 78.
85. Luttinger, J.M.; Tisza, L. Phys. Rev. 1946, 70, 954; ibid 1947, 72, 257.
86. de Wette, F.W.; Schacher G.E. Phys.Rev. 1965, 137, A78.
87. Philpott, M.R.; Sherman, P.G. Phys.Rev. 1975, B12, 5381.
88. Munn, R.W.; Shabat M.M. Organic materials for nonlinear optics, 137,1993, 3. 25. Publ. RSC.
89. Cummins, P.G.; Dummur, D.A.; Munn, R.G.; Newham, R. G. Acta Cryst. 1976, A32, 847.
90. Mestechkin, M.; Whyman, G.; Klimko G. Mol.Phys. 1994, 82, 1079.
91. Mestechkin, M. M. J. Phys.:Cond. Matt. 1995, 7, 611.
92. Shannon, R. D. J. Appl. Phys., 1993, 73, 348.
93. Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed; Chemical Rubber Corp., Boca Raton, FL, 2001.
94. Kingon, A. I.; Maria, J.-P; Streifer, S.K. Nature 2000, 406, 1032.
95. Campbell, S.A. IEEE Trans. Electron Devices. 1997, 44, 104.
96. Cheng, C. L.; Murphy, D. S.; Ritchie, D. R. Austr.J.Chem., 1972, 25, 130.
97. Vuks, M. F. Opt. i spektr. 1966, 20, 361.
98. Philpott, M. R. J. Chem. Phys. 1973, 58, 588.
99. Munn, R.W.; Shabat, M.M.; Mothersdale, S.E. Organic materials for nonlinear optics. 91, 1991, 34. Publ. RSC.
100. Mestechkin, M.M. Computing Letters. 2007, 3, 301.

Поступила в редакцію 22 юня 2012 г.

М. М. Местечкін. Електростатика іонних і молекулярних ідеальних кристалів.

Представлено огляд і нові результати з теорії нелінійно-оптичних і поляризаційних характеристик іонних і молекулярних кристалів. Узагальнено на будь-який порядок нелінійності формулу Бломберга-Армстронга для першої нелінійної сприйнятливості (НВ) молекулярного кристала в термінах гіперполяризованості (ГП) молекулярних одиниць. Вона враховує дисперсію ГП і представлена через ті самі величини, що й оригінальна формула. Розвинено графічну техніку щодо зображення тензора НВ через молекулярні ГП рангів, що не переважають ранг НВ. Діаграмна техніка заснована на картині графів кореневих дерев. Дерево відповідає окремому члену розкладу НВ - добутку ГП і однозначно задає набір аргументів ДП в їх повному позначенні, їх ранги, кратності частот і т.п., а також цілочисельний множник при даному члені.

Докладно викладаються методи обчислення тензора Лоренца і потенціал Маделунга в іонних і молекулярних кристалах на основі розкладів за функціями Макдональда з наростаючим аргументом. Наводяться приклади обчислень обох величин в різноманітних іонних і молекулярних кристалах та їх шарах. Отримано значення градієнта поля, показника заломлення, діелектричної проникності поверхневих і тонких шарів, залежностей локального потенціалу від формальних зарядів іонів і т.п.. Ці дані використано для порівняння з експериментом і описування інших специфічних властивостей кристалів.

Формулу Лоренца, що слугує основою феноменологічної теорії реактивного поля, виведено з мікроскопічної тимчасової теорії Хартрі-Фока для кристалічної молекулярної поляризованості (ПЛ) на прикладі супряжених вуглеводнів. Використано друге наближення для поляризуючого маделунгівського потенціалу по міжелектронній відстані, виражене через тензор Лоренца. З цієї поправкою до кулонівської взаємодії електронів гартрі-фоківське рівняння для ПЛ молекули в кристалі розв'язується без подальших спрощень і веде до співвідношення між ПЛ молекули в кристалі і ПЛ вільної молекули, що таким чином набуває форму рівняння Лоренца.

Ключові слова: гіперполяризованість, нелінійна сприйнятливість, тензор Лоренца, потенціал Маделунга, теорія реактивного поля і часовий гартрі-фоківський підхід.

M. M. Mestechkin. Electrostatics of ionic and molecular ideal crystals.

Short review and some new results on nonlinear optical and polarization characteristics of ionic and molecular crystals are presented. The Bloembergen-Armstrong formula for the first nonlinear susceptibility (NS) of a molecular crystal in terms of constituting molecules hyperpolarizabilities (HP) is generalized to an arbitrary order of nonlinearity and expressed in the same terms as the original one. The HP dispersion is accounted. The graphic technique is employed. NS is expressed through HP of all orders not exceeding that of NS. The diagrams are built of root trees graphs. Each tree corresponds to a term of NS expansion which is a product of HP with frequency-arguments and ranks determined by the peculiarities of the corresponding tree. The integer coefficient at the product is also defined by the tree structure.

The methods of the Lorentz tensor and Madelung potential are described in detail for molecular and ion crystals of various types. This approach is based on expansions over McDonald function of increasing arguments. The examples of calculations of both quantities in various ionic and molecular crystals and their layers are given. The obtained values of electric field gradient, refraction index, electric permittivity in bulk, surface and lone layers, and found linear interrelations between ionic local potentials and their formal charges etc. are used for comparison with the experiment and description of other specific properties of crystals.

The Lorentz formula of the phenomenological reaction field theory is derived from the microscopic time-dependent Hartree-Fock HP equations for conjugated hydrocarbons. The Madelung polarization potential is included in an approximate form of oscillator potential with the Lorentz tensor as the force constants matrix. The Hartree-Fock equations for the optical polarizability (PL) with this Madelung correction are solved without further approximations. The solution can be put in the form of the Lorentz interrelation between the PL of molecule in crystal and the free molecule PL.

Key words: hyperpolarizability, nonlinear susceptibility, Lorentz tensor, Madelung potential, reaction field theory and time-dependent Hartree-Fock approach.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541

ПРИМЕНЕНИЕ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ В ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

М. В. Базилевский, А. В. Одинок

Рассматриваются реакции переноса заряда (ПЗ) в конденсированной фазе со специальным акцентом на применение аппарата матрицы плотности в качестве рабочего инструмента. Стандартная теория ПЗ в полярных жидкостях (Маркус, Левич, Догондзе, Джортнер и др.) описана в виде краткого обзора. Модель твердофазных реакций ПЗ в приближении локальной моды, взаимодействующей с фононным спектром среды, излагается на основе современного исследования, выполняемого в нашей группе.

Ключевые слова: перенос заряда, фононный спектр, локальная мода, релаксация в конденсированной фазе.

Метод квантово-механической матрицы плотности успешно применяется в теоретических исследованиях химических объектов и процессов. Сюда, прежде всего, относятся приложения в теории строения молекул [1,2], магнитно-резонансной радиоспектроскопии [3-5], а также в теории химических реакций. Данный обзор посвящен именно последней теме.

Динамика химической подсистемы в среде

Рассматривается молекулярная подсистема (координаты x), погруженная в непрерывную среду (координаты Q). Гамильтониан имеет вид

$$H(x, Q) = h_1(x) + h_2(Q) + W(x, Q) \quad (1)$$

где первые два слагаемых обозначают гамильтонианы изолированных подсистем (x) и (Q), а последний член представляет их взаимодействие. Матрица плотности (МП) $\sigma[xQ; x'Q']$ может быть представлена в виде сложной комбинации функциональных интегралов [6-8]. После интегрирования по координатам среды возникает редуцированная МП $\sigma[x, x']$. Она выражена через так называемый функционал влияния [6,9], который содержит всю информацию о влиянии среды на эволюцию координат x . Для анализа запутанной структуры этого выражения используется специальная диаграммная техника. Она позволяет сформулировать приближенные вычислительные алгоритмы при тех или иных значениях параметров всей системы. Альтернативный подход основан на квантовом релаксационном уравнении для редуцированной МП $\sigma[x, x']$ [10-13]:

$$\dot{\sigma}(t) = \frac{1}{\hbar} [\hat{h}_1, \sigma] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\infty} R(t-\tau) \sigma(\tau) d\tau \quad (2)$$

Символ $[\dots, \dots]$ означает коммутацию матриц. Четырехиндексный тензор $R(t)$ (релаксационный тензор) описывает влияние среды на эволюцию координат x . Для осцилляторной модели координат Q известно явное выражение его элементов $R_{n_1 n_2, n_3 n_4}$ в рамках теории возмущений второго порядка.

Сложная система интегро-дифференциальных уравнений (2) упрощается в рамках приближения Редфильда, которое заменяет в нем второй нелокальный релаксационный член на локальное (Марковское) выражение [14,15]:

$$-\frac{1}{\hbar^2} R' \sigma(t); \quad R' = \int_0^{\infty} R(t) dt \quad (3)$$

Тензор R' , называемый тензором Редфильда, не зависит от времени. Это приближение основано на гипотезе, что временной интервал изменения координат x (матрицы σ) много меньше характерного временного масштаба тензора $R(t)$. Полное уравнение (2) обычно применяется в

спектроскопических приложениях к модельным двухуровневым системам x . Расчет многоуровневых молекулярных систем в приближении Редфильда требует решения больших систем обычных алгебраических уравнений и вполне доступен.

Химическая реакция в среде

Модель реакции иллюстрируется Рисунком 1. Химическое преобразование системы заключается в изменении структуры, которое можно описать через изменение равновесных положений ее пространственных координат Q_v . Весь ансамбль координат Q_v обозначается как Q . В рамках простейшей гармонической модели многомерный потенциал системы $U(Q)$ (точнее, ее свободная энергия) смещается вдоль некоторого одномерного направления, называемого «координатой реакции». В гармоническом приближении эта координата является линейной комбинацией координат Q_v . Сдвиг положения равновесия считается единственным изменением, происходящим в системе, т.е. изменение формы потенциала U (нормальных мод и их частот) не учитывается.

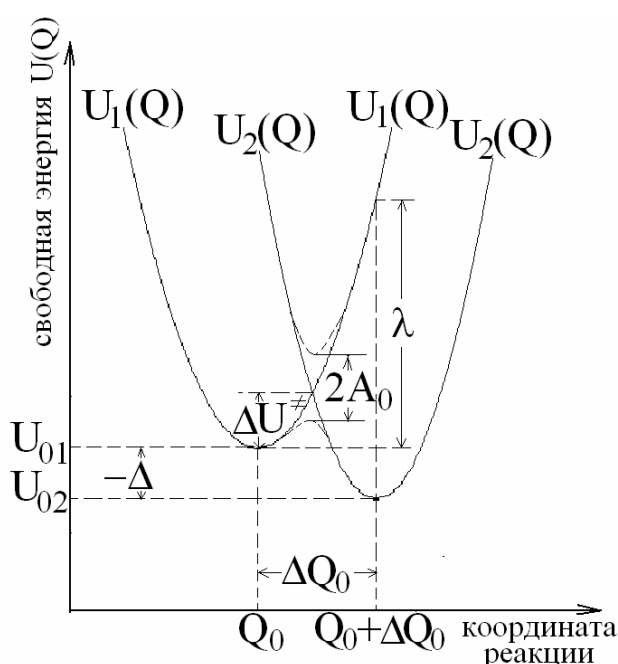


Рис. 1. Многомерные потенциальные поверхности для реакции переноса электрона; Q – поляризационные координаты среды. Квантовые уровни энергии в потенциальных ямах не показаны

Квантовая подсистема (электрон) описывается всего двумя состояниями, которым соответствуют два смещенные параболоида с двумя минимумами в точках Q_0 и $Q_0 + \Delta Q_0$. После учета этого сдвига координата электрона x уже больше нигде не появляется. Параболоиды $U_1(Q)$ и $U_2(Q)$ представляют координаты среды Q . На полном уровне описания учитывается наличие в них дискретных квантовых состояний с индексами n и n' . При классическом описании уровни энергии размазаны в сплошной спектр для каждой моды Q_v . Однако, поскольку спектр частот непрерывен, полный энергетический спектр остается непрерывным даже при квантовом рассмотрении.

В квантовой теории константа скорости реакции описывается в виде ($k_B T$ – Больцмановский фактор):

$$K(T) = C(T) / Z(T)$$

$$C(T) = \sum_{n,n'} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) P_{nn'} \quad (4)$$

$$Z(T) = \sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)$$

Здесь $C(T)$ – ненормированный поток вероятности (размерность обратное время, t^{-1}), а Z – нормировочный множитель, называемый далее статсуммой; ε_n – энергии осцилляторных уровней с квантовым числом n , которое в рассматриваемом случае представляет собой многомерный вектор. Вероятность в единицу времени $P_{nn'}$ описывает переходы между состояниями n (левая потенциальная яма на Рис. 1) и n' (правая потенциальная яма). Они вычисляются в приближении Ферми

$$P_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar} A_{nn'}^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} + \Delta) \quad (5)$$

Здесь $A_{nn'}$ – матричный элемент взаимодействия между состояниями n и n' (амплитуда перехода), ε_n и $\varepsilon_{n'}$ – энергии этих состояний (энергетические уровни), а Δ – так называемый тепловой эффект реакции, т.е. изменение свободной энергии для равновесных положений многомерных параболоидов, показанных на Рис. 1. В выражениях (4) подразумевается также суммирование по модам, причём переходы $P_{nn'}$ разрешены только внутри каждой отдельной моды. Наконец, величина $2A_0$ на Рис. 1 обозначает адиабатическое расщепление общего двухямого потенциала в точке пересечения, которое возникает в результате взаимодействия, ответственного за переходы $n \rightarrow n'$, и предполагается малой величиной. Точка пересечения отвечает минимуму свободной энергии на (многомерной) плоскости пересечения параболоидов: это аналог седловой точки. Появление δ -функций в формуле (5) выражает закон сохранения энергии при переходе $n \rightarrow n'$. Такая запись имеет смысл только для макроскопических систем с непрерывным энергетическим спектром, который наличествует даже при учете квантования уровней. Тогда суммы по уровням заменяются многомерными интегралами, и выражение (5) обретает математический смысл. Отсюда вытекает необходимость участия макроскопической среды в реакции. Матричные элементы в (5) имеют вид:

$$A_{in,fn'} = \langle in | \hat{A} | fn' \rangle \quad (6)$$

$(n \rightarrow in, n' \rightarrow fn')$

где \hat{A} – оператор, вызывающий переход, а in и fn' – комбинированные волновые функции координаты x (квантовая молекулярная подсистема; $i = i(x)$ и $f = f(x)$) и координат среды Q ($n = n(Q)$, $n' = n'(Q)$). Соответствующие квантовые числа (номера состояний) обозначены теми же буквами i, f, n, n' . Поскольку в реакции участвуют всего два (начальное i и конечное f) состояния микроскопической подсистемы x , то, полагая $i = 1$ и $f = 2$, можно ввести адиабатическое приближение

$$A_{1n,2n'} = A_0 \langle n | \hat{A}_Q | n' \rangle \equiv A_{nn'} \quad (7)$$

где $\hat{A} = \hat{A}_x \hat{A}_Q$ и $A_0 = \langle 1 | \hat{A}_x | 2 \rangle$. Здесь дополнительно учтено адиабатическое разделение быстрой (x) и медленной (Q) переменных. Оно позволяет выполнить интегрирование по x . В формуле (7) индексы 1 и 2 учтены при вычислении A_0 и в суммах (4) могут быть опущены. Величина A_0 , называемая интегралом перехода (или переноса), может быть отождествлена с половиной адиабатического расщепления двух параболоидных потенциалов (Рис. 1).

Описанный алгоритм расчета константы скорости реакции является примером так называемой «спин-бозонной теории» [7,8], которая предполагает, что молекулярная квантовая подсистема x (т.е. «спин») представлена всего двумя состояниями ($i = 1, f = 2$), и они взаимодействуют с континуумом фононных мод среды Q (т.е. с «бозонами»). Это частный случай общей теории квантовых диссипативных систем [7].

Перенос электрона

Термин «перенос электрона (ПЭ)» следует понимать в расширительном смысле как перенос заряда. Рассматривается пространственное перераспределение зарядовых плотностей в молекулярной системе; при этом полный заряд может быть как отрицательным («электрон»), так и положительным («дырка»), и необязательно единичным. Реакция ПЭ в полярной жидкости

является наиболее известным примером приложения описанной выше теории. В адиабатическом приближении (7) координата реакции на Рис. 1 фактически является коллективной координатой среды (Q_{KP}) а ее сдвиг есть $\Delta Q_{KP} = \Delta Q_0$. Символ \hat{A}_Q означает оператор сдвига ($Q_0 \rightarrow Q_0 + \Delta Q_0$) положения равновесия Q_0 . Следовательно, $A_{nn'} = \langle n(Q) | \hat{A}_Q | n(Q + \Delta Q_0) \rangle$ есть интеграл перекрывания сдвинутых вдоль координаты реакции осцилляторных функций. Операция $\sum_{nn'}$ в (4) сводится к интегрированию по непрерывному частотному спектру мод среды Q_v и суммированию по осцилляторным состояниям каждой моды. Эта операция выполняется аналитически с использованием техники осцилляторной матрицы плотности, хорошо известной для одномерного случая [16] и обобщенной для произвольного ансамбля гармонических осцилляторов [17,18]. В итоге вычисление (4) сводится к интегралу по времени t

$$K(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(i \frac{\Delta}{\hbar} t\right) \exp(-\Phi(t)) dt \quad (8)$$

Функция $\Phi(t)$ – это сложное комплексно-значное выражение. Вся подинтегральная функция должна быть организована таким образом, чтобы результирующий интеграл сошелся к действительной неотрицательной величине. Это возможно при подходящем удачном выборе частотного спектра среды. В рамках спин-бозонной модели вычисление (8) успешно сходится для многих практически употребляемых спектральных функций [7,19-22]. Феноменологическое выражение для константы скорости ПЭ было впервые получено Маркусом [23-25]:

$$K(T) = \frac{A_0^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(\Delta + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (9)$$

Параметры теории A_0 (интеграл переноса), Δ (энергетическая расстройка) и λ показаны на Рис. 1. Величина λ называется энергией реорганизации среды. Это изменение свободной энергии для исходной структуры Q_0 , когда она искажается до конечной структуры $Q_0 + \Delta Q_0$ без изменения своего электронного состояния.

Описанный выше микроскопический вывод выполнен в работах Левича и Догондзе [26,27]. Оказалось, что результат (9) соответствует высокотемпературному классическому пределу этой полной теории, когда

$$\xi = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 \quad (10)$$

для всех мод среды с частотами ω . Экспонента с выражением в квадратных скобках (в показателе) это стандартный Аррениусовский фактор; показатель экспоненты это отношение высоты потенциального барьера $\left(\Delta U^\ddagger = \frac{(\Delta + \lambda)^2}{4\lambda}\right)$ к Больцмановскому фактору.

Теория развивалась и совершенствовалась во многих последующих работах [28-35]. Анализ различных кинетических режимов был независимо выполнен в рамках техники функционального интегрирования [7,8,19,36-39]. Приводимый нами список публикаций далеко не полон, но он может быть расширен на основе этой выборки.

Выражение (8) описывает процесс диссипации энергетического эффекта реакции ПЭ Δ в полярной среде, когда энергия передается из квантовой молекулярной подсистемы x в среду ($\Delta < 0$) или наоборот, заимствуется из среды ($\Delta > 0$). Взаимодействие $W(x, Q)$ (формула (1)) считается чисто электростатическим. Оно сводится к поляризации среды зарядовым распределением молекулярной подсистемы. Соответственно моды $Q = \{Q_v\}$ являются поляризационными модами среды. В этих условиях спин-бозонная модель является удачным приближением и, как указано выше, обычно не возникает проблем со сходимостью интеграла (8). Укажем, однако, что при некотором неудачном выборе спектральной функции среды нельзя исключить, что условие его сходимости и положительности может быть нарушено. Это всего лишь означало бы, что приближение Ферми (5) (его часто называют «золотым правилом») неприемлемо для таких систем.

Формула (5) постулирует, что переход $n \rightarrow n'$ полностью необратим, т.е. происходит в некогерентном динамическом режиме. Она исключает когерентный (резонансный) обмен энергией между молекулярной подсистемой и средой. В рамках спин-бозонной модели такое приближение оказывается достаточным для описания кинетики ПЭ в реально интересных практических приложениях.

Чтобы обеспечить очевидные и необходимые свойства выражения (8) (и применимость приближения Ферми), комплексная функция $\Phi(t)$ должна быть аналитической [7,8,19]. Это следует из того, что подинтегральное выражение в (8) всегда приходится вычислять при комплексном значении $t = t_1 + it_2$ ($t_2 < 0$), т.е. в нижней комплексной полуплоскости $\{t\}_-$ переменной t . Следовательно, необходимо продолжение функции $\Phi(t)$ с действительной оси t_1 в $\{t\}_-$, и оно возможно только если она аналитическая.

Реакции с участием молекулярной локальной моды

а) Локальная мода X : постановка задачи.

Представляют интерес химические системы, в которых, наряду с модами среды $Q = \{Q_v\}$ (непрерывный спектр частот ω), вовлечены в реакцию локальные молекулярные моды X_k с дискретными частотами ω_k . Ниже мы рассматриваем единственную такую моду X , погруженную в ансамбль Q мод среды. Ее частота обозначена как ω_0 .

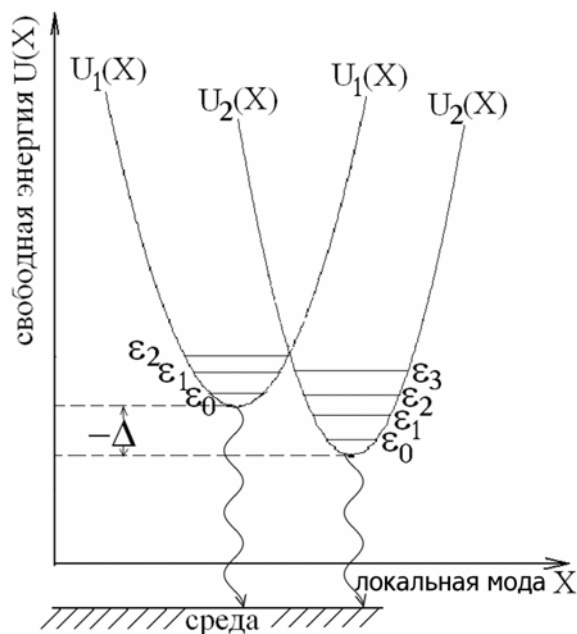


Рис. 2. Перенос электрона посредством локальной моды X . Квантовые уровни энергии ϵ_n ($n = 1,2,3$) уширяются за счёт взаимодействия со средой

Рис. 2 иллюстрирует возникающую ситуацию. В отличие от Рис. 1, параболические потенциалы одномерны. Предполагается, что они связаны со средой билинейным взаимодействием

$$W(X, Q) = X \sum_v c_v Q_v \quad (11)$$

которое аналогично (1). Коэффициенты c_v обозначают веса, с которыми моды Q_v входят в коллективную координату среды (она обозначена как Q_{KR} в предыдущем разделе и названа там «координатой реакции»). Среда, как и прежде, многомерна, непрерывна и, при полном её описании, энергии всех мод квантованы. В отличие от прежней спин-бозонной модели (двухуровневая молекулярная подсистема), в каждой из потенциальных ям координаты X теперь существует набор состояний (уровней) с индексами n, n' . Теоретическое описание и изучение таких систем более сложно. Известны подходы, развивающие стандартную технику многофононной теории [28-35,40], которая уже описана выше применительно к ПЭ и, в конечном счете, сводится к технике функционального интегрирования [7,8].

Здесь рассмотрен альтернативный подход [41-43], который использует релаксационное уравнение (2).

Оставаясь в рамках приближения Ферми, мы запишем его альтернативное выражение для константы скорости реакции:

$$\begin{aligned} K(T) &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{C(T)}{Z(T)} \\ C(T) &= \sum_{n,n'} \int_0^\infty dE \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) |A_{nn'}|^2 \rho_n(E) \rho_{n'}(E) \\ Z(T) &= \sum_n \int_0^\infty dE \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \rho_n(E) \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь ρ_n и $\rho_{n'}$ – непрерывные плотности энергии E в начальном (левая потенциальная яма на Рис. 2) и в конечном (правая потенциальная яма) состояниях реагирующей системы. В дальнейшем используется частотная переменная ω , связанная с энергией E соотношением

$$E = \hbar\omega - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 \quad (13)$$

Она идентична частотам фононных мод. Распределения $\rho_n(E)$ и $\rho_{n'}(E)$ возникают как результат уширения дискретных уровней энергии $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0$ вследствие взаимодействия

(11). Величины $A_{nn'}$ – амплитуды переходов, аналогичные матричным элементам взаимодействия в теории ПЭ. Началом отсчета энергии служит энергия минимума той из двух потенциальных кривых, которая расположена ниже, т.е. либо энергия $E_1=0$, если $\Delta = E_2 - E_1 > 0$ (первая яма), либо энергия $E_2=0$, если $\Delta < 0$ (вторая яма).

Запишем плотность $\rho_n(\omega')$ в виде преобразования Фурье (ПФ):

$$\rho_n(\omega') = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_n(t) \exp(i\omega't) dt \quad (14)$$

Здесь введено обозначение $\omega' = \omega - \omega_0$ для флуктуаций частоты относительно эталонной частоты ω_0 локальной моды. Величина $\rho_n(t)$ – спектральная функция

$$\rho_n(t) = \frac{1}{2\pi} \exp\left[-\frac{\Gamma_n}{2} f(t)\right] \quad (15)$$

Обозначение $\Gamma_n = \left[(2n+1) \coth \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} - 1 \right] \frac{\gamma}{\hbar}$ использовано для лоренцевой ширины спектральной полосы уровня n , а $f(t)$ – функция абсолютной величины $|t|$, асимптотически равная $f(t) = |t|$ при $|t| \rightarrow \infty$. Величина γ (размерность – энергия) – мера интенсивности взаимодействия (11).

Поясним, как возникает это соотношение для ширины Γ_n (см. Рис. 3). Функция (14) представляет собой пик, полуширина которого равна $\Gamma_n/2$. Флуктуация $\omega' = \omega - \omega_0$ обозначает отклонение частоты от центра спектральной полосы при $\omega = \omega_0$ и при $E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0$. Функция

$f(t)$ определяет форму спектральной полосы для данного уровня n ; предполагается, что она одинакова для всех n . В асимптотическом пределе $|t| \rightarrow \infty$ интеграл (14) представляет собой лоренцево распределение с шириной Γ_n :

$$\rho_n(\omega') = \frac{\frac{1}{2} \Gamma_n}{\omega'^2 + \left(\frac{1}{2} \Gamma_n\right)^2} \quad (16)$$

Это объясняет введенный выше термин «лоренцевы ширины».

В общем случае $f(t) \neq |t|$. Структура распределения (14) сохраняется, однако постоянная Γ_n заменяется на функцию $\Gamma_n(\omega')$, которая равна Γ_n в центре полосы ($\omega = \omega_0$; $\omega' = 0$) и затухает на хвостах распределения. В спектроскопии принято считать, что затухание на хвостах либо экспоненциальное, либо гауссово; оба случая можно воспроизвести при надлежащем выборе $f(t)$.

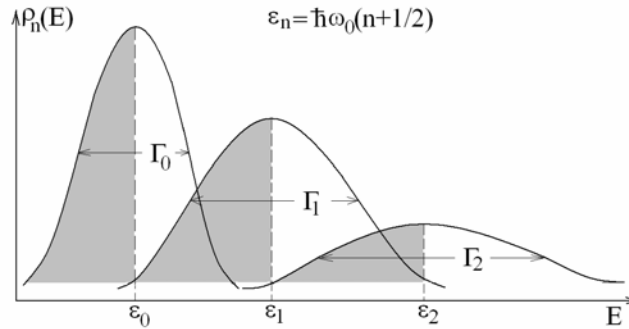


Рис. 3. Форма спектральной полосы для локальной моды X в среде. В приближении Ферми активны только частоты, расположенные в заштрихованных областях спектральных пиков (см. ур (20))

б) Локальная мода: теоретическая модель.

Основываясь на релаксационной теории (2), рассмотрим простейшее уравнение для уровня n в предположении об отсутствии межуровневых взаимодействий и переходов:

$$\dot{\sigma}_{nn}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty R_{nn}(t-\tau) \sigma_{nn}(\tau) d\tau \quad (17)$$

Введено сокращенное обозначение $R_{nn,nn} \rightarrow R_{nn}$. Для этих диагональных элементов МП $\sigma(t)$ коммутатор, который присутствует в (2), исчезает. Точное решение уравнения (17) выражается через ПФ величины $\sigma_{nn}(t)$, т.е.

$$\sigma_{nn}(\omega') = \int_{-\infty}^\infty \sigma_{nn}(t) \exp(i\omega't) dt = \text{Re } \sigma_{nn}(\omega') + i \text{Im } \sigma_{nn}(\omega') \quad (18)$$

Эта комплексная величина интерпретируется как флуктуация заселенности уровня n при флуктуации частоты $\omega' = \omega - \omega_0$. Распределение (14) отождествляется с ее действительной частью, равной

$$\rho_n(\omega') = \text{Re } \sigma_{nn}(\omega') = \frac{\frac{1}{2} R_{nn}(\omega')}{\omega'^2 + \left(\frac{1}{2} R_{nn}(\omega')\right)^2} \quad (19)$$

где $R_{nn}(\omega')$ – ПФ величины $R_{nn}(t)$. Эти функции затухают при росте $|\omega'|$. Мнимая примесь в величине $\sigma_{nn}(\omega')$ возникает из-за того, что в релаксационном ядре $R_{nn}(t)$ учтены межуровневые переходы, которые, однако, исключены в одноуровневом уравнении (17). Выбор (19) соответствует отключению таких виртуальных переходов. Эта действительная величина описывает только форму полосы в предположении о постоянной заселенности уровня.

Асимптотический предел функции $f(t)$ в (15), который сводится к лоренцеву распределению (16), соответствует приближению Редфильда (3), примененному к уравнению (17). Для лоренцевых ширин получаем соотношение $\Gamma_n = R'_{nn} = R_{nn}(\omega' = 0)$, которое и приводит к указанному выше выражению для Γ_n (явные выражения для тензора Редфильда R' известны [44,45]). Полное решение (19) согласуется с описанным выше спектроскопическим описанием формы полосы.

в) Константа скорости реакции и условие аналитичности.

После того, как определены плотности $\rho_n(E)$, остается подставить их в выражение (12) для $K(T)$ и выполнить необходимые вычисления. Представление (14), (15) для плотностей оказывается чрезвычайно удобным. Оно позволяет вычислить суммы и интегралы в (12) на аналитиче-

ском уровне с использованием аналитического представления МП гармонического осциллятора [16]. Такое преобразование приводит к заключительной формуле (8) [41,43], и только интеграл (8) требует завершающей компьютерной обработки. Именно на этом вычислительном этапе возникает проблема сходимости, уже упомянутая при обсуждении алгоритма (8). Для практически интересных спектральных функций и соответствующих им распределений $\rho(\omega)$ функция $\Phi(t)$ в (8) оказывается аналитической в рамках спин-бозонной модели [7,8,19]. Следовательно проблема сходимости здесь не возникает. Это, однако, не так, когда применяется более сложная многоуровневая модель локальной моды. В сочетании с ней приближение Ферми (5) оказывается на грани своей применимости, и тогда проблема сходимости становится актуальной.

Как уже указано, задача заключается в том, чтобы обеспечить аналитичность подинтегральной функции в интеграле (8) для нижней полуплоскости $\{t\}_-$. Она действительно обладает этим свойством, если им же обладают спектральные функции $\rho_n(t)$, которые входят в (14) и на основе которых выполняется аналитическое вычисление подинтегрального выражения в алгоритме (8). Таким образом, требуется обеспечить аналитичность в $\{t\}_-$ для этих функций.

С такой целью рассмотрим ОПФ выражения (14) при ограничении

$$\begin{aligned} \omega \leq \omega_0; \quad \omega' \leq 0 \\ \rho_n(\omega') = \rho_n(\omega')\theta(-\omega') \end{aligned} \quad (20)$$

где $\theta(\omega)$ – ступенчатая функция Хевисайда. В результате получим

$$\rho_n(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \rho_n(\omega') \exp(i\omega't) dt \quad (21)$$

Функция (21) с положительным показателем мнимой экспоненты аналитична в $\{t\}_-$. Это устанавливается на основании теоремы Титчмарша [44-46]. Теорема утверждает, что функция

$$\rho(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \rho(\omega') \exp(i\omega't) dt = \rho_1(t) + i\rho_2(t) \quad (22)$$

комплексная, и что она аналитична в $\{t\}_-$, где ее действительная и мнимая части обладают свойством симметрии

$$\rho(-t^*) = [\rho(t)]^* \quad (23)$$

Индекс «*» означает комплексное сопряжение.

В действительности, нет необходимости накладывать ограничение (21) на все функции $\rho_n(t)$. Достаточно применить его к единственной спектральной функции

$$\rho(t) = \frac{1}{2\pi} \exp\left(-\frac{\gamma}{2\hbar} f(t)\right) \quad (24)$$

В подинтегральном выражении, которое входит в (8), все суммы по уровням уже вычислены аналитически, и оно явно зависит только от одной функции (24). Ее аналитичность может быть обеспечена соотношением (22).

Функция (24) формально соответствует виртуальному уровню с $\Gamma_n = \frac{\gamma}{\hbar}$. Для него релаксационное уравнение (17) принимает вид

$$\dot{\sigma}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty R(t-\tau) \sigma(\tau) d\tau \quad (25)$$

Согласно (19), где надо принять $R_{nn}(\omega') = R(\omega')$,

$$\rho(\omega') = \frac{\frac{1}{2}R(\omega')}{\omega'^2 + \left(\frac{1}{2}R(\omega')\right)^2} \quad (26)$$

Функцию $R(\omega')$ можно задать по известным в литературе эмпирическим рецептам [7]. Теперь видно, что полагая $R(\omega') = R(\omega')\theta(-\omega')$ (по аналогии с (20)), мы получим по теореме Титчмарша соответствующую аналитическую функцию $R(t)$. Этим же свойством будет обладать

плотность $\rho(t)$ (24), потому что ее ПФ $\rho(\omega')$ (26) автоматически оказывается ступенчатой функцией. Таким образом, можно получить самосогласованную схему вычисления аналитической в $\{t\}$ функции (24). Свойства симметрии (23) гарантируют, что результирующий интеграл (8) является действительной и неотрицательной величиной.

Численные примеры

Одним из приложений приближения локальной моды является теория ПЭ в твердых средах: органических молекулярных кристаллах или аморфных твердых матрицах. Диэлектрическая проницаемость (статическая) таких систем мала вследствие заторможенности ориентационных молекулярных движений, поэтому эффекты поляризации среды в них незначительны. Практически интересны светочувствительные материалы, в которых при электронном возбуждении отдельных молекул появляются ионные пары (экситоны). Если включено электрическое поле, то в матрице возникает ток, и это лежит в основе действия солнечных батарей (фотовольтаика). При иных условиях в этих же системах происходит рекомбинация ионных пар, сопровождаемая излучением света (organic light emitting diodes, OLED [47-49]). Постулируется прыжковый механизм переноса заряда (т.е. ПЭ). Он реализуется в молекулярных димерах, состоящих из иона (M^- или M^+) и нейтральной молекулы: например, $MM \rightarrow MM$. Молекула M обычно малополярна, а концентрация ионов мала – это еще один довод в поддержку утверждения о малости поляризационных эффектов среды.

Можно рассмотреть идеализированный механизм ПЭ в таких системах. В отличие от ПЭ в полярных жидкостях, который описан выше, и в котором поляризация среды играла решающую роль, теперь этот эффект будет полностью исключен. Механизм заключается в следующем: заряд поляризует локальные молекулярные моды, обеспечивая ПЭ внутри димерной пары. Однако, непрерывный спектр, необходимый для размена свободной энергии реакции Δ , не связан с электрическим взаимодействием и обусловлен акустическими фононами. Рассмотренная выше теория может быть использована для моделирования таких систем.

На Рис. 4,5 приведены результаты расчета константы скорости $K(T)$ при типичных для этих систем значениях параметров [50-53] (интеграл переноса A_0 , энергия реорганизации λ , энергетическая расстройка Δ и т.д.). При конструировании спектральной функции $\rho(t)$ (формула (24)) использовалась функция Кубо $f(t)$ [13]:

$$\rho_1(t) = \frac{1}{2\pi} \exp\left[-\frac{\gamma}{2\hbar} f(t)\right] \quad (27)$$

$$f(t) = |t| + \frac{1}{b} [\exp(-b|t|) - 1]$$

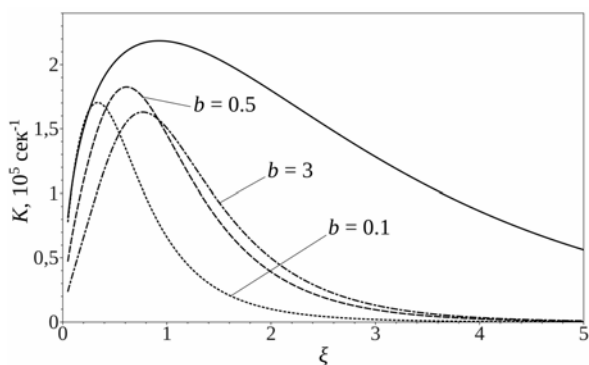


Рис. 4. Перенос электрона в неупорядоченной твердой матрице. Температурная зависимость константы скорости при различных значениях параметра формы линии b (см. формулу 27). Верхняя кривая – уравнение Маркуса

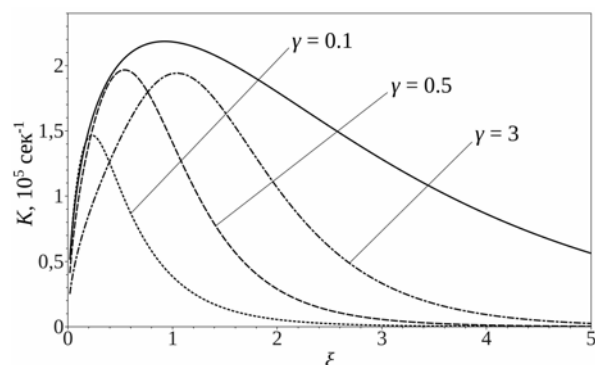


Рис. 5. Перенос электрона в неупорядоченной твердой матрице. Температурная зависимость константы скорости при изменении интенсивности взаимодействия γ (см. формулу 27). Верхняя кривая – уравнение Маркуса

Мнимая компонента $\rho_2(t)$ достраивалась с помощью аналитического продолжения [43]. Присутствует два параметра спектра частот [43]: интенсивность взаимодействия γ (она входит в

ширины (15)) и b – параметр функции (27), контролирующей форму спектральной полосы $\rho_n(\omega')$. При изменении b от бесконечного значения до 0 форма полосы изменяется от лоренцевой до гауссовой. Параметры γ и b варьировались. По оси абсцисс графиков на Рис. 4, 5 отложен безразмерный параметр $\xi = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}$. Частота локальной моды везде равна $\omega_0 = 120 \text{ см}^{-1}$. Гра-

фики описывают температурную зависимость $K(T)$ в широком диапазоне. Рассматривались два типа локальных мод X : внутри- и межмолекулярная. Для них операторы взаимодействия \hat{A}_Q в (7) различны и, следовательно, различны выражения для амплитуд перехода A_{nm} . На рис. 4,5 показаны расчёты для внутримолекулярной моды. Для межмолекулярной моды температурная зависимость $K(T)$ примерно такая же.

В температурных зависимостях ясно различимы классический ($\xi \ll 1$) и квантовый ($\xi \gg 1$) кинетические режимы. Уравнение Маркуса (9) применимо только для внутримолекулярных мод в классическом режиме. Однако даже здесь оно удовлетворительно только при малых значениях параметра b (только в гауссовой области формы полосы). При низкой температуре в квантовой области скорость реакции становится чрезвычайно малой вследствие замедления обмена энергией между локальной модой и фононами среды. В этой области для абсолютной величины $K(T)$ становятся особенно существенными значения параметров фононного спектра.

Заключительные замечания

Начнем с обсуждения введенного при описании локальной моды ограничения (20). В сочетании с упрощенным динамическим уравнением (17) оно позволило формализовать ступенчатую модель спектральных энергетических распределений $\rho_n(\omega')$ и аналитичность их ОПФ, т.е. спектральных функций $\rho_n(t)$. Этот анализ стал возможен благодаря использованию аппарата МП. Модификация алгоритма обеспечила успех вычисления кинетики ПЭ, которое в стандартном варианте золотого правила Ферми сталкивалось с вычислительными проблемами в виде расходимости интегралов, которые появляются при расчете $K(T)$.

Возникающую ситуацию можно истолковать следующим образом. Расходимость интегралов это сигнал о том, что область применимости приближения Ферми ограничена, и необходим учет эффектов когерентности, сопровождающих межамные переходы. По нашему мнению, приближение (20) искусственным образом подавляет когерентные эффекты, возникающие на стадии передачи энергии (т.е. при резонансе $\omega = \omega_0$) между локальной модой и средой. За счет этого восстанавливается дееспособность золотого правила. Следует добавить, что в работе [23] использованы некоторые другие упрощения, облегчающие расчет. Это пример типичной полуэмпирической теории, когда промежуточный успех достигается за счет упрощения физической модели.

Первые приложения теории МП в квантовой химии (т.е. в теории электронного строения молекул) появились много лет тому назад, в докомпьютерную эру. В 80-х годах прошлого века стал известен афоризм М.М. Местечкина о том, что квантовая химия неуклонно перемещается в разряд компьютерных технологий. Такое суждение тем более справедливо сейчас, через два с лишним десятка лет. Неудивительно, что сегодня мы редко вспоминаем о полуэмпирических докомпьютерных теориях квантовой химии.

При моделировании химических реакций в конденсированных средах, проблеме более сложной и физически содержательной, ситуация повторяется со значительным сдвигом во времени. Предлагаемое в настоящей работе описание таких процессов сопоставимо с полуэмпирическими квантово-химическими теориями. Мы надеемся, что сейчас оно представляет определенный интерес, хотя вектор компьютерного развития действует, скорее всего, в прежнем не-обратимом направлении.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 16.523.11.3004-ЦФ/11 и соглашение № 8031). Авторы выражают благодарность

А.А. Багатурьянцу за интерес к данной работе и полезные обсуждения, а также С.В. Титову и В.А. Тихомирову, которые принимали участие в исследованиях по локальной моде.

Литература

1. R. McWeeny, D.T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London and New York, 1969).
2. М.М. Местечкин, *Метод матрицы плотности в теории молекул* (Наукова Думка, Киев, 1977).
3. И.В. Александров, *Теория магнитной релаксации* (Наука, Москва, 1975).
4. К.М. Salikhov, Y.N. Molin, R.Z. Sagdeev, A.L. Buchachenko, *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions* (Elsevier, New York, 1984).
5. А.И. Бурштейн, *Лекции по курсу «Квантовая кинетика», части 1 и 2* (Новосибирский университет, Новосибирск, 1968).
6. R.P. Feynman, F.L. Vernon, *Ann. Phys. (N.Y.)*, 24, 118 (1963).
7. U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems. Second Edition* (World Scientific, Singapore, 1999).
8. A.J. Leggett, S. Chakravarty, A.T. Dorsey, M.P.A. Fisher, A. Gard, W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* 59, 1 (1987).
9. R.P. Feynman, A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, New York, 1965).
10. R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
11. F. Bloch, *Phys. Rev.* 105, 1206 (1957).
12. P.S. Hubbard, *Rev. Mod. Phys.* 33, 249 (1961).
13. R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Springer Verlag, Berlin, 1985).
14. A.G. Redfield, *IBM J. Research Develop.* 1, 19 (1957).
15. W. Pollard, A.K. Felts, R.A. Friesner, *Adv. Chem. Phys.* 93, 77 (1996).
16. R. Feynmann, *Statistical Mechanics* (Benjamin, Massachusetts, 1972).
17. R. Kubo, Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* 13, 160 (1955).
18. Ю.Е. Перлин, *Успехи физ. Наук* 80, 553 (1963).
19. G. Lang, E. Palladino, U. Weiss, *Chem. Phys.* 244, 111 (1999).
20. H. Grabert, P. Schramm, G.L. Ingold, *Phys. Rep.* 168, 115 (1988).
21. G. Lang, E. Palladino, U. Weiss, *Chem. Phys.* 244, 111 (1999).
22. S. Jang, M.D. Newton, *J. Phys. Chem. B* 110, 18996 (2006).
23. R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811, 265 (1985).
24. R.A. Marcus, *J.Chem.Phys.* 24, 966 (1956).
25. R.A. Marcus, *J.Chem.Phys.* 43, 679 (1965).
26. V.G. Levich, R.R. Dogonadze, *Doklady Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.Chim.* 124, 123 (1959).
27. V.G. Levich, R.R. Dogonadze, *Coll. Chem. Commun.* 26, 193 (1961).
28. M. Bixon, J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* 105, 35 (1999).
29. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *Phys. Stat. Solidi B* 54, 125 (1972).
30. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *Phys. Stat. Solidi B* 54, 425 (1972).
31. R.R. Dogonadze, E.M. Itskovich, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *J. Phys. Chem.* 79, 2827 (1975).
32. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, M.G. Zaqaraia, *J. Electroanal. Chem.* 75, 315 (1977).
33. N.R. Kestner, J. Logan, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* 78, 2148 (1974).
34. J. Ulstrup, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 63, 4358 (1975).
35. J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 64, 4860 (1976).
36. U. Weiss, M. Sassetti, in *Activated Barrier Crossing* (G. Fleming and P. Hanggi Eds., 1993).
37. P.S. Riseborough, P. Hanggi, E. Freidkin, *Phys. Rev. A* 32, 489 (1985).
38. D. Waxmann, *J. Phys. C: Solid State Physics* 18, L421 (1985).
39. U. Weiss, H. Grabert, P. Hanggi, P. Risenborough, *Phys. Rev. B* 35, 9535 (1987).
40. V.I. Goldanski, L.I. Trakhtenberg, V.N. Flerov, *Tunneling Phenomena in Chemical Physics* (Gordon and Breach, New York, 1989).
41. M.V. Basilevsky, G.V. Davidovich, S.V. Titov, A.I. Voronin, *J. Chem. Phys.* 125, 194513 (2006).
42. M.V. Basilevsky, G.V. Davidovich, A.I. Voronin, *J. Chem. Phys.* 125, 194514 (2006).

43. M.V. Basilevsky, A.V. Odinokov, S.V. Titov, *J. Chem. Phys.*, в печати.
44. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика, часть 1* (Наука, Москва, 1976).
45. H.M. Nussenzweig, *Causality and Dispersion Relations* (Academic Press, New York, 1972).
46. E.C. Titchmarsh, *Introduction to the Theory of Fourier Integrals, 2-nd Ed.* (Oxford University Press, London, 1948).
47. *Organic Electronics* (Ed. H. Klauk, Wiley-VCH, Berlin, 2006).
48. *Organic Photovoltaics* (Ed. C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov, Wiley-VCH, Berlin, 2008).
49. *Organic Semiconductors in Sensor Applications* (Ed. D.A. Bernards, R.M. Owens, G.G. Malliaras, Springer, Berlin, 2008).
50. H. Bässler, E.V. Emelianova, *Adv. Polym. Sci.* 223, 1 (2010).
51. V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Oliver, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* 107, 926 (2007).
52. A. Troisi, *Adv. Polym. Sci.* 223, 259 (2010).
53. V. Rühle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Verhoff, J. Kirkpatrick, B. Baumeier, D. Andrienko, *J. Chem. Theor. Comput.* 7, 3335 (2011).

References

1. R. McWeeny, D.T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London and New York, 1969).
2. M.M. Mestechkin, *Metod matricy' plotnosti v teorii molekul* (Naukova Dumka, Kiev, 1977).
3. I. V. Aleksandrov, *Teoriya magnitnoy relaksacii* (Nauka, Moskva, 1975).
4. K.M. Salikhov, Y.N. Molin, R.Z. Sagdeev, A.L. Buchachenko, *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions* (Elsevier, New York, 1984).
5. A.I. Burshteyn, *Lekcii po kursu «Kvantovaya kinetika», chasti 1 i 2* (Novosibirskiy universitet, Novosibirsk, 1968).
6. R.P. Feynman, F.L. Vernon, *Ann. Phys. (N.Y.)*, 24, 118 (1963).
7. U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems. Second Edition* (World Scientific, Singapore, 1999).
8. A.J. Leggett, S. Chakravarty, A.T. Dorsey, M.P.A. Fisher, A. Gard, W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* 59, 1 (1987).
9. R.P. Feynman, A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, New York, 1965).
10. R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
11. F. Bloch, *Phys. Rev.* 105, 1206 (1957).
12. P.S. Hubbard, *Rev. Mod. Phys.* 33, 249 (1961).
13. R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Springer Verlag, Berlin, 1985).
14. A.G. Redfield, *IBM J. Research Develop.* 1, 19 (1957).
15. W. Pollard, A.K. Felts, R.A. Friesner, *Adv. Chem. Phys.* 93, 77 (1996).
16. R. Feynmann, *Statistical Mechanics* (Benjamin, Massachusetts, 1972).
17. R. Kubo, Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* 13, 160 (1955).
18. Yu.E. Perlin, *Uspehi fiz. nauk* 80, 553 (1963).
19. G. Lang, E. Palladino, U. Weiss, *Chem. Phys.* 244, 111 (1999).
20. H. Grabert, P. Schramm, G.L. Ingold, *Phys. Rep.* 168, 115 (1988).
21. G. Lang, E. Palladino, U. Weiss, *Chem. Phys.* 244, 111 (1999).
22. S. Jang, M.D. Newton, *J. Phys. Chem. B* 110, 18996 (2006).
23. R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811, 265 (1985).
24. R.A. Marcus, *J.Chem.Phys.* 24, 966 (1956).
25. R.A. Marcus, *J.Chem.Phys.* 43, 679 (1965).
26. V.G. Levich, R.R. Dogonadze, *Doklady Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.Chim.* 124, 123 (1959).
27. V.G. Levich, R.R. Dogonadze, *Coll. Chem. Commun.* 26, 193 (1961).
28. M. Bixon, J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* 105, 35 (1999).
29. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *Phys. Stat. Solidi B* 54, 125 (1972).
30. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *Phys. Stat. Solidi B* 54, 425 (1972).
31. R.R. Dogonadze, E.M. Itskovich, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, *J. Phys. Chem.* 79, 2827 (1975).
32. R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev, M.G. Zaqraraia, *J. Electroanal. Chem.* 75, 315 (1977).
33. N.R. Kestner, J. Logan, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* 78, 2148 (1974).

34. J. Ulstrup, J. Jortner, J. Chem. Phys. 63, 4358 (1975).
35. J. Jortner, J. Chem. Phys. 64, 4860 (1976).
36. U. Weiss, M. Sassetti, in Activated Barrier Crossing (G. Fleming and P. Hanggi Eds., 1993).
37. P.S. Riseborough, P. Hanggi, E. Freidkin, Phys. Rev. A 32, 489 (1985).
38. D. Waxmann, J. Phys. C: Solid State Physics 18, L421 (1985).
39. U. Weiss, H. Grabert, P. Hanggi, P. Risenborough, Phys. Rev. B 35, 9535 (1987).
40. V.I. Goldanski, L.I. Trakhtenberg, V.N. Flerov, Tunneling Phenomena in Chemical Physics (Gordon and Breach, New York, 1989).
41. M.V. Basilevsky, G.V. Davidovich, S.V. Titov, A.I. Voronin, J. Chem. Phys. 125, 194513 (2006).
42. M.V. Basilevsky, G.V. Davidovich, A.I. Voronin, J. Chem. Phys. 125, 194514 (2006).
43. M.V. Basilevsky, A.V. Odionokov, S.V. Titov, J. Chem. Phys., в печати.
44. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Statisticheskaya fizika, chast' 1 (Nauka, Moskva, 1976).
45. H.M. Nussenzweig, Causality and Dispersion Relations (Academic Press, New York, 1972).
46. E.C. Titchmarsh, Introduction to the Theory of Fourier Integrals, 2-nd Ed. (Oxford University Press, London, 1948).
47. Organic Electronics (Ed. H. Klauk, Wiley-VCH, Berlin, 2006).
48. Organic Photovoltaics (Ed. C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov, Wiley-VCH, Berlin, 2008).
49. Organic Semiconductors in Sensor Applications (Ed. D.A. Bernardis, R.M. Owens, G.G. Malliaras, Springer, Berlin, 2008).
50. H. Bäessler, E.V. Emelianova, Adv. Polym. Sci. 223, 1 (2010).
51. V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Oliver, R. Silbey, J.-L. Brédas, Chem. Rev. 107, 926 (2007).
52. A. Troisi, Adv. Polym. Sci. 223, 259 (2010).
53. V. Rühle, A. Lukyanov, F. May, M. Schrader, T. Verhoff, J. Kirkpatrick, B. Baumeier, D. Andrienko, J. Chem. Theor. Comput. 7, 3335 (2011).

Поступила в редакцию 25 июня 2012 г.

М. В. Базилевский, А. В. Одиноков. Застосування матриці густини в теорії хімічних реакцій.

Розглядаються реакції переносу заряду (ПЗ) в конденсованій фазі із спеціальним акцентом на застосування апарату матриці густини як робочого інструменту. Стандартна теорія ПЗ в полярних рідинах (Маркус, Левич, Догонадзе, Джортнер та ін.) описана у вигляді короткого огляду. Модель твердофазних реакцій ПЗ в наближенні локальної моди, взаємодіючої з фононним спектром середовища, викладено на основі сучасного дослідження, виконаного в нашій групі.

Ключові слова: перенос заряду, фононний спектр, локальна мода, релаксація в конденсованій фазі.

M. V. Basilevsky, A. V. Odionokov. Density matrices in the theory of chemical reactions.

Charge transfer reactions in condensed phase are considered with a special emphasis on the density matrix technique invoked as a working tool. The standard theory of a CT in polar liquids (Marcus, Levich, Dogonadze, Jortner et al) is briefly sketched. The original model of a solid-phase CT reaction which applies the approximation of a single local mode interacting with the phonon spectrum of its environment is discussed based on the recent work developed in our group. We demonstrate that the convergence problems arising when the Fermi golden rule approximation is applied to treat kinetics of reacting CT systems involving local modes are safely avoided when the rate computation is systematically shifted down to the lower complex-time half-plane. Starting from this idea, the efficient algorithm of the rate calculation is elaborated.

Key words: charge transfer, phonon spectrum, local mode, relaxation in the condensed phase.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 519.19

О ПРАВИЛЕ В. И. АРНОЛЬДА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯХ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ И В РОДСТВЕННЫХ ОБЛАСТЯХ

А. В. Лузанов

Описаны истоки ряда квантовохимических идей с позиций принципа Арнольда о неверном именовании приписывании известных теорем. В качестве примеров неправильного атрибутирования берутся теоремы Хиллераса-Ундгейма-Макдональда, Карлсона-Келлера, неравенства Белла и др. В статье используется также ослабленный принцип Арнольда, означающий забвение или незнание первоначальных публикаций. С этой точки зрения рассмотрены некоторые важные статьи М. М. Местечкина. Подробно обсуждена роль в квантовой химии так называемого сингулярного разложения (SVD), в частности, использование SVD для анализа возбужденных состояний квазиодноэлектронного типа.

Ключевые слова: эпонимический принцип, ослабленное правило Арнольда, матрицы плотности, сингулярное разложение, возбужденные состояния.

1. Введение

В своих технических средствах наука использует не только законы с четко обозначенными границами применимости, но и множество правил, действенность которых обычно очерчена не вполне ясно. Скажем, мы говорим о Периодическом законе Менделеева – фундаменте химии, но говорим не о законах, а о правилах Гунда, которые действительно выполняются далеко не всегда. Естественно, что количество новых правил нарастает намного стремительнее, чем число новых законов. Но во всем многообразии законов и правил особенно выделяется небольшое количество общезначимых принципов, науковедческих тоже, вплоть до, казалось бы, шуточных, таких как законы Паркинсона или принцип Питера. Приведем менее известное правило Тойнби “*В вопросах религии очень легко ввести человечество в заблуждение и очень трудно вывести из него*”. В преобразованной форме это правило и другие из упомянутых принципов вполне приложимы к научной деятельности, и к ним присоединяется множество дополнительных.

Одним из них является некий “эпонимический принцип”, данный В. И. Арнольдом в его научно-популярной книге [1]:

Если какой-либо объект носит чье-либо имя, то это не имя первооткрывателя. (1)

Примеры, совершенно неожиданные для большинства физиков, привел в свое время сам Арнольд в книге о Ньюtone и его современниках [2], где сообщалось, что первоначальная идея закона всемирного тяготения на самом деле принадлежит Гуку, а не Ньюtone. Впрочем начинать можно было бы уже с теоремы Пифагора. Историки науки давно усомнились в его авторстве (см. [1] и [3], стр. 139). Более свежий пример дает Хаббловский закон расширения Вселенной, который следовало бы называть законом Леметра [4].

В данной заметке мы попытаемся проследить, насколько “чувствительно” работает правило Арнольда в области квантовой химии и в сопредельных сферах и как сильно оно влияло и влияет на историческую панораму теоретической химии. Заметим, что все эти далеко не праздные моменты истории науки имеют и социо-психологические аспекты, определяющие среди прочего эффективность и мотивацию труда исследователя. Неслучайно статья ведущих химиков-теоретиков Балабана, Шляйера и Рзепы об истории ароматичности (с зазывающим названием “Крокер, а не Армит с Робинсом произвел на свет электронный ароматический секстет”) опубликована в престижнейшем химическом журнале – Chemical Review [5]. В настоящей статье само правило Арнольда мы будем толковать несколько расширенно, полагая, что слово “объект” в формулировке (1) – это любой конкретный результат, традиционно приписываемый научным сообществом какому-то или каким-то авторам.

2. Примеры из квантовой механики

Характерным примером служит так называемая теорема Хиллерааса-Ундгейма-Макдональда о разделении собственных чисел окаймленных матриц [6,7]. Из ссылок видно, что Макдональд лишь переоткрыл ее, не зная о недавней публикации Хиллерааса и его ученика. Но более интересно то, что на самом деле за 100 лет до Хиллерааса эта важная теорема лет была известна Коши. Сам факт ее многократного переоткрытия можно понять. В то время, когда с появлением квантовой механики необычайно оживился интерес к алгебре матриц и операторов, в этой области фактически не было основательных руководств и обзоров. Наиболее известные из них [8-12] несколько запоздали, хотя и сослужили добрую службу тем, кто пришел уже после первопроходцев.

Рассматриваемая теорема о разделении играет фундаментальную роль для линейных вариационных задач. Более точно, пусть A - матрица заданной размерности r с собственными числами $\lambda_j(A)$ и пусть B - одна из возможных диагональных ее подматриц размерности $n \leq r$ с собственными числами $\lambda_j(B)$. При этом собственные числа располагаются в возрастающем порядке. Проще описать случай матрицы A , полученной окаймлением B , т.е. когда $r = n + 1$. Тогда в согласии с теоремой

$$\lambda_1(A) \leq \lambda_1(B) \leq \lambda_2(A) \leq \lambda_2(B) \leq \dots \leq \lambda_n(B) \leq \lambda_{n+1}(A). \quad (2)$$

Из (2) видно, что расширение "активного" пространства оператора приводит к понижению минимального собственного числа и к повышению максимального (вариационный принцип). Сам Макдональд в конце статьи признается, что Бейтман (весьма известный математик) обратил его внимание на аналогичный результат Эрмита. Но более старший Коши получил его еще раньше - в 1829 г. О неравенствах (2) часто говорят и как о теореме отделения Пуанкаре. Подробную историю неравенств Коши (2) можно найти на стр. 230 книги Маршалла и Олкина [13]. Справедливо также обратное утверждение - лемма Мирского, данная в [13] на стр. 231.

Приведем теперь другой фундаментальный для многоэлектронной теории общий результат. Его обычно называют теоремой Карлсона-Келлера [14]. Суть ее состоит в том, что многочастичную систему всегда можно разбить на две взаимно дополняющие части \mathbf{X} и \mathbf{Y} , и тогда полная волновая функция $\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ представима билинейным разложением по волновым функциям подсистем:

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = \sum_{i,j} c_{i,j} \varphi_i(\mathbf{X}) \Phi_j(\mathbf{Y}). \quad (3)$$

Такое разложение становится наиболее сжатым, т.е. представимым в "диагональной" форме

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{X}) \Phi_i(\mathbf{Y}), \quad (4)$$

только при особом выборе базисных функций каждой из подсистем, $\{\varphi_i(\mathbf{X})\}$ и соответственно $\{\Phi_j(\mathbf{Y})\}$. Эти базисные функции должны быть собственными для матриц плотности этих подсистем (детальный анализ см. в монографии Местечкина [15]). Удивительно в статье [14] то, что ее авторы ссылаются и на классическую книгу фон Неймана о математическом аппарате квантовой механики [16]. Но ведь в этой книге есть все необходимое - сжатое билинейное разложение (4) и его связь с матрицами плотности (стр. 311-317). При этом сам фон Нейман ссылается и на основополагающую работу Шмидта [17] по теории интегральных ядер. Поэтому куда более законным было бы назвать весь результат теоремой фон Неймана-Шмидта, а не теоремой Карлсона-Келлера. Но традиция неверного атрибутирования остается, хотя в книге Колемана и Юкалова [18] (стр. 42) дань Шмидту все же воздается. Фактически у Шмидта и фон Неймана соответствующее построение было ни чем иным, как сингулярным разложением интегрального ядра оператора, что подробнее мы обсудим в разделе 6.

В последнее время оживился интерес к этой теореме в связи с квантовой теорией информации и эффектами квантового запутывания (см., например, [19-21]). Квантовая теория информации дает еще одно неожиданное подтверждение правила Арнольда. Знаменитые неравенства Бэлла для корреляторов наблюдаемых величин [22], как выяснено Питовским [23], были выве-

дены Дж. Булем [24] за 100 лет до Бэлла в контексте проблемы построения совместных вероятностных распределений (см. также [25,26]).

Этими тремя примерами весьма общих теорем квантовой механики мы ограничим обсуждение тех красноречивых случаев, где общность результата, т. е. его справедливость за пределами собственно физики, явно указывала, что результат скорее всего уже известен математикам как своего рода метатеоретикам естественных наук. Но в дальнейшем мы убедимся, что и более частные квантовохимические результаты и методы могут быть разведаны в математических шкатулках из седой старины.

3. Скрытые “прекурсоры” квантовохимического реквизита

Начнем с общеизвестного и весьма распространенного метода ортогонализации базисных наборов в квантовой химии. Это - симметричная ортогонализация, обычно называемая левдиновской ортогонализацией [27]. Здесь автор позволит небольшое отступление о временах, когда в студенческие годы он вместе со своим сокурсником, ныне покойным Юрой Симоненко, штудировал статью Левдина, как и многие другие мастерски написанные работы последнего. Еще более сильное влияние на автора оказал новаторский труд Н. Н. Боголюбова по статистической механике [28], тогда существовавший только в оригинальной украинской версии (лишь впоследствии появились переводы на русский и английский). В процессе изучения книги Боголюбова вдруг выяснилось, что в ней уже содержалось разложение в матричный ряд, эквивалентный левдиновской процедуре на основе обратного корня $S^{-1/2}$ (S - матрица неортогональности). Однако при более внимательном чтении статьи самого Левдина и работ по близкой тематике нетрудно понять, что метод симметричной ортогонализации (в виде первых членов ряда для $S^{-1/2}$) был еще раньше предложен Ландшоффом [29]. Важно, что Левдин придал процедуре самый общий вид, прямо введя $S^{-1/2}$. Поэтому симметричную ортогонализацию лучше было бы называть ортогонализацией по Ландшоффу–Левдину. Подчеркнем нетривиальную ценность симметричной ортогонализации, особенно по сравнению с процессом ортогонализации Грама-Шмидта (точнее, процессом ортогонализации Лапласа-Грама-Шмидта). В последнем результаты существенно зависят от того, какой вектор выбран первым в цепочке последовательных преобразований к ортогональному базису. Как следствие, векторы Грама-Шмидта не дают базиса, отвечающего симметрии молекул (подробный анализ см. в книге И. Майера [30]).

Другой важный базис атомных орбиталей (в основном для расчета магнитных свойств) – это базис калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO в англоязычной литературе). В квантовой химии их называют лондоновскими орбиталями, поскольку считалось, что в явном виде они появились в новаторской работе Ф. Лондона по π -электронному магнетизму [31]. Однако в последнее время в современной литературе по магнетизму, особенно для углеродных нанотрубок, графенов и мезоскопических структур, читатель обнаружит, что физики, работающие в приближении сильной связи (твердотельный аналог метода Хюккеля), намного чаще говорят о преобразовании Пайерлса (the Peierls substitution) и о фазовом множителе Пайерса (the Peierls phase factor), чем о GIAO. Выясняется, что идейно близкая статья Р. Пайерлса о квантовом диамагнетизме в твердом теле [32] появилась почти за 5 лет до появления соответствующей работы Лондона. Например, известная формула Лондона для хюккелевской матрицы в магнитном поле (уравнение (7) в [31]) вполне отвечает формуле 52(a) в статье [32]. Случай подобного переоткрытия кажется непонятным, если учесть, что в 30-тые годы прошлого века не было того оглушающего потока статей, что иной раз парализует современного исследователя. Известно, что Лондон и Пайерлс знали друг друга. Однако учтем и то, что в те предгрозовые годы очень многие немецкие ученые еврейской национальности поначалу были просто выдвинуты из своей родины новым германским порядком, а немногих оставшихся, таких как известный математик Хаусдорф, ждала гибель. Среди беженцев поневоле оказался и Лондон, работавший над упомянутой статьей уже во Франции. Контакты были прерваны, хотя изредка Лондон и Пайерлс виделись, например, в институте Бора в 1936 г. И только потом, после войны Лондон завершил свою феноменологию сверхпроводимости и сверхтекучести и написал знаменитую монографию о сверхтекучести, и в ней вновь использовались конструкции, близкие к его

GIAO, но работа Пайерлса так и не всплыла в ссылках Лондона. Пайерлс как теоретик диамагнетизма и поныне остается неизвестным большинству квантовых химиков.

Вернемся к замечательной книге Боголюбова [28]. В ней в разделе 4, параграф 11, описан весьма общий метод расчета спектра коллективных одночастичных возбуждений по методу приближенного вторичного квантования. Метод был разработан в диссертации талантливейшего боголюбовского ученика С. В. Тябликова. Несколько лет спустя сходный, более частный, хотя и весьма физичный подход был изобретен Бомом и Пайнсом, и он получил каноническое название метода хаотических фаз (RPA) [33]. В книге [28] мы находим также и первые квантовые динамические уравнения для редуцированных матриц плотности (так называемая цепочка Боголюбова). Впоследствии эти уравнения переоткрывались либо под названием обобщенных условий Бриллюэна [34], либо как антиэрмитовы уравнения общей теории так называемого редуцированного уравнения Шредингера (Contracted Schrödinger Equations, или CSE) [35]. Что же касается собственно уравнений CSE, то впервые они появились не в работе Х. Накатсуи [36], обычно цитируемой, а в статьях Л. Н. Лабзовского и его аспиранта М. А. Камеля [37]. В те же годы некоторые частные случаи CSE конструировались нами при изучении теории конфигурационного взаимодействия и спиновых свойств молекул [38,39]. В дальнейшем на основе обобщенной боголюбовской идеологии была развита специальная ковариантная техника вычислений матриц плотности, минуя метод вторичного квантования и диаграмматику (см. книгу [40] и недавние статьи [41,42]). Поразительно, что несмотря на почти полувековое существование английской версии боголюбовской книги [28], основные ее идеи большей частью неизвестны химикам-теоретикам. Заметим, что и многие работы классика квантовой теории - В. А. Фока - остаются вне поля зрения западных коллег, что можно объяснить и тем, что английский перевод [43] трудов Фока появился сравнительно недавно, но он все еще мало известен, несмотря на попытки, в том числе наши собственные [42], пропагандировать фоковское наследие.

4. Ослабленное правило Арнольда

В процессе изложения мы как-то незаметно перешли от именных результатов к цитированию как таковому. И здесь правило Арнольда тоже действует, но в своей естественно ослабленной форме. Сформулируем его так:

С ненулевой долей вероятности опубликованный результат повторяет чей-то прежний.

Разумеется, полного повторения практически не бывает. Однако идейное сходство, подчас разительное, случается статистически много чаще хотя бы потому, что текущие статьи с их куда более частными результатами печатаются непрерывно. Небесполезно ознакомиться с типичными способами цитирования, в шуточно-ироничной форме описанными в статье Ю. Н. Демкова [44].

Мы вновь ограничимся теоретической химией и рассмотрим сначала хорошо известную идею об альтернантных углеводородах, принадлежащую одному из основоположников квантовой химии Ч. Коулсону. Сама идея вызрела у Коулсона (математика по происхождению) в процессе изучения ненасыщенных сопряженных молекул методом Хюккеля [45]. В статье [46] было предложено разделить такие молекулы на два класса - альтернантные углеводороды (АУ) и неальтернантные углеводороды. По определению АУ имеют углеродный скелет такой, что его атомы можно разбить на два набора, причем атомы одного набора соседствуют только с атомами другого набора. В те годы связь метода Хюккеля (существенно топологического по своей природе) с теорией графов по сути не осознавалась. В противном случае многое было бы просто понято уже из первой монографии по теории графов – книги Д. Кёнига [47]. В теории графов графы, изоморфные АУ - это не что иное, как двудольные (bipartite) графы, они же - бихроматические графы, т.е. раскрашиваются двумя краскам. Их основные свойства были даны Кёнигом в 1914-15 гг. (полную библиографию см. в [48]). Почти 100-летней давности теорема Кёнигом такова – бихроматический граф не содержит циклов нечетной длины (см. также книгу Бержа [49], стр. 39). Коулсон не сомневался в справедливости этого вполне наглядного утверждения, но все же формального обоснования не давал – фактически данное свойство было принято в [46] за определение АУ. В дальнейшем упомянутая связь с теорией графов дала основу целого графо-топологического направления в теоретической химии, восходящего к известным работам Кэли и Пойа.

5. Анализ выбранных работ Местечкина

Поскольку настоящая статья посвящена юбилею М. М. Местечкина, создателю школы украинских квантовых химиков, то вполне уместно проследить, как ослабленное правило Арнольда работало в случае работ Михаила Марковича. Начнем с предложенного в [50] итерационного процесса, которым строится некая инволютивная матрица Y (т.е. $Y^2 = I$), связанная с обычной идемпотентной матрицей плотности $\rho = \rho^2$ соотношением $\rho = (I + Y)/2$. Процесс этот сам по себе простой:

$$Y_{v+1} = \frac{3}{2}Y_v - \frac{1}{2}(Y_v)^3, \quad (5)$$

и математики о нем в общем-то знали - см., например, книгу [51], в терминах которой Y соответствует знаковой матричной функцией, а процесс алла (5) связывается со статьей Г. Шульца (G. Schulz), опубликованной в довольно редком журнале в 1933. Но даже в [51] нет полного анализа всех условий сходимости именно процесса (5) и нет упоминания о весьма важном факте устойчивости (5) к ошибкам округления. Факт устойчивости был открыт Местечкиным и доказан в его книге [15]. Все это дает основание назвать (5) процессом Шульца-Местечкина. Здесь стоит еще упомянуть, что близкие по характеру итерации проводятся в известной (более ранней) процедуре “идемпотизации” по Мак-Вини. Условия сходимости процесса Мак-Вини, однако, не вполне эквивалентны тем, что обнаружены в [15,50] для процесса Шульца-Местечкина. Сам же Мак-Вини условия сходимости своего процесса не рассматривал, но они изучены в обстоятельной книге [52] (стр. 472), в которой родственные результаты Местечкина не упомянуты.

Другая принципиальная задача, которую М. М. Местечкин решал совместно со своим учителем М. Г. Веселовым [53], относилась к полуэмпирической теории π -электронных систем на основе метода Паризера-Парра-Попла. В статье [53] впервые было дано обоснование приближения нулевого дифференциального перекрывания. Появившаяся позже статья Инги Фишер-Ялмарс [54] в значительной мере повторяет построение Веселова-Местечкина, но именно на статью Фишер-Ялмарс в основном и ссылаются. Впрочем, работы русскоязычных (советских) авторов игнорировались слишком часто, и видимо не только по политическим причинам.

Одним из самых ценных результатов Местечкина является его фундаментальная теорема [55] о так называемых дырочных матрицах плотности. Заметим, что термин “дырочная матрица плотности”, который прижился в общей теории многоэлектронных систем, неудачен, так как он не отвечает настоящим – “физическим” - дырочным и дырочно-частичным матрицам плотности для молекул, детально изученным, например, в [56]. Следуя последней работе, мы предпочтем “дырочные” матрицы плотности из работ [55,57,58] называть дуальными матрицами плотности.

Более подробно, для заданной N -электронной волновой функции $|\Psi(1\dots N)\rangle$ определим операцию дуального сопряжения

$$|*\Psi\rangle = \binom{r}{N}^{1/2} \langle \Psi(1\dots N | \Omega(1\dots N\dots r)\rangle, \quad (6)$$

которая соответствует введенной Ходжем $*$ -операции полилинейной алгебры [59]. Здесь $r \leq N$ - размерность несущего пространства спин-орбиталей, а $|\Omega(1\dots r)\rangle$ - единственно возможный (“максимальный”) слэтеровский детерминант для r электронов. В этих терминах вектор $|*\Psi\rangle$ естественно отождествить с дуальной по отношению к $|\Psi\rangle$ волновой функцией для M электронов, где $M \equiv r - N$. Матрицы плотности для дуальной функции (6) в общем виде и были вычислены в [55].

Постфактум упрощенное описание вывода достигается с помощью символического метода, известного в теории инвариантов. В боголюбовских обозначениях k -частичная матрица плотности $D_k^{*\Psi}$ для $|*\Psi\rangle$ сводится к операторной свертке вида

$$D_k^{*\Psi} = \binom{M}{k}_{(k+1\dots M)} \text{Tr} |^* \Psi(1\dots M) \rangle \langle ^* \Psi(1\dots M) |. \quad (7)$$

Возьмем в качестве $|\Psi(1\dots N)\rangle$ в (6) однодетерминантную функцию $|\Phi(1\dots N)\rangle$. Матрицы плотности для нее компактно выражаются через стандартную одноэлектронную матрицу плотности Дирака-Фока – проекционный идемпотент ρ ранга N :

$$D_k^\Phi = A_k \rho(1) \dots \rho(r), \quad (8)$$

где A_k обозначает k -электронный антисимметризатор. Нетрудно понять, что для $|\Phi\rangle$ дуальная функция $|\Phi^*\rangle$ есть тоже детерминант, но составленный исключительно из вакантных спин-орбиталей, причем аналогом ρ служит дополнительная к ρ проекционная матрица $\rho_* = I - \rho$, что ведет к

$$D_k^{*\Phi} = A_k \rho_*(1) \dots \rho_*(r). \quad (9)$$

Подставляя в это выражение $\rho_* = I - \rho$ и пользуясь полиномиальной теоремой, находим

$$D_k^{*\Phi} = A_k \sum_l (-1)^l \binom{k}{l} D_l^\Phi A_k. \quad (10)$$

Теперь в согласии с символическим методом заменяем факторизованный “аргумент” $|\Phi\rangle$ (антисимметризованное произведение спин-орбиталей) общим поливектором $|\Psi\rangle$ и получаем

$$D_k^{*\Psi} = A_k \sum_l (-1)^l \binom{k}{l} D_l^\Psi A_k. \quad (11)$$

Это и есть то, что следовало бы называть формулой Местечкина для дуальных матриц плотности. Через год после публикации в [50] формулы (11) появилась статья математика Мэри Рускаи [58], по сути повторяющая наиболее существенные моменты из [55]. Мы вынуждены и в этом случае констатировать игнорирование (или незнание) статьи [55] в опубликованных впоследствии работах по данной тематике.

Можно было бы обсудить и другие случаи неосведомленности коллег с достижениями Местечкина, например, в теории самосогласования, для которой в 1965 им была разработана теория независимых вариационных параметров [60] и получено новое нелинейное уравнение самосогласования. Через 40 лет весьма близкий по духу алгоритм был построен в статье М. Хэд-Гордона и сотр. [61].

6. Сингулярное разложение в электронных задачах

Важность сингулярного разложения матриц и операторов долго не осознавалась в квантовой химии, так как в реальных задачах обычно работают с эрмитовыми и симметричными матрицами. Для них хорошо известно фундаментальное спектральное разложение, дающее наиболее компактное представление и технически эквивалентное диагонализации матрицы. Поэтому квантовым химикам не сразу стало понятно, что и любые недиагональные (неэрмитовы) блоки, например, матрицы межгрупповых интегралов перекрытия, также допускают специфическую диагонализацию, которая в математике была уже известна как сингулярное разложение (SVD). Однако о последнем не знало и большинство практиков-вычислителей, так что химики-теоретики просто переоткрыли SVD в начале 60-тых годов.

Речь идет о так называемой теории соответствующих орбиталей, предложенной Амосом и Холлом [62]. Одновременно аналог SVD для недиагонального блока матрицы перекрытия появился в работе Голебиевского [63] (формула (9)) в контексте теории гибридных атомных орбиталей по Маррелу. В то время внутренняя связь работ [62] и [63] и их связь с SVD остались незамеченными. Сама же история SVD в математике насчитывает более 120 лет (начиная по крайней мере с Сильвестра [64] и др.), и она кратко описана в книге [13] на стр. 503. В расширенном издании книги Гантмахера [65] теорема об SVD неточно приписывалась Ланцошу [66],

который полагал, что обнаружил новое представление, которое он назвал "generalized principal-axes transformation" (обобщенное приведение к главным осям).

Теория SVD может быть методически просто изложена следующим образом [67]. Пусть Z есть, вообще говоря, неэрмитова матрица, имеющая для простоты полный ранг r . Представим ее в виде

$$Z = U |Z|, \quad (12)$$

где введен операторный модуль

$$|Z| = (Z^+ Z)^{1/2}, \quad (13)$$

а U , как легко видеть, - это унитарный оператор вида

$$U = Z |Z|^{-1}. \quad (14)$$

Последнее есть одна из форм полярного разложения матриц. Теперь запишем для (13) обычное спектральное разложение, исходя из набора собственных векторов $\{|\alpha\rangle\}$ и собственных значений $\{\mu_\alpha\}$, получаемых из уравнения

$$Z^+ Z |\alpha\rangle = \mu_\alpha |\alpha\rangle. \quad (15)$$

В этих обозначениях

$$|Z| = \sum_{\alpha=1}^r \sqrt{\mu_\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|, \quad (16)$$

и формула (12) сразу ведет к SVD

$$Z = \sum_{\alpha=1}^r \sqrt{\mu_\alpha} |\alpha^*\rangle \langle \alpha|, \quad (17)$$

где по определению векторы $|\alpha^*\rangle = U |\alpha\rangle$ заведомо ортонормированы в силу унитарности матрицы U вида (14). Остается проверить, что векторы $|\alpha^*\rangle$ - собственные для матрицы $Z Z^+$ с теми же собственными числами μ_α . Величины $\sqrt{\mu_\alpha}$ называют по Сильвестру каноническими множителями, а чаще - сингулярными числами матрицы. Иногда и собственные векторы $|\alpha^*\rangle$ и $|\alpha\rangle$ называют сингулярными векторами.

Имеется множество общих математических задач, таких как интегральные уравнения, псевдообращение матриц и метод главных компонент Пирсона [68], задачи Прокруста [69] и пр. - все они решаются на основе SVD. Родственные задачи сделали SVD очень популярным и в квантовой химии, особенно в последнее время, хотя подчеркнем еще раз, что в квантовой механике SVD появилось впервые в книге фон Неймана [16] для матрицы коэффициентов разложения $\|c_{i,j}\|$ (в обозначениях раздела 6 нашей статьи). Удивительно, однако, что теория SVD все же отсутствует у Левдина в изложении им элементов линейной алгебры для теоретиков [70].

Помимо указанных работ Амоса-Холла и Голебиевского, для более сложных, собственно многоэлектронных задач техника SVD поначалу применялась крайне редко. Одно из первых таких применений к конфигурационному взаимодействию (CI) было дано в нашей работе около 40 лет назад [71], где изучалась стандартная модель CIS, учитывающая только однократно возбужденные конфигурации. Ниже мы рассмотрим чуть подробнее ряд публикаций по "электронному" анализу CIS и родственного подхода RPA.

CIS как модель низших возбужденных состояний легко преобразуется к матричному виду. Для синглетных состояний это обнаружил еще Мак-Вини, а в более общем виде Местечкин (подробнее см. [15]). Последний ввел эрмитову переходную матрицу плотности, которую обозначал через D (не стоит путать ее с собственно матрицами плотности типа (7)). Упрощая ситуацию, скажем, что Мак-Вини брал собственно одноэлектронную переходную матрицу, скажем d , а Местечкин - эрмитову компоненту $D = d + d^+$. Последний выбор более эффективен для полуэмпирических численных процедур. Однако для общего исследования CIS предпочти-

тельное именно матрица d , и для наших целей ее целесообразно переобозначить, например, так:

$$\tau \equiv d. \quad (18)$$

Хорошо известно, что заданной однократно возбужденной конфигурации $|\Phi_{i \rightarrow a}\rangle$ соответствует переходная матрица τ в виде диады: $\tau = |\varphi_a\rangle\langle\varphi_i|$. Общему методу CIS отвечает полная волновая функция

$$|\Psi^{\text{CIS}}\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{a=N+1}^r C_{ai} |\Phi_{i \rightarrow a}\rangle \quad (19)$$

(C_{ai} - конфигурационные коэффициенты), и тогда полная одноэлектронная переходная матрица - это

$$\tau = \sum_{i=1}^N \sum_{a=N+1}^r C_{ai} |\varphi_a\rangle\langle\varphi_i|. \quad (20)$$

Очевидно, что матрица (20) неэрмитова, более того она нильпотентна ($\tau^2 = 0$). В наших работах последнего времени τ иногда называется фундаментальным нильпотентом (подобно тому как вслед за Левдиным ρ называют фундаментальным идемпотентом).

Задача матричного анализа метода CIS, которую удалось нам решить в [71] вместе с А. А. Сухоруковым и В. Э. Уманским, изначально состояла в том, как сделать весь анализ неким ковариантным способом, т. е. так, чтобы устранить произвол в выборе занятых $\{|\varphi_i\rangle\}$ и виртуальных $\{|\varphi_a\rangle\}$ МО. Было замечено, что τ в (20) (т.е. матрица d в [71]) допускает максимально компактное представление с помощью пары унитарных преобразований порознь заполненных и виртуальных орбиталей. В своих рассуждениях мы опирались на книгу [65], уже тогда ставшую непревзойденной классикой по матричному исчислению. Была использована теорема факторизации на стр. 253 этой книги - это и было в точности SVD, хотя данная факторизация тогда так не называлась. Среди прикладников-нематематиков термин "разложение по сингулярным числам", т.е. SVD, стал особенно популярным после книги Уилкинсона и Райнша по алгоритмам линейной алгебры [72]. В наших собственных работах термин "SVD" использовался лишь от случая к случаю [21,67,73-75].

Следуя общей SVD-формуле (17), перепишем ее для τ (см. также обзор [76]):

$$\tau = \sum_{\alpha=1}^r \sqrt{\mu_\alpha} |\alpha^*\rangle\langle\alpha|. \quad (21)$$

В этом случае $\tau^+\tau$ формирует набор собственных векторов $\{|\alpha\rangle\}$, которые очевидно лежат в подпространстве заполненных МО. Соответственно, $\tau\tau^+$ формирует набор собственных векторов $\{|\alpha^*\rangle\}$, которые принадлежат подпространству виртуальных МО. Это значит, что теперь каждой диаде $|\alpha^*\rangle\langle\alpha|$ отвечает элементарное возбуждение $|\Phi_{\alpha^* \rightarrow \alpha}\rangle$, и волновая функция CIS максимально компактизируется:

$$|\Psi^{\text{CIS}}\rangle = \sum_{\alpha=1}^r \sqrt{\mu_\alpha} |\Phi_{\alpha^* \rightarrow \alpha}\rangle. \quad (22)$$

Более того, так как одноэлектронная матрица плотности для CIS оказывается равной $D_1^{\text{CIS}} = \rho + \tau\tau^+ - \tau^+\tau$, то сразу становится ясным, что наборы

$$\{|\alpha^*\rangle\}, \{|\alpha\rangle\} \quad (23)$$

есть не что иное, как натуральные (по Левдину) орбитали для модели CIS. По этой причине в [71] конфигурация вида $|\Phi_{\alpha^* \rightarrow \alpha}\rangle$ была названа натуральной конфигурацией, а числа μ_α и $1 - \mu_\alpha$ - натуральными числами заполнения. Дальнейшее развитие подхода представлено в [67,76,77].

Далее стоит обратиться к библиографическим аспектам, демонстрирующим и здесь справедливость ослабленного правила Арнольда. Первоначальные публикации [71,76] по анализу возбужденных состояний были известны в основном специалистам из Восточной Европы, их чаще цитировали и использовали коллеги из Польши и ГДР (см. ссылки в [67,77]). Как обычно, теоретики “с другого берега” (термин Герцена) долгое время не знали указанных публикаций. В последнее десятилетие в связи с теорией функционала плотности (DFT) возрос интерес к CIS и особенно к модели RPA и ее аналогу для DFT - методу TDDFT (все они параметризуются своими нильпотентами структуры (20)). И не столь уж удивительно, что представление SVD типа (21) наконец-то было переоткрыто – сначала в [78]. В этой статье Р. Мартин и сотр. назвали орбитальные наборы, подобные нашим натуральным орбиталам (23), натуральными переходными орбиталями, видя в них новые орбитальные конструкции квантовой химии возбужденных состояний. Неожиданным было и третье пришествие SVD (21) - через 4 года после статьи [78]. В статье И. Майера [79] дан аналог выражения (21) и некоторые численные иллюстрации, а П. Сурьян в [80] поясняет, что наборы (23) – это натуральные орбитали метода CIS. Несмотря на то, что все эти результаты были известны (приоритет статьи-предшественницы [71] виден из способа цитирования этой специальной SVD-техники в современных работах [81-83]), столь устойчивое воспроизведение идей-близнецов можно воспринимать и как свидетельство особой важности SVD и натуральных (сингулярных) орбиталей для переходных процессов в квантовой химии. Укажем также на недавние работы [84-86] по эффективному использованию SVD для приближенного решения и интерпретации многоэлектронной задачи в рамках намного более сложных электронных моделей, прежде всего основанных на теории связанных кластеров.

7. Заключение

Мы попытались трактовать содержательные аппаратные аспекты теории в их переплетении с, казалось бы, эфемерными психологическими проблемами цитирования и признания/непризнания родственных работ. Уясняя истоки многообразных случаев нецитирования, не стоит, конечно, игнорировать нарастающую пересыщенность информацией и технические трудности доступа к литературе, особенно к русскоязычной. Сам же Арнольд, однако, усматривал иной раз если не злую волю, то определенную нечестность некоторых своих дальних коллег ([1], стр. 69). Действительно, для самых главных физическо-математических российских журналов (и прежних советских тоже) существовали и существуют высококачественные англоязычные версии, чего, кстати, не скажешь об английских переводах, например, журнала “Теоретическая и экспериментальная химия”. Поэтому у математиков заимствования порой могли быть и осознанные.

Крайне интересные психологические моменты отношений различных ученых (от геометров до биологов) можно почерпнуть из уникальных исторических свидетельств, добытых Магдой и Иштваном Харгитари и опубликованных ими в форме сотен интервью [87]. На основании такого живого материала (см. также сайт <http://www.quantum-chemistry-history.com/>) и с учетом презумпции невиновности автор поостерегся бы искать нечто заведомо злонамеренное в отношении западных коллег к работам квантовых химиков из СССР. Последующий после распада СССР опыт публикации статей даже в англоязычной среде показывает, что для более эффективного распространения полученных результатов важны и даже очень важны прямые контакты с коллегами, участие в конференциях и т.д.

В любом случае на многих примерах выше (их нетрудно множить, привлекая нецитированные работы других коллег) мы видим, что почти систематическое пренебрежение работами советских исследователей, независимо от причин, его породивших, существенно замедлило прогресс теории и сослужило плохую службу квантовой химии.

В заключение стоит отметить несколько ценных книг и статей последнего периода по истории и философии квантовой химии [88-94]. К ним следует добавить ряд публикаций российских и некоторых западных теоретиков по истории науки, которые посвящены наиболее драматическим моментам – травле в тоталитарном государстве целых направлений [95], например, теории резонанса в химии (инспирирована статьей [96], подробнее см. [95,97-99]). Не умолчим и о случившихся фактах физического истребления (в 30-тые годы прошлого века), и о специфи-

ческом социальном подавлении (по национальному признаку тоже [87]) носителей упомянутых спорных или новаторских идей. Для химиков-теоретиков особенно интересна выразительно названная статья М. А. Ковнера [100] “Мои репрессированные учителя”, которая посвящена Гельману, Румеру и Сыркину. Наши учителя и предшественники по науке, как видно, страдали не только из-за недооценки своих работ, но и из-за печальной памяти “свинцовых мерзостей” коммунистического периода. Все это вместе с другими, более светлыми сторонами “квантово-химической” жизни отечественных теоретиков прошлого вполне заслуживает пристального внимания и требует изучения в совсем ином ключе, чем тот, что был здесь представлен.

Благодарность

Данная статья посвящена 80-летию юбилею Михаила Марковича Местечкина. Эта заметка – слишком малая дань, которую автор в свои годы может принести на святилище той школы химиков-теоретиков, которую создал Михаил Маркович. И конечно же, ученики искренне желают своему Учителю неизменно оставаться для них воодушевляющим образцом служения и преданности науке независимо от расточаемых ею наград.

Литература

1. В. И. Арнольд, Что такое математика? (МЦНМО. М. 2002).
2. В. И. Арнольд, Гюйгенс и Барроу, Ньютон и Гук (Наука. М.1989).
3. Ван дер Варден, Пробуждающаяся наука. Математика древнего Египта, Вавилона и Греции (Физматгиз. М. 1959).
4. M. Livio, Nature 479, 171 (2011).
5. A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, H. S. Rzepa, Chem. Rev. 105, 3436 (2005).
6. E. A. Hylleraas, B. Undheim, Z. Phys. 65, 759 (1930).
7. J. K. L. MacDonald, Phys. Rev. 43, 830 (1933).
8. О. Шрейер, Е. Шпернер, Теория матриц (ОНТИ. М. 1936).
9. J. H. M. Wedderburn, Lectures on matrices (AMS. Providence. 1934).
10. С. С. MacDuffee, The Theory of Matrices (Chelsea. New York. 1946).
11. Ф. Р. Гантмахер, Теория матриц (Гостехиздат. М. 1953 /1-е изд./).
12. М. Маркус, Х. Минк, Обзор по теории матриц и матричных неравенств (Наука. М. 1972).
13. А. Маршалл, И. Олкин. Неравенства: теория мажоризации и ее приложения (Мир. М. 1983).
14. B. C. Carlson, J. M. Keller, Phys. Rev. 121, 659 (1961).
15. М. М. Местечкин, Метод матрицы плотности в теории молекул (Наукова думка. Киев. 1977).
16. Дж. фон Нейман, Математические основы квантовой механики (Наука. М. 1964).
17. E. Schmidt, Math. Ann. 63, 433 (1907).
18. J. A. Coleman, V. J. Yukalov, Reduced Density Matrices: Coulson Challenge (Springer. New York, 2000).
19. J. Audretsch, Entangled Systems: New Directions in Quantum Physics (Wiley-VCH. Weinheim. 2007).
20. G. Jaeger, Entanglement, Information, and the Interpretation of Quantum Mechanics (Springer. Weinheim. 2009).
21. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, Mol. Phys. 105, 2879 (2007); A. V. Luzanov, J. Chem. Phys. 129, 094103 (2008).
22. S. Bell. Physics (N.Y.) 1, 195 (1964); J. S. Bell, Speakable and Unsayable in Quantum Mechanics (Cambridge University Press. N.Y. 1987).
23. I. Pitowsky, Brit. J. Phil. Sci. 45, 95 (1994).
24. G. Boole, Phil. Trans. Roy. Soc. 152, 225 (1862).
25. А. Ю. Хренников, Теор. матем. физ. 157, 99 (2008)
26. М. Г. Иванов, Как понимать квантовую механику (МФТИ. М. 2010).
27. P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950).
28. М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики (Радянська школа. К. 1949).

29. R. Landshoff, *Z. Phys.* 102, 201 (1936).
30. I. Mayer, *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry* (Kluwer/Plenum. New York. 2003).
31. F. London, *J. Phys. Rad.* 8, 397 (1937).
32. R. Peierls, *Z. Phys.* 80, 763 (1933).
33. D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* 82, 625 (1951).
34. W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* 64, 383 (1979).
35. D. A. Mazziotti, *Phys. Rev. A* 57, 4219 (1998).
36. H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* 14, 41 (1976).
37. М. А. Камель, Л. Н. Лабзовский, *Теор. и эксперим. химия* 9, 579 (1973); M. A. Kamel, L. N. Labzowsky, *Int. J. Quantum Chem.* 9, 35 (1975).
38. А. В. Лузанов, *Теор. и эксперим. химия* 11, 3 (1975).
39. Г. Е. Вайман, А. В. Лузанов, М. М. Местечкин, *Теор. матем. физ.* 28, 634 (1976).
40. А. В. Лузанов, *Ковариантные методы и электронные модели молекул* (Фолио. Харьков. 1998).
41. A. V. Luzanov, *Int. J. Quantum Chem.* 108, 671 (2008).
42. A. V. Luzanov, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 4042 (2011).
43. V. A. Fock, *Selected Works: Quantum Mechanics and Quantum Field Theory* (Chapman and Hall/CRC. London. 2004).
44. Ю. Н. Демков, *Наука и жизнь* № 12, 138 (1973).
45. C. A. Coulson, S. Rushbrooke, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 36, 193 (1940).
46. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 191, 39 (1947).
47. D. König, *Theorie der Endlichen und Unendlichen Graphen: Kombinatorische Topologie der Streckenkomplexe* (Akad.-Verlag. Leipzig. 1936).
48. A. S. Asratian, T. M. J. Denley, R. Haggkvist, *Bipartite Graphs and their Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
49. К. Берж, *Теория графов и ее применение* (ИЛ. М. 1962).
50. М. М. Местечкин, О. Д. Сидоркин, *Журн. структур. химии* 6, 436 (1965).
51. N. J. Higham, *Function of Matrices: Theory and Computation* (SIAM. Philadelphia. 2008).
52. T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley. New York, 2000).
53. М. Г. Веселов, М. М. Местечкин, *Литовск. физич. сб.* 3, 269 (1963).
54. I. Fisher-Hjalmars, *J. Chem. Phys.* 42, 1962 (1965).
55. М. М. Местечкин, *Теор. матем. физ.* 1, 287 (1969).
56. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* 124, 224109 (2006).
57. C. Garrod, J. K. Percus, *J. Math. Phys.* 5, 1756 (1964).
58. M. B. Ruskai, *J. Math. Phys.* 11, 3218 (1970).
59. J. E. Marsden, T. Ratiu, R. Abraham, *Manifolds, Tensor Analysis and Applications* (Springer. New York. 2001).
60. М. М. Местечкин, *Теор. и эксперим. химия* 1, 595 (1965).
61. W. Z. Liang, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* 120, 10379 (2004).
62. A. T. Amos, G. G Hall, *Proc. R. Soc. (London) A* 263, 483 (1961).
63. A. Golebiewski, *Trans. Faraday Soc.* 57, 1849 (1961).
64. J. J. Sylvester, in *The Collected Mathematical Papers of James Joseph Sylvester* (Cambridge University Press. Cambridge. 1912). Vol. IV (1882-1897), pp. 638-640.
65. Ф. Р. Гантмахер, *Теория матриц* (Наука. М. 1967 /3-е изд./).
66. C. Lanczos, *Amer. Math. Monthly* 65, 665 (1958).
67. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.* 110, 902 (2010).
68. I.T. Jolliffe, *Principal Component Analysis* (Springer. New York. 2002).
69. J. C. Gower, G. B. Dijkstra, *Procrustes problems* (Oxford University Press. New York. 2004).
70. P.-O. Löwdin, *Linear Algebra for Quantum Theory* (Wiley. New York. 1998).
71. А. В. Лузанов, А. А. Сухоруков, В. Э. Уманский, *Теор. и эксперим. химия* 10, 354 (1974).

72. Дж. Х. Уилкинсон, С. Райнш, Справочник алгоритмов на языке Алгол. Линейная алгебра (Машиностроение. М. 1976).
73. А. В. Лузанов, Теор. и эксперим. химия. 17, 293 (1981).
74. A. V. Luzanov, A. D. Bochevarov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 361, 43 (2001).
75. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, Int. J. Quantum Chem. 104, 167 (2005).
76. А. В. Лузанов, Усп. химии 49, 2086 (1980).
77. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, in Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends Edited by J. Leszczynski and M. K. Shukla (Springer. New York. 2012). pp. 415-449.
78. R. L. Martin, J. Chem. Phys. 118, 4775 (2003).
79. I. Mayer, Chem. Phys. Lett. 437, 284 (2007).
80. P. R. Surján, Chem. Phys. Lett. 439, 393 (2007).
81. J. M. Herbert, L. D. Jacobson, Int. Rev. Phys. Chem. 30, 1 (2011).
82. R. A. Mata, H. Stoll, J. Chem. Phys. 134, 034122 (2011).
83. B. Helmich, C. Hättig, J. Chem. Phys. 135, 214106 (2011).
84. T. Kinoshita, O. Hino, R. Bartlett, J. Chem. Phys. 119, 7756 (2003).
85. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, J. Chem. Phys. 125, 154106 (2006).
86. F. Bell, D. S. Lambrecht, M. Head-Gordon, Mol. Phys. 108, 2759 (2010).
87. I. Hargittai, M. Hargittai, Candid Science I–VI. (Oxford University Press & Imperial College Press. London. 2000–2006).
88. M. J. Nye, From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry: Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines (University of California Press. Berkeley. 1993).
89. K. Gavroglu, Fritz London: A Scientific Biography (Cambridge University Press. New. York. 1995).
90. H. Hettema, Quantum Chemistry, Classic Scientific Papers (World Scientific. Singapore. 2000).
91. A. Karachalios, Erich Hückel (1896 –1980): From Physics to Quantum Chemistry (Springer. New York. 2010).
92. K. Gavroglu, A. Simoes, Neither Physics nor Chemistry: A history of quantum chemistry (MIT Press. Cambridge, MA. 2011).
93. I. Hargittai, in Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends Edited by J. Leszczynski and M. K. Shukla (Springer. New York. 2012). pp. 1-31.
94. J. N. Murrell, Int. J. Quantum Chem. 112, 2875 (2012).
95. Л. Р. Грэхэм, Естествознание, философия и науки о человеческом поведении в Советском Союзе (М. Политиздат. 1991).
96. В. М. Татевский, М. И. Шахпаранов, Вопросы философии №3, 176 (1949); V. M. Tatevskii, M. I. Shakhparanov, J Chem Education 29, 13 (1952).
97. Н. М. Сергеев, Химия и жизнь № 9, 66 (1988).
98. А. С. Сонин, Вестник РАН 61, №8, 96 (1991).
99. А. А. Печенкин, Философские исследования № 4, 372 (1993) ; A. A. Pechenkin, Lull 18, 135(1995).
100. М. А. Ковнер, Вопросы истории естествознания и техники № 4, 108 (1997).

References

1. V. I. Arnold, Чтo такое математика? (MCNMO. М. 2002).
2. V. I. Arnold, Huygens and Barrow, Newton and Hooke: pioneers in mathematical analysis and catastrophe theory from evolvents to quasicrystals (Birkhauser. Boston. 1990).
3. B. L. van der Waerden, Ontwakende Wetenschap. Egyptische, Babilonysche en Criegkse Wiskunde (Noordhoff. Groningen. 1950).
4. M. Livio, Nature 479, 171 (2011).
5. A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, H. S. Rzepa, Chem. Rev. 105, 3436(2005).
6. E. A. Hylleraas, B. Undheim, Z. Phys. 65, 759 (1930).
7. J. K. L. MacDonald, Phys. Rev. 43, 830 (1933).
8. O. Schreier, E. Sperner, Vorlesungen über Matrizen (Teubner. Berlin. 1932).

9. J. H. M. Wedderburn, Lectures on matrices (AMS. Providence. 1934).
10. C. C. MacDuffee, The Theory of Matrices (Chelsea. New York. 1946).
11. F. R. Gantmacher, The Theory of Matrices (Chelsea: New York. 1960).
12. M. Marcus, H. Minc, A Survey of Matrix Theory and Matrix Inequalities (Allyn and Bacon. Boston. 1964).
13. A. W. Marshall, I. Olkin, Inequalities: Theory of Majorization and Its Applications (Academic Press. New York. 1979).
14. B. C. Carlson, J. M. Keller, Phys. Rev. 121, 659 (1961).
15. M. M. Mestechkin, Metod matricy' plotnosti v teorii molekul (Naukova dumka. Kiev. 1977).
16. J. von Neumann, Mathematical Foundations of Quantum Mechanics (Princeton University Press. Princeton. 1955).
17. E. Schmidt, Math. Ann. 63, 433 (1907).
18. J. A. Coleman, V. J. Yukalov, Reduced Density Matrices: Coulson Challenge (Springer. New York, 2000).
19. J. Audretsch, Entangled Systems: New Directions in Quantum Physics (Wiley-VCH. Weinheim. 2007).
20. G. Jaeger, Entanglement, Information, and the Interpretation of Quantum Mechanics (Springer. Weinheim. 2009).
21. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, Mol. Phys. 105, 2879 (2007); A. V. Luzanov, J. Chem. Phys. 129, 094103 (2008).
22. S. Bell. Physics (N.Y.) 1, 195 (1964); J. S. Bell, Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics (Cambridge University Press. N.Y. 1987).
23. I. Pitowsky, Brit. J. Phil. Sci. 45, 95 (1994).
24. G. Boole, Phil. Trans. Roy. Soc. 152, 225 (1862).
25. A. Yu. Hrennikov, Teor. matem. fiz. 157, 99 (2008).
26. M. G. Ivanov, Kak ponimat' kvantovuyu mehaniku (MFTI. M. 2010).
27. P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950).
28. N. N. Bogolubov, Lectures on Quantum Statistics (Gordon and Breach. New York. 1967).
29. R. Landshoff, Z. Phys. 102, 201 (1936).
30. I. Mayer, Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry (Kluwer/Plenum. New York. 2003).
31. F. London, J. Phys. Rad. 8, 397 (1937).
32. R. Peierls, Z. Phys. 80, 763 (1933).
33. D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev. 82, 625 (1951).
34. W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Lett. 64, 383 (1979).
35. D. A. Mazziotti, Phys. Rev. A 57, 4219 (1998).
36. H. Nakatsuji, Phys. Rev. A 14, 41 (1976).
37. M. A. Kamel', L. N. Labzovskii, Theor. Exp. Chem. 9, 453 (1975); M. A. Kamel, L. N. Labzowsky, Int. J. Quantum Chem. 9, 35 (1975).
38. A. V. Luzanov, Theor. Exp. Chem. 11, 1 (1975).
39. G. E. Vaiman, A. V. Luzanov, M. M. Mestechkin, Theor. Math. Phys. 28, 634 (1976).
40. A. V. Luzanov, Kovariantny'e metody' i e'lektronny'e modeli molekul (Folio. Har'kov. 1998).
41. A. V. Luzanov, Int. J. Quantum Chem. 108, 671 (2008).
42. A. V. Luzanov, Int. J. Quantum Chem. 111, 4042 (2011).
43. V. A. Fock, Selected Works: Quantum Mechanics and Quantum Field Theory (Chapman and Hall/CRC. London. 2004).
44. Yu. N. Demkov, Nauka i jizn' № 12, 138 (1973).
45. C. A. Coulson, S. Rushbrooke, Proc. Camb. Phil. Soc. 36, 193 (1940).
46. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London) A 191, 39 (1947).
47. D. König, Theorie der Endlichen und Unendlichen Graphen: Kombinatorische Topologie der Streckenkomplexe (Akad. Verlag Leipzig. 1936).
48. A. S. Asratian, T. M. J. Denley, R. Haggkvist, Bipartite Graphs and their Applications (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
49. C. Berge, Theorie des graphes et ses applications (Dunod. Paris. 1958).
50. M. M. Mestechkin, O. D. Sidorkin, J. Struct. Chem. 6, 409(1966).

51. N. J. Higham, *Function of Matrices: Theory and Computation* (SIAM. Philadelphia. 2008).
52. T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley. New York, 2000).
53. M. G. Veselov, M. M. Mestechkin, *Litovsk. fizich. sb.* 3, 269 (1963).
54. I. Fisher-Hjalmars, *J. Chem. Phys.* 42, 1962 (1965).
55. M. M. Mestechkin, *Theor. Math. Phys.* 1, 221 (1969).
56. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* 124, 224109 (2006).
57. C. Garrod, J. K. Percus, *J. Math. Phys.* 5, 1756 (1964).
58. M. B. Ruskai, *J. Math. Phys.* 11, 3218 (1970).
59. J. E. Mardsen, T. Ratiu, R. Abraham, *Manifolds, Tensor Analysis and Applications* (Springer. New York. 2001).
60. M. M. Mestechkin, *Theor. Exp. Chem.* 1, 388 (1967).
61. W. Z. Liang, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* 120, 10379 (2004).
62. A. T. Amos, G. G. Hall, *Proc. R. Soc. (London) A* 263, 483 (1961).
63. A. Gołebiewski, *Trans. Faraday Soc.* 57, 1849 (1961).
64. J. J. Sylvester, in *The Collected Mathematical Papers of James Joseph Sylvester* (Cambridge University Press. Cambridge. 1912). Vol. IV (1882-1897), pp. 638-640.
65. F. R. Gantmaher *Teoriya matric* (Nauka. M. 1967 /3-e izd./).
66. S. Lanczos, *Amer. Math. Monthly* 65, 665 (1958).
67. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.* 110, 902 (2010)
68. I.T. Jolliffe, *Principal Component Analysis* (Springer. New York. 2002).
69. J. C. Gower, G. B. Dijkstra, *Procrustes problems* (Oxford University Press. New York. 2004).
70. P.-O. Löwdin, *Linear Algebra for Quantum Theory* (Wiley. New York. 1998).
71. A. V. Luzanov, A. A. Sukhorukov, V. É. Umanskii, *Theor. Exp. Chem.* 10, 354 (1976).
72. J. H. Wilkinson, C. Reinsch, *Handbook for Automatic Computation: Linear algebra* (Springer. Berlin. 1971).
73. A. V. Luzanov *Theor. Exp. Chem.* 17, 227 (1982).
74. A. V. Luzanov, A. D. Bochevarov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 361, 43 (2001).
75. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.* 104, 167 (2005).
76. A. V. Luzanov, *Russ. Chem. Rev.* 49, 1033 (1980).
77. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, in *Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends* Edited by J. Leszczynski and M. K. Shukla (Springer. New York. 2012). pp. 415-449.
78. R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 118, 4775 (2003).
79. I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 437, 284 (2007).
80. P. R. Surján, *Chem. Phys. Lett.* 439, 393 (2007).
81. J. M. Herbert, L. D. Jacobson, *Int. Rev. Phys. Chem.* 30, 1 (2011).
82. R. A. Mata, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* 134, 034122 (2011).
83. B. Helmich, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* 135, 214106 (2011).
84. T. Kinoshita, O. Hino, R. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 119, 7756 (2003).
85. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* 125, 154106 (2006).
86. F. Bell, D. S. Lambrecht, M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* 108, 2759 (2010).
87. I. Hargittai, M. Hargittai, *Candid Science I-VI*. (Oxford University Press & Imperial College Press. London. 2000-2006).
88. M. J. Nye, *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry: Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines* (University of California Press. Berkeley. 1993).
89. K. Gavroglu, *Fritz London: A Scientific Biography* (Cambridge University Press. New. York. 1995).
90. H. Hettema, *Quantum Chemistry, Classic Scientific Papers* (World Scientific. Singapore. 2000).
91. A. Karachalios, *Erich Hückel (1896 –1980): From Physics to Quantum Chemistry* (Springer. New York. 2010).
92. K. Gavroglu, A. Simoes, *Neither Physics nor Chemistry: A history of quantum chemistry* (MIT Press. Cambridge, MA. 2011).

93. I. Hargittai, in Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends Edited by J. Leszczynski and M. K. Shukla (Springer. New York. 2012). pp. 1-31.
94. J. N. Murrell, Int. J. Quantum Chem. 112, 2875 (2012).
95. L. R. Graham, Science, Philosophy, and Human Behavior in the Soviet Union (Columbia University Press. New York. 1987).
96. V. M. Tatevskiy, M. I. SHahparonov, Voprosy' filosofii №3, 176 (1949); V. M. Tatevskii, M. I. Shakhparanov, J Chem Education 29, 13 (1952).
97. N. M. Sergeev, Himiya i jizn' № 9, 66 (1988).
98. A. S. Sonin, Vestnik RAN 61, №8, 96 (1991).
99. A. A. Pechenkin, Filosofskie issledovaniya № 4, 372 (1993); A. A. Pechenkin, Lull 18, 135 (1995).
100. M. A. Kovner, Voprosy' istorii estestvoznaniya i tehniki № 4, 108 (1997).

Поступила в редакцию 27 июня 2012 г.

А. В. Лузанов. Про правило В. І. Арнольда та його застосування в квантовій хімії та споріднених галузях.

Розглянуто витоки деяких квантовохімічних ідей з точки зору принципу Арнольда про хибне іменне приписування відомих теорем. Як приклади помилкової атрибуції беруться теореми Хіллерааса-Ундгейма-Макдональда, Карлсона-Келлера, нерівності Белла та інше. У статті використовується також послаблений принцип Арнольда, котрий означає забуття або незнання первинних публікацій. З цієї точки зору розглянуто деякі важливі статті М. М. Местечкіна. Детально обговорено роль у квантовій хімії так званого сингулярного розкладу (SVD), зокрема використання SVD для аналізу квазіодноелектронних збуджених станів.

Ключові слова: епонімічний принцип, послаблене правило за Арнольдом, матриці густини, сингулярний розклад, збуджені стани.

A. V. Luzanov. About a V. Arnold's principle and its application to quantum chemistry and related fields.

The background of some quantum-chemical ideas is given from viewpoint of the Arnold principle about an erroneous attribution of the known theorems ("if a notion bears a personal name, then this name is not the name of the discoverer"). We consider a few examples of wrong attribution, such as the Hilleraas-Undgejm-MacDonald theorem, Carlson-Keller theorem, Bell's inequalities etc. In the paper we also apply the Arnold weakened principle which means forgetting or ignorance of initial publications. From this point of view, several important articles of Mestechkin are considered. We discuss in detail the role of the so-called singular-value decomposition (SVD) for quantum chemistry problems. In particular, the use of SVD for the quasi-one-electron excited state model is specified.

Key words: eponymic principle, the Arnold weakened principle, density matrices, singular-value decomposition, excited states.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 519.19

БРАКНЕРОВСКИЕ π -ОРБИТАЛИ В CCD-РАСЧЕТАХ БАРЬЕРА ВРАЩЕНИЯ В КУМУЛЕНАХ

А. В. Лузанов

Даны оценки барьера внутреннего вращения в кумуленах, исходя из модели CCD как простого реалистичного подхода в теории связанных кластеров. Трудности расчета соответствующего переходного состояния бирадикального типа значительно нивелируются благодаря использованию бракнеровских орбиталей в опорном детерминанте, порождающем кластерные амплитуды метода CCD. Все вычисления проведены в рамках стандартной π -схемы. Точность используемого бракнеровского приближения BDCC оценивается с позиций теории полного конфигурационного взаимодействия для π -электронов.

Ключевые слова: бирадикальные переходные состояния, теория связанных кластеров, полное конфигурационное взаимодействие, π -приближение.

Введение

Бракнеровские орбитали, введенные в [1,2] и изученные для многих молекулярных задач, оказались особенно уместными в расчетах квазивырожденных состояний, которые, как известно, весьма склонны к нарушению пространственной и спиновой симметрий [3,4]. В работах такого направления чаще всего используется относительно несложная методика вычислений в рамках стандартной модели BDCC [5]. Она отвечает специальному варианту теории бракнеровских орбиталей (ВО), когда последние находятся в процессе совместного самосогласования орбиталей опорного (референтного) детерминанта и решений для амплитуд двухэлектронных связанных кластеров в приближении CCD [6,7]. Благодаря размерной согласованности уравнений результаты обычно демонстрируют разумное физическое поведение независимо от величины системы (см., например, ссылки в [8]).

Несмотря на множество работ по методу BDCC, его использование для сопряженных систем исследовано слабо. В более точных методах корректная трактовка электронного вырождения достигается, однако, существенно более сложными методами, ограничивающими их реальную прикладную силу. В данной работе мы изучаем возможности схемы BDCC для π -состояний сопряженных углеводородов кумуленового ряда. В случае сопряженных π -систем вычислительные аспекты (программирование, компьютерные мощности и т.д.) не предъявляют особых требований, а специфические черты многоэлектронной π -теории с ее существенно топологическим по природе гамильтонианом Паризера-Парра-Попла (PPP) делает подобное изучение достаточно содержательным.

Проблема внутреннего вращения в кумуленах

Рассмотрим подробнее тот специальный тип π -электронного вырождения, который возникает при вычислении барьера вращения концевых групп в кумуленовых структурах. В хюккелевском приближении задача подробно описана в небольшой монографии Шусторовича [9]. Для данной проблемы метод Хюккеля дает крайне упрощенную физическую картину, так как игнорирует важные корреляционные аспекты в поведении составных π -оболочек [10]. Теперь в добавление к той точной π -модели, что нами использована в [10], мы попытаемся представить существенно более простой подход, основанный на BDCC. При этом формальным статусом точной π -модели, как обычно, наделяется метод полного конфигурационного взаимодействия (FCI) в приближении PPP. Эта схема, как и ранее, будет служить нам в качестве надежного эталона при анализе результатов, извлекаемых ниже из приближения BDCC. В вычислениях мы следуем той же параметризации π -гамильтониана PPP, что использовалась в прежних работах по FCI для π -оболочек (см., например, [11-14]).

Не входя во все детали постановки задачи о кумуленах (см. [9]), возьмем сначала первый член ряда кумуленов - аллен $H_2C=C=CH_2$. В нормальном состоянии (NS) в нем можно выде-

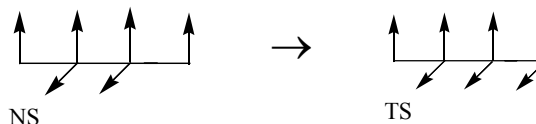
лить две формально изолированные π -системы - π_z -оболочку и ортогональную ей π_y -оболочку (обозначения самоочевидны). Наглядно этот факт отражает схема с валентными π -электронами в виде острых стрелок:



При повороте правой концевой группы CH_2 на 90° , т.е. при достижении переходного состояния (TS), π -орбиталь в CH_2 переходит из π_y -оболочки в π_z -оболочку. В итоге исходное синглетное состояние кумулена (с типичным парным заполнением МО) на вершине потенциального барьера превращается в открытую оболочку, но по-прежнему синглетного типа (запрет на изменение спина). Такой процесс эквивалентен переходу двух этилено-образных π -систем в синглетно связанную радикальную пару, состоящую из аллильной π_z -системы и ортогональной ей π_y -системы метилена. Выразим сказанное условной схемой изменения валентного состава π -оболочек при переходе от NS к TS:



В следующей кумуленовой структуре, бутатриене $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, внутреннее вращение происходит через π -диспропорционирование “бутадиеновой” π_z - и “этиленовой” π_y -систем в радикальную пару аллильного типа:



Особенность бутатриена и всех других четных кумуленов в том, что TS формируется как взаимодействующая пара идентичных дублетных π -радикалов, что еще более усложняет задачу. Ясно, что для подобной радикальной пары вида open-shell singlet (синглет с открытой оболочкой) невозможно обеспечить парное заполнение орбиталей, необходимое для построения стандартного хартри-фоковского детерминанта. Поэтому обычные техники CI или CC на основе опорного хартри-фоковского детерминанта здесь отказывают. Такая же ситуация возникает для любых бирадикальных TS.

Оценки вращательного барьера по VDCC

Положение, однако, несколько спасает переход к ВО, которые не обязаны быть строго локализованными на каждой из π -систем кумуленовой молекулы. В случае первичной модели CCD мы легко реализуем для π -электронов этот более общий подход VDCC. Для старта итерационного процесса берем хюккелевские орбитали, если рассматриваем невырожденную задачу, т.е. молекулу кумулена в NS. В случае TS стартовое решение берется из модифицированной хюккелевской задачи, а именно, такой, что отвечает радикальной паре с небольшими (“затравочными”) резонансными интегралами между радикалами. Получаемые в результате итераций финальные ВО указывает на весьма существенное взаимодействие между “внутримолекулярными” π -радикалами в TS. Например, в аллене для NS и TS находим следующие матрицы зарядов и порядков D^0 по Коулсону (приводится только верхний треугольник симметричных матриц):

$$D_{\text{NS}}^0 = \begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{pmatrix}, \quad D_{\text{TS}}^0 = \begin{pmatrix} 1 & 1/\sqrt{2} & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{pmatrix},$$

где $1/\sqrt{2} \cong 0.7071$. Аналогична структура собственно матрицы плотности D (она обобщает D^0 на произвольный многодетерминантный случай). В приближении BDCC использовалась несколько упрощенная процедура ее вычисления [15]. Для аллена находим

$$D_{NS}^{BDCC} = \begin{vmatrix} 1. & 0.9308 & 0 & 0 \\ & 1. & 0 & 0 \\ & & 1 & 0.9308 \\ & & & 1 \end{vmatrix}, \quad D_{TS}^{BDCC} = \begin{vmatrix} 1 & 0.6116 & 0 & -0.0821 \\ & 1. & 0.6116 & 0 \\ & & 1 & 0.0821 \\ & & & 1 \end{vmatrix}.$$

Эти результаты стоит сравнить с соответствующими данными FCI:

$$D_{NS}^{FCI} = D_{NS}^{BDCC}, \quad D_{TS}^{FCI} = \begin{vmatrix} 1 & 0.6546 & 0 & 0 \\ & 1. & 0.6546 & 0 \\ & & 1 & 0 \\ & & & 1 \end{vmatrix}.$$

Мы видим, что в нормальном состоянии аллен точно описывается моделью BDCC (сравните с обычной π -задачей для молекулы этилена, точно решаемой в CCD). Полные энергии в BDCC и в FCI также совпадают: $E_{TS}^{BDCC} = E_{TS}^{FCI} = -1.91870$ (использованы атомные единицы энергии).

Однако в TS появляются заметные отличия D_{TS}^{BDCC} от D_{TS}^{FCI} . Матрица D_{TS}^{BDCC} говорит о примешивании, хотя и с небольшим весом, но все же искусственных (для π -альтернантов) состояний типа переноса заряда между аллильной и метиленовой подсистемами переходного состояния. Правда, полные энергии отличаются незначительно: $E_{TS}^{FCI} = -1.85451$, а $E_{TS}^{BDCC} = -1.85289$. Поэтому значения барьера вращения в BDCC и FCI оказываются близкими (см. Табл. 1). В приведенной таблице представлены также простейшие оценки, полученные в ограниченном хартри-фоковском приближении (ROHF). В этой схеме для NS применяется обычная хартри-фоковская теория замкнутой оболочки, а для TS – известная техника Рутана [16] (см. также обзоры [17, 18]). Последняя дает простейшее корректное описание синглетного терма с открытой двухэлектронной оболочкой. Из таблицы мы видим, что для младших членов ряда метод BDCC неплохо передает величину барьера. И все же с увеличением длины кумуленовой цепи качество метода BDCC для TS систематически ухудшается, что ведет к весьма завышенным значениям барьеров вращения. В целом метод ROHF ведет себя хуже, причем он приближается к точным значениям снизу для нечетных кумуленов и сверху для четных кумуленов.

Барьер внутреннего вращения, ΔE (в ккал/моль), в π -схемах ROHF, BDCC и FCI и соответствующие числа коллективности κ в нормальном и переходном состояниях кумуленовых систем C_nH_4 . Значения κ для NS и TS разделены двойной чертой.

n	ΔE [ROHF]	ΔE [BDCC]	ΔE [FCI]	κ [BDCC]	κ [FCI]
3	38.0	40.3	41.3	1.15//2.55	1.15//2.19
4	30.1	27.7	27.1	1.27//2.93	1.27//2.35
5	18.4	23.6	22.0	1.39//2.98	1.39//2.61
6	23.9	19.6	16.9	1.54//2.94	1.54//2.79
7	12.5	17.9	14.7	1.68//2.71	1.69//3.13
8	16.4	15.7	11.9	1.85//2.76	1.88//3.34

Та же проблема может быть обсуждена в терминах чисел коллективности κ , которые для FCI впервые появились в [12], а их несколько расширенное толкование дано в [19]. Можно также определить аналог κ для BDCC (как и для CCD). Соответствующий индекс κ [BDCC] определяется формулой (80) из работы [15]. Подобные индексы характеризуют меру многоконфигурационного характера исследуемого состояния. В частности, для бирадикального синглетного состояния $\kappa \geq 2$. При этом отличие κ от значения 2 отражает вклад динамической электронной корреляции. Следует также помнить, что используемая характеристика κ [BDCC] – лишь некоторая модель для числа коллективности настоящей волновой функции

BDCC. Эта волновая функция, однако, слишком сложна, и на практике все ее обычные характеристики (даже энергия) могут оцениваться лишь косвенно. Обращаясь теперь к численным данным таблицы, мы видим, что для исходных равновесных конфигураций, т.е. для NS, значения $\kappa[\text{FCI}]$ и $\kappa[\text{BDCC}]$ весьма близки. Они говорят о быстро нарастающей динамической корреляции с увеличением размера кумуленовой системы. Обе модели отражают также бирадикальный характер (нединамическую корреляцию) в TS. Однако BDCC делает это слишком грубо, и для длинных кумуленовых цепей коллективность по методу BDCC систематически занижается.

Кроме того отметим, что по тем редким случаям, когда для вращательного барьера известны надежные *ab initio* или же экспериментальные значения, можно судить о разумности наших данных π -FCI, которые для малых кумуленовых молекул были ранее получены в [10]. Например, для аллена из экспериментов с замещенными алленами в [20] ΔE оценено в 47.7 ккал/моль. Для бутатриена ($n=4$) и гексапентаена ($n=6$) в [21] указаны экспериментальные оценки 30 и 20 ккал/моль соответственно. Стоит обратить внимание на то, что результаты А. Леше [22] (цитировались в [23] на стр. 66) оказались крайне неточными, и они были преданы забвению.

Заключение

Из результатов проведенных вычислений мы видим, что переход к бракнеровскому опорному детерминанту в рамках простой кластерной модели дает в целом удовлетворительное описание не только исходного нормального состояния, но и переходного бирадикального, возникающего при внутреннем вращении в молекулах кумуленов. Даже для относительно длинных кумуленов качественная картина в методе BDCC остается верной, хотя количественная сторона оставляет желать лучшего. Впрочем, BDCC, строго говоря, не предназначен для задач с полным электронным вырождением. Поэтому представленные результаты дают лишь одно из возможных направлений поиска простейших моделей для больших бирадикальноидных молекулярных систем. В современной квантовой химии квазивырожденных состояний, в том числе для описания бирадикальных и фотохимических процессов, особенно популярными стали методы CAS (полного активного пространства) [24-27]. При дополнительных упрощающих обстоятельствах они также могли бы быть использованы для больших сопряженных структур. В исследованиях такого рода могут пригодиться и полученные в настоящей работе реперные результаты FCI для кумуленовых π -систем средней длины.

Литература

1. K. A. Brueckner, Phys. Rev. 96, 508 (1956); K. A. Brueckner, W. Wada, Phys. Rev. 103, 1008 (1956).
2. R. K. Nesbet, Phys. Rev. 109, 1632 (1958); R. K. Nesbet, Variational principles and methods in theoretical physics and chemistry (Cambridge Univ. Press, New York, 2003).
3. D. Crawford and H. F. Schaefer, Rev. Comp. Chem. 14, 33 (2000).
4. R. J. Bartlett and J. F. Stanton, Rev. Comp. Chem. 5, 65 (1994).
5. N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, G. W. Trucks, Chem. Phys. Lett. 164, 185 (1989).
6. J. Cizek, J. Chem. Phys. 45, 4256 (1966).
7. J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Int. J. Quantum Chem. 14, 545 (1978).
8. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, J. Chem. Phys. 135, 094107 (2011).
9. Е. М. Шусторович, Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи (Наука. М. 1967).
10. Ю. Ф. Педаш, В. В. Иванов, А. В. Лузанов, Теор. эксперим. химия 28, 130 (1992).
11. А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, В. В. Иванов, Журн. структур. химии 30, № 5, 3 (1989).
12. А. В. Лузанов, Ю. Ф. Педаш, С. Мохамед, Теор. эксперим. химия 26, 513 (1990).
13. A. V. Luzanov, E. N. Babich, V.V. Ivanov, J. Mol. Struct. (Theochem) 311, 211 (1994).
14. А. В. Лузанов, Журн. структур. химии 43, 207 (2002).
15. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, J. Chem. Phys. 125, 154106 (2006).
16. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960).

17. М. М. Местечкин, Нестабильность уравнений Хартри-Фока и устойчивость молекул (Наукова думка. Киев. 1986).
18. B. N. Plakhutin, in *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, edited by K. D. Sen (World Scientific. Singapore. 2002), Vol. I, p.16–42.
19. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.* 104, 167 (2005).
20. R. Seeger, R. Krishnan, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7103 (1977).
21. R. Kuhn, B. Schulz, J. C. Joachims, *Angew. Chem.* 78, 449 (1966).
22. A. Loesche, *Kerninduction* (VEB Deutcher. Berlin. 1957).
23. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. (АН СССР. М.-Л. 1959).
24. V. V. Ivanov, D. I. Lyakh, L. Adamowicz, *Annu. Rep. Prog. Chem. C* 111, 169 (2011).
25. P. Pulay, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3273 (2011).
26. S. Larsson, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3424 (2011).
27. J. Olsen, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3467 (2011).

References

1. K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* 96, 508 (1956); K. A. Brueckner, W. Wada, *Phys. Rev.* 103, 1008 (1956).
2. R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* 109, 1632 (1958); R. K. Nesbet, *Variational principles and methods in theoretical physics and chemistry* (Cambridge Univ. Press, New York, 2003).
3. D. Crawford and H. F. Schaefer, *Rev. Comp. Chem.* 14, 33 (2000).
4. R. J. Bartlett and J. F. Stanton, *Rev. Comp. Chem.* 5, 65 (1994).
5. N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, G. W. Trucks, *Chem. Phys. Lett.* 164, 185 (1989).
6. J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 45, 4256 (1966).
7. J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.* 14, 545 (1978).
8. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* 135, 094107 (2011).
9. E. M. SHustorovich, *E`lektronnoe stroenie polimerny'h molekul s kratny'mi svyazyami v osnovnoy cepi* (Nauka. M. 1967).
10. Yu. F. Pedash, V. V. Ivanov, A. V. Luzanov *Theor. Exp. Chem.* 28, 114 (1992).
11. A. V. Luzanov, Yu. F. Pedash, V. V. Ivanov, *J. Struct. Chem.* 30, 701 (1989).
12. A. V. Luzanov, Yu. F. Pedash, S. Mokhammad, *Theor. Exp. Chem.* 26, 585 (1990).
13. A.V. Luzanov, E. N. Babich, V. V. Ivanov, *J. Mol. Struct. (Theochem).* 311, 211 (1994).
14. A. V. Luzanov, *J. Struct. Chem.* 43, 189 (2002).
15. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* 125, 154106 (2006).
16. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 32, 179 (1960).
17. М. М.Местечкин, *Nestabil'nost' uravneniy Hartri-Foka i ustoychivost' molekul* (Naukova dumka. Kiev. 1986).
18. B. N. Plakhutin, in *Reviews of Modern Quantum Chemistry*, edited by K. D. Sen (World Scientific. Singapore. 2002), Vol. I, p.16–42.
19. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.* 104, 167 (2005).
20. R. Seeger, R. Krishnan, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7103 (1977).
21. R. Kuhn, B. Schulz, J. C. Joachims, *Angew. Chem.* 78, 449 (1966).
22. A. Loesche, *Kerninduction* (VEB Deutcher. Berlin. 1957).
23. М. В. Вол'кенштейн, *Konfiguracionnaya statistika polimerny'h cepey.* (AN SSSR. М.-Л. 1959).
24. V. V. Ivanov, D. I. Lyakh, L. Adamowicz, *Annu. Rep. Prog. Chem. C* 107, 169 (2011).
25. P. Pulay, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3273 (2011).
26. S. Larsson, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3424 (2011).
27. J. Olsen, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 3467 (2011).

Поступила в редакцию 27 июня 2012 г.

А. В. Лузанов. Бракнерівські π -орбітали у CCD-розрахунках обертальних бар'єрів у кумуленах.

Дано оцінки бар'єру внутрішнього обертання в кумуленах, базуючись на моделі CCD як простішого реалістичного підходу у теорії зв'язаних кластерів. Ускладнення при розрахунках відповідних бірадикалоїдних станів значно полегшуються завдяки використанню бракнерівських орбіталей опірного детермінанту, що породжує кластерні амплітуди методу CCD. Усі обчислення зроблено на засадах стандартної π -схеми. Щоб оцінити точність бракнерівського наближення BDCC, наведено результати відповідних розрахунків повної конфігураційної взаємодії π -електронів.

Ключові слова: бірадикальні перехідні стани, теорія зв'язаних кластерів, повна конфігураційна взаємодія, π -наближення.

A.V. Luzanov. The Brueckner π -orbitals in CCD computations of the rotational barrier in cumulenes.

We present some estimates for barriers of internal rotation in cumulenes, proceeding from the CCD model as a simple workable approach in the coupled cluster theory. The difficulties of treating corresponding biradicaloid transition states are considerably alleviated thanks to the Brueckner orbitals in the reference determinant which generates cluster amplitudes of the CCD method. All calculations are carried out in the framework of the conventional π -scheme. For assessing the accuracy of the used Brueckner approach BDCC, computations within the π -electron full configuration interaction method are provided.

Key words: biradical transition states, coupled cluster theory, full configuration interaction, π -approximation.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 539.192

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА 2D-КЛАСТЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ВОЗДУХ

Е. С. Фомина, Е. А. Беляева, Ю. Б. Высоцкий

Показано, что параметры модели оценки температуры начала самопроизвольной кластеризации (Т) различных классов неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности раздела фаз вода/воздух не зависят от класса ПАВ, расчетные данные которого были взяты в основу разрабатываемых схем. В качестве иллюстрации в настоящей работе использованы температурные зависимости энергий Гиббса кластеризации алифатических амидов $C_nH_{2n+1}CONH_2$ ($n=6-16$), полученные в рамках двух схем, отличающихся различной степенью теоретической обоснованности.

Установлено, что на основе наиболее упрощенной схемы с учетом найденной поправки температуру начала самопроизвольной кластеризации замещенных алканов можно описать дробно-линейной функцией от числа $CN\cdots HC$ -взаимодействий, реализующихся в кластере. Рассчитанные в рамках данной схемы значения температур самопроизвольной кластеризации алифатических спиртов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. При этом относительная погрешность данной схемы не превышает 1%. Найдено что удлинение углеводородной цепи ПАВ на два метиленовых фрагмента соответствует эффекту, вызываемому понижением температуры субфазы на 10–20 К, что отвечает опытным данным.

Ключевые слова: замещенные алканы, поверхность раздела фаз вода/воздух, самопроизвольная кластеризация.

Введение

Изучение процесса пленкообразования ПАВ имеет уже практически столетнюю историю [1]. Тем не менее, интерес к данному вопросу не угасает, поскольку монослои дифильных соединений находят широкое применение при создании покрытий с заданными свойствами в электронике, оптике [2-4], области антикоррозионных материалов [5-7]. Кроме того, быстрые темпы развития нанотехнологий, к объектам которых также можно отнести и мономолекулярные пленки, обуславливают высокий интерес к поведению последних на различных межфазных границах, поскольку монослои можно рассматривать как структурные элементы искусственных биомембран и биосенсоров [8, 9].

Немаловажным при этом является учет факторов, влияющих на структурные особенности монослоев дифильных соединений. В работах [10-19] было показано, что процесс кластеризации очень чувствителен к температуре, pH, наличию в субфазе примесей и т.д. Так, в [20] на примере *цис*- и *транс*-моноеновых кислот были выявлены температурные зависимости π_c давления главного фазового перехода от жидких к твердым монослоям. Показано, что, как и в случае идеальных газов, зависимости $\pi_c - T$ носят линейный характер. Аналогичные зависимости были найдены для производных меламина [21]. Однако больший интерес представляет зависимость поверхностного давления или температуры фазового перехода от длины цепи рассматриваемых АВ. В настоящее время имеющиеся данные по этому вопросу достаточно фрагментарны и несистематизированы. В этой связи представляется важным разработать подход к оценке температуры, при которой возможно протекание самопроизвольной кластеризации того или иного ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. При этом использование полуэмпирических квантово-химических методов позволяет произвести такую оценку без проведения трудоемкого эксперимента и с достаточно высокой степенью точности.

Ранее на примере α -аминокислот был разработан подход квантово-химической оценки температуры начала самопроизвольной кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух. Было высказано предположение о возможности распространения данной схемы на другие классы дифильных соединений [22, 23]. Цель данной работы – показать, что корреляционные параметры, используемые в рамках подхода к оценке температуры начала самопроизвольной кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух, не зависят от класса ПАВ, расчетные данные которого были взяты в основу разрабатываемых схем. В качестве иллюстрации в настоя-

щей работе использованы температурные зависимости энергий Гиббса кластеризации алифатических амидов $C_nH_{2n+1}CONH_2$ ($n=6-16$).

Модель и методы проведения расчетов

Для адекватного описания термодинамических параметров кластеризации ПАВ соответствующие расчеты должны быть проведены с учетом корреляции электронов [24-26]. Отметим, что для крупных кластеров (тем более пленок) ПАВ с длиной цепи в мономерах до 15-20 углеродных атомов реализация подобных расчетов в рамках методов *ab initio* с корректным учетом межэлектронного взаимодействия даже с использованием небольших базисов [27] затруднительна с точки зрения существующих аппаратных возможностей. В этой связи точный расчет структурных и термодинамических параметров образования мономеров ПАВ целесообразно проводить в рамках более точных (*ab initio* или полуэмпирических) методов, а расчет их взаимодействий в кластерах проводить в рамках менее точных методик, например, на основе атом-атомных потенциалов.

Подчеркнем, что современные полуэмпирические методы включают в себя кроме приближенного решения уравнения Шредингера дополнительный учет атом-атомных потенциалов и в этом смысле являются с точки зрения квантовой механики непоследовательными. Вместе с тем это дает возможность опосредованно учитывать корреляцию электронов и достаточно корректно (хотя и полуэмпирически) описывать межмолекулярные взаимодействия.

В разных полуэмпирических методах атом-атомные потенциалы учитываются различно. Нами было показано, что наиболее адекватно межмолекулярные взаимодействия описывает метод РМЗ [28], который параметризован по теплотам образования [29, 30]. Только в рамках этого метода, в согласии с экспериментальными данными, энергия Гиббса кластеризации ПАВ в монослоях положительна при малых длинах алкильного заместителя и отрицательна при больших, что было продемонстрировано в работах [28, 31-38] на примере восьми классов замещенных алканов (жирных спиртов, тиоспиртов, аминов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот, α -аминокислот, амидов карбоновых кислот, замещенных меламина).

В настоящей работе, как и в [22, 23], для описания температуры начала самопроизвольной кластеризации использованы расчетные значения термодинамических параметров кластеризации пяти классов дифильных соединений (спиртов, тиоспиртов, аминов, насыщенных и моноеновых карбоновых кислот) на поверхности раздела фаз вода/воздух при 298 К. В то время как для α -аминокислот и амидов карбоновых кислот расчетные данные были получены при 278 К, 298 К и 318 К. Эти данные были получены ранее [28, 31-37] в рамках квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ [39].

Для получения значений термодинамических параметров кластеризации алифатических амидов на поверхности раздела фаз вода/воздух была использована модель, детально описанная ранее в [22]. Здесь мы приведем кратко лишь основные принципы, заложенные в ней:

взаимодействие молекул ПАВ с поверхностью раздела фаз явно не учитывается, а учитывается опосредованно через ее ориентирующее и растягивающее действие;

расчет термодинамических и структурных параметров кластеризации для малых ассоциатов исследуемых ПАВ производился в приближении супермолекулы;

межмолекулярные взаимодействия в силу убывания их энергии обратно пропорционально шестой степени расстояния могут быть разложены на аддитивные вклады взаимодействия $CN\cdots NC$ -фрагментов и гидрофильных групп; при этом наиболее энергетически выгодными являются $CN\cdots NC$ -взаимодействия, реализующиеся между двумя алкильными группами цепей молекул, расположенных друг напротив друга; естественно, что эти взаимодействия являются попарно аддитивны;

значения термодинамических параметров кластеризации могут быть описаны на основе аддитивной схемы как сумма вкладов $CN\cdots NC$ -взаимодействий, реализуемых в кластере, и гидрофильных частей молекул ПАВ, что позволяет рассчитать данные параметры для кластеров любой размерности вплоть до 2D- пленок.

Расчет термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) кластеризации замещенных алканов, используемых в данной работе, были проведены ранее [28, 31-37] в соответствии со следующей процедурой:

1) проводился конформационный анализ мономеров, включающий построение поверхности потенциальной энергии молекулы мономера в зависимости от значений торсионных углов между функциональными группами гидрофильной части ПАВ и гидрофобным заместителем, и расчет термодинамических параметров образования найденных конформаций мономеров ПАВ;

2) определялся угол наклона молекул ПАВ относительно поверхности раздела фаз вода/воздух по процедуре, подробно описанной в [28]; расчет, в рамках приближения супермолекулы, термодинамических параметров кластеризации малых ассоциатов (димеров, тетрамеров, гексамеров), построенных на основе найденных конформаций мономеров и ориентированных под углом относительно межфазной поверхности, определенным выше;

3) строились аддитивной схемы расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ, в основе которой лежат зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса кластеризации малых ассоциатов ПАВ от числа реализуемых в них межмолекулярных $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -взаимодействий и взаимодействий между гидрофильными частями молекул ПАВ;

4) моделировалась структура элементарных ячеек кристаллической решетки монослоя и проводились расчет термодинамических параметров кластеризации 2D-пленок, приходящихся на одну молекулу мономера ПАВ, и сопоставление полученных данных с имеющимися экспериментальными данными.

Апробация данной схемы была проведена на примере десяти классов замещенных алканов [28, 31-37], в частности, алифатических α -аминокислот и амидов. Для двух последних в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM3 были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух при 278 К, 298 К и 318 К.

Результаты и обсуждение

В рамках описанной выше модели были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации алкиламидов при 278, 298 и 318 К. Следует коротко описать два структурно различающихся типа пленок данных ПАВ, поскольку далее на основе расчетных значений их термодинамических параметров будет продемонстрировано применение различных схем оценки температуры начала самопроизвольной кластеризации различных классов замещенных алканов. На рис. 1 приведены оптимизированные геометрические структуры димеров амидов, которые лежат в основе рассматриваемых пленок. Так, структурными единицами 2D-пленок 1 и 2 являются димеры 1,р и 1,с, а также димеры 2,р и 2,с, построенные на основе мономера 1 и мономера 2 соответственно (структурные параметры данных мономеров описаны в [40]).

На рис. 2 представлены фрагменты 2D-пленок алифатических амидов, построенных на основе двух описанных выше структур мономеров. Значения геометрических параметров элементарных ячеек данных монослоев составили: $a_1=4.74 \text{ \AA}$, $b_1=4.26 \text{ \AA}$, угол между ними $\theta_1=89^\circ$ для 2D-пленки 1 и $a_2=4.51 \text{ \AA}$, $b_2=4.74 \text{ \AA}$, $\theta_2=84^\circ$ для 2D-пленки 2. Общий угол наклона молекул относительно нормали к поверхности раздела фаз t , рассчитанный согласно [28], составил 25° и 23° для рассматриваемых типов пленок алифатических амидов соответственно. Рассчитанные значения t удовлетворительно согласуются с экспериментально найденным значением угла наклона молекул амидов относительно нормали к поверхности раздела фаз – 18° [41].

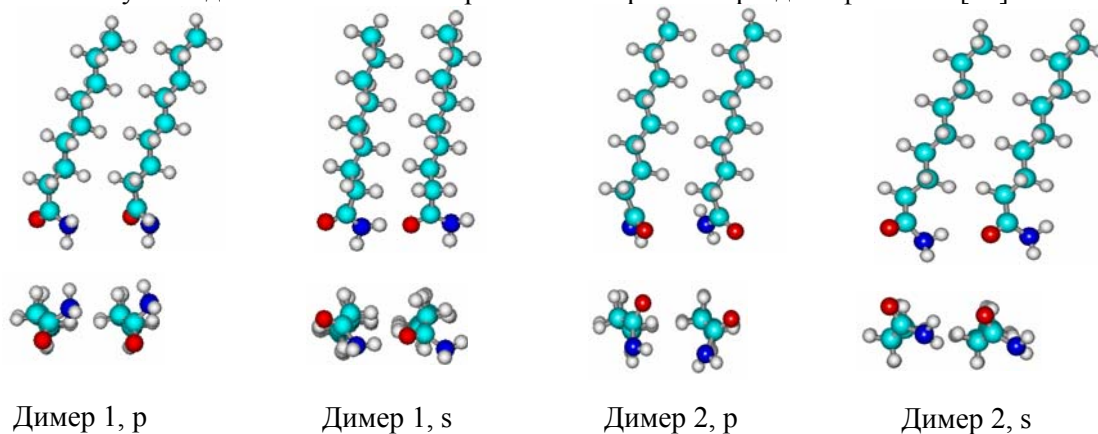


Рис. 1. Оптимизированные структуры димеров алифатических амидов

Согласно описанной выше модели, выражения для расчета термодинамических параметров кластеризации, приходящиеся на одну молекулу мономера бесконечных 2D-кластеров замещенных алканов, имеют линейный вид:

$$A_i^{Cl(T),\infty}/m = V_i + U_i \cdot K_{a,\infty}/m, \quad (1)$$

где значения коэффициентов V_i и U_i зависят от рассматриваемой термодинамической характеристики $A_i^{Cl(T),\infty}/m$, температуры и типа кластера (см. табл. 1);

$K_{a,\infty}/m$ – число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных 2D-кластеров, которое зависит от длины углеводородной цепи замещенных алканов (n) и структурных особенностей кластеров.

Для описанных типов 2D-пленок амидов число межмолекулярных СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер, несложно определить из структуры фрагментов соответствующих монослоев (см. рис. 2). Для расчета их числа необходимо воспользоваться следующими формулами:

$$\text{- для 2D-кластера 1: } K_{a,\infty}/m = n - 1, \quad (2)$$

$$\text{- для 2D-кластера 2: } K_{a,\infty}/m = 2 \cdot \left\lfloor \frac{n}{2} \right\rfloor, \quad (3)$$

где n – число углеродных атомов в алкильной цепи; фигурные скобки обозначают целую часть числа.

Подставив значения необходимых коэффициентов из табл. 1 в выражение (1), несложно рассчитать значения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер пленки, для двух структур 2D-пленок алкиламидов. Полученные значения $\Delta G_i^{Cl(T),\infty}/m$ указывают на то, что самопроизвольная кластеризация алифатических амидов на межфазной поверхности вода/воздух при 278 К возможна для соединений с длиной цепи не менее 13 и 12 углеродных атомов для 2D-пленок 1 и 2 соответственно. Для температур 298 К и 318 К значения данного порога смещаются в область более длинных гидрофобных цепей – 16 и 14 углеродных атомов, 16 и 19 углеродных атомов для рассматриваемых типов монослоев амидов соответственно.

Температурная зависимость энергии Гиббса кластеризации алкиламидов

Соотношение для определения энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на одну молекулу мономера,

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = \Delta H_{T,\infty}^{Cl}/m - T \cdot \Delta S_{T,\infty}^{Cl}/m \quad (4)$$

справедливо для любой температуры. При этом, как было показано выше, значения $\Delta H_{T,\infty}^{Cl}/m$

и $\Delta S_{T,\infty}^{Cl}/m$ связаны с числом СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер бесконечных 2D-кластеров амидов (K_a), линейными зависимостями вида (1). Подставив выражения для расчета энтальпии и энтропии кластеризации в (4), получим:

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl}/m = V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_a - V_{\Delta S} \cdot T - U_{\Delta S} \cdot T \cdot K_a. \quad (5)$$

Как видно из данных табл. 1, значения коэффициентов регрессионных зависимостей $U_{\Delta H}$, $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta S}$ и $V_{\Delta S}$, необходимых для описания энтальпии и энтропии кластеризации амидов, зависят от температуры. Поэтому при описании температурной зависимости энергии Гиббса кластеризации можно предложить несколько различных возможностей учета температуры, которые приведены ниже по мере теоретического упрощения развиваемой схемы:

- схема 1 состоит в использовании температурных зависимостей энтальпии и энтропии кластеризации малых ассоциатов (димеров, тетрамеров), определенных через коэффициенты разложения теплоемкости (a, b, c'). Они, в свою очередь, как это было сделано для ΔH_{298}^{Cl} и ΔS_{298}^{Cl} , должны быть разложены на вклады от гидрофильных частей взаимодействующих молекул ПАВ и $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. Подставляя полученные коэффициенты разложений $\Delta H_{298}^{Cl}, \Delta S_{298}^{Cl}, a, b$ и c' в формулу для энергии Гиббса кластеризации ΔG_{298}^{Cl} , получаем зависимость этой величины от температуры:

$$\Delta G_T^{Cl} = W + W_1T + W_2T^2 + W_3T^3 + W_4T \ln T + ZK_a + Z_1K_aT + Z_2K_aT^2 + Z_3K_aT^3 + Z_4K_aT \ln T \quad (6)$$

Здесь W_i и Z_i – коэффициенты при $T, T^2, T^3, T \ln T, K_aT, K_aT^2$ и $K_aT \ln T$, выражающиеся через коэффициенты разложения $\Delta H_{298}^{Cl}, \Delta S_{298}^{Cl}$ и теплоемкости. Отметим, что ввиду отсутствия справочных данных для значений коэффициентов разложения теплоемкости (a, b, c') исследуемого класса ПАВ не представляется возможным применить эту схему расчета;

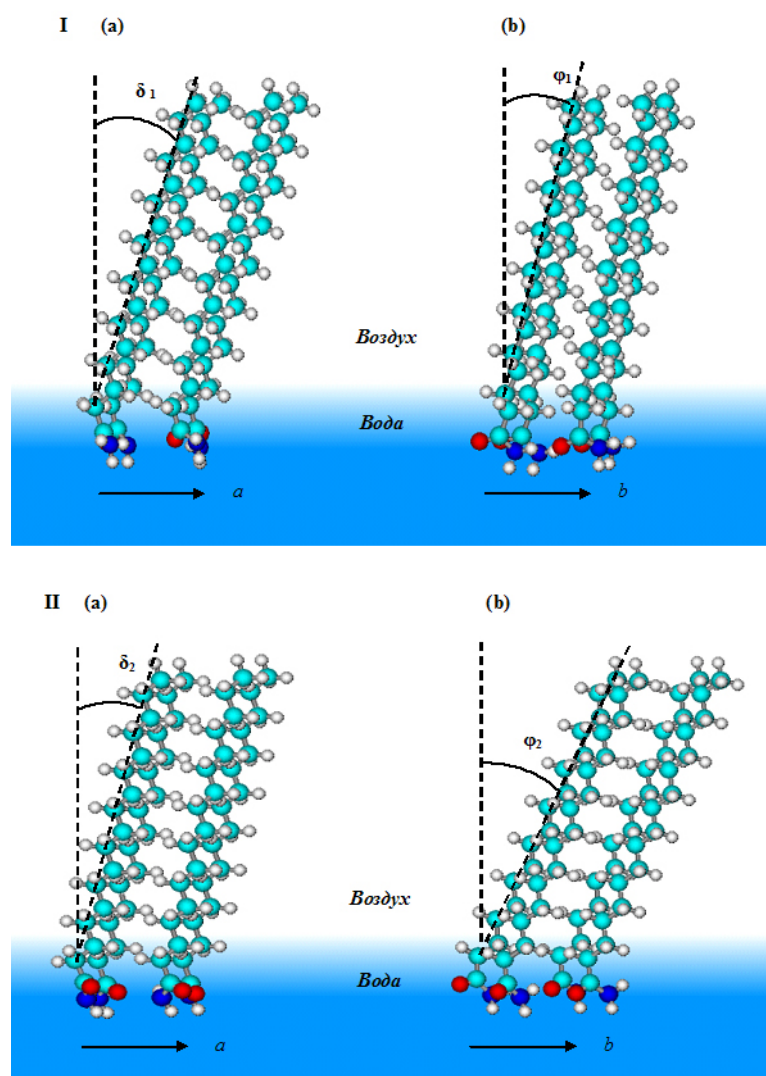


Рис. 2 Структура элементарной ячейки 2D-кластеров алкиламинов:
 I – построенной на основе Мономера 1, II– построенной на основе Мономера 2;
 (а) вид вдоль оси a , (б) вид вдоль оси b

- схема 2 состоит в использовании формулы (6), в которой соответствующие коэффициенты считаются регрессионными и определяются на основе всего имеющегося массива температур-

ных данных для энергии Гиббса кластеризации для малых ассоциатов, рассчитанного в рамках метода РМЗ;

- схема 3 заключается в нахождении для каждой из температур (278 К, 298 К, 318 К) регрессионных зависимостей для определения энтальпии и энтропии кластеризации малых кластеров. При этом коэффициенты $U_{\Delta H}$, $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta S}$ и $V_{\Delta S}$, следует разложить в ряд по температуре, ограничиваясь первой степенью. В итоге после необходимых подстановок найденных зависимостей коэффициентов в уравнение (1) получаем зависимость энергии Гиббса кластеризации от температуры;

- схема 4 состоит в использовании коэффициентов $U_{\Delta H}$, $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta S}$ и $V_{\Delta S}$ для расчета энергии Гиббса кластеризации малых ассоциатов, найденных при одной температуре (например, 298 К). Т.е. в этом случае мы пренебрегаем температурной зависимостью коэффициентов $U_{\Delta H}$, $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta S}$ и $V_{\Delta S}$, а зависимость энергии Гиббса кластеризации от температуры учитывается только при помощи множителя T во втором слагаемом формулы (4). Естественно, при этом следует проанализировать, насколько сильно такое пренебрежение сказывается на зависимости ΔG_T^{Cl} от температуры, при которой рассчитывались коэффициенты $U_{\Delta H}$, $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta S}$ и $V_{\Delta S}$. Такой подход позволяет определить зависимость температуры начала самопроизвольной кластеризации от длины цепи молекул для различных классов замещенных алканов, исследованных ранее лишь при одной температуре (298 К) [28, 31-37].

Таблица 1. Значения коэффициентов для расчета термодинамических характеристик, приходящихся на одну молекулу мономера бесконечных 2D-кластеров алкиламидов

Вид бесконечного 2D-кластера	$\Delta H_{i(T),\infty}^{Cl} / m$, кДж/моль		$\Delta S_{i(T),\infty}^{Cl} / m$, Дж/(моль·К)		$\Delta G_{i(T),\infty}^{Cl} / m$, кДж/моль	
	$V_{\Delta H}$	$U_{\Delta H}$	$V_{\Delta S}$	$U_{\Delta S}$	$V_{\Delta G}$	$U_{\Delta G}$
T=278 К						
2D-кластер 1	-4.37	-10.30	-204.45	-21.24	52.47	-4.40
2D-кластер 2	-3.80	-10.30	-172.96	-21.24	44.28	-4.40
T=298 К						
2D-кластер 1	-3.96	-10.32	-203.01	-21.33	56.54	-3.96
2D-кластер 2	-3.30	-10.32	-171.24	-21.33	47.73	-3.96
T=318 К						
2D-кластер 1	-3.54	-10.35	-201.64	-21.41	60.58	-3.54
2D-кластер 2	-2.80	-10.35	-169.62	-21.41	51.14	-3.54

В настоящей работе на примере алкиламидов мы рассмотрим более подробно использование двух схем к описанию температурного эффекта кластеризации: более теоретически обоснованной схемы 2 и наиболее простой схемы 4. Данный выбор рассматриваемых схем обусловлен тем, что на примере α -аминокислот [22] была показана достаточно высокая сходимость результатов расчетов схем 3 и 4. Поэтому представляется интересным сравнить, насколько сильно разнятся результаты расчетов, полученные в рамках самой простой схемы 4, по сравнению с более точной схемой 2. Кроме того, сравнение результатов оценки температурного эффекта кластеризации, полученных в рамках используемых схем на основе алкиламидов и рассмотренных ранее α -аминокислот [22], позволит установить корректность применения данных схем и к другим классам замещенных алканов.

Наличие массива расчетных данных для энергии Гиббса кластеризации двух структур монослоев амидов при 278 К, 298 К, 318 К позволяет построить в рамках схемы 2 корреляционную зависимость энергии Гиббса кластеризации от температуры и числа $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий (K_a), приходящихся на один мономер бесконечных пленок. Ввиду того, что ряд коэффициентов в формуле (6) оказался статистически незначим, она преобразуется в следующее выражение:

$$\Delta G_{T,\infty}^{Cl} / m = W + W_1 T + W_4 T \ln T + Z_1 K_a T + Z_4 K_a T \ln T \quad (7)$$

где $W=(51.4\pm 1.3)$ кДж/моль и (40.9 ± 0.9) кДж/моль для 2D-кластера 1 и 2 соответственно, $W_i=-(0.26\pm 0.11)$ кДж/(моль·К), $W_f=(52.0\pm 19.9)$ Дж/(моль·К), $Z_i=-(279.3\pm 8.0)$ Дж/(моль·К) и $Z_f=(46.7\pm 1.4)$ Дж/(моль·К). Стандартное отклонение описания энергии Гиббса кластеризации для рассматриваемых структур монослоев составило 2,5 кДж/моль, а коэффициент корреляции составил 0,996.

Графически зависимость энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер бесконечных 2D-кластеров, от длины цепи алифатических амидов при трех температурах 278 К, 298 К и 318 К (жирные линии) представлена на рис. 3 для наиболее энергетически предпочтительной 2D-пленки 2. Здесь также приведены зависимости энергии Гиббса кластеризации для малых ассоциатов (димеров и тетрамеров) лишь для одной из температур – 278 К (тонкие линии). При этом точками обозначены соответствующие значения энергии Гиббса кластеризации, приходящиеся на одну молекулу описанных малых ассоциатов, полученные в результате прямого расчета в рамках метода РМЗ. Видим, что данные прямого расчета хорошо описываются предложенной схемой.

Как уже отмечалось выше, подход к оценке зависимости энергии Гиббса кластеризации от температуры, развиваемый в схеме 4, основан на использовании формулы (5), в которой значения коэффициентов U_{AH} , V_{AH} , U_{AS} и V_{AS} взяты из регрессионных зависимостей описания энтальпии и энтропии кластеризации, полученных на основе аддитивной схемы расчета термодинамических параметров кластеризации алкиламидов при каждой из температур 278 К, 298 К, 318 К (см. табл. 1). Подробно разработка и применение аддитивной схемы к расчету термодинамических параметров кластеризации различных классов дифильных соединений на межфазной поверхности вода/воздух рассмотрена в [28, 31-37]. Графические зависимости энергии Гиббса кластеризации жирных амидов, полученные в рамках данной схемы, приведены на рис. 4.

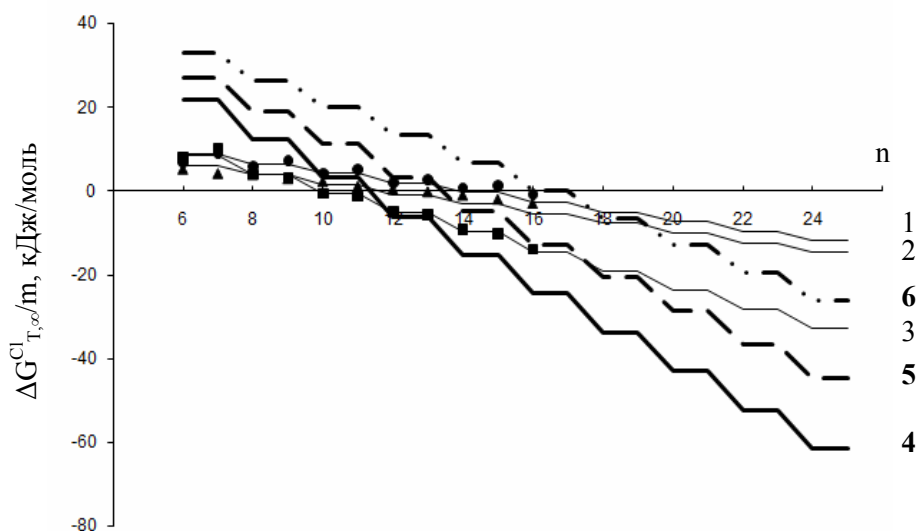


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса кластеризации 2D-пленки 2 алифатических амидов от длины цепи и температуры в рамках схемы 2:

- 1 - $p=2$; $q=1$, 278 К; 2 - $p=1$; $q=2$, 278 К; 3 - $p=2$; $q=2$, 278 К;
4 - $p=\infty$; $q=\infty$, 278 К; 5 - $p=\infty$; $q=\infty$, 298 К; 6 - $p=\infty$; $q=\infty$, 318 К

Зависимость температуры начала самопроизвольной кластеризации амидов от длины углеводородной цепи

В рамках рассмотренных выше схем для описания зависимости энергии Гиббса кластеризации можно рассчитать значения температуры начала самопроизвольной кластеризации для рассматриваемых 2D-пленок алкиламидов. Для этого следует приравнять выражения для расчета энергии Гиббса кластеризации (5) и (7) нулю и найти искомую температуру начала самопроизвольной кластеризации. В случае схемы 2 получить аналитическое выражение для температуры начала самопроизвольной кластеризации из уравнения (7) не представляется возможным, поэтому решения данного уравнения при различных длинах углеводородного радикала (а, сле-

довательно, и K_a) амидов были найдены численными методами. Графические зависимости T от длины цепи амидов приведены на рис. 5 (жирная сплошная линия).

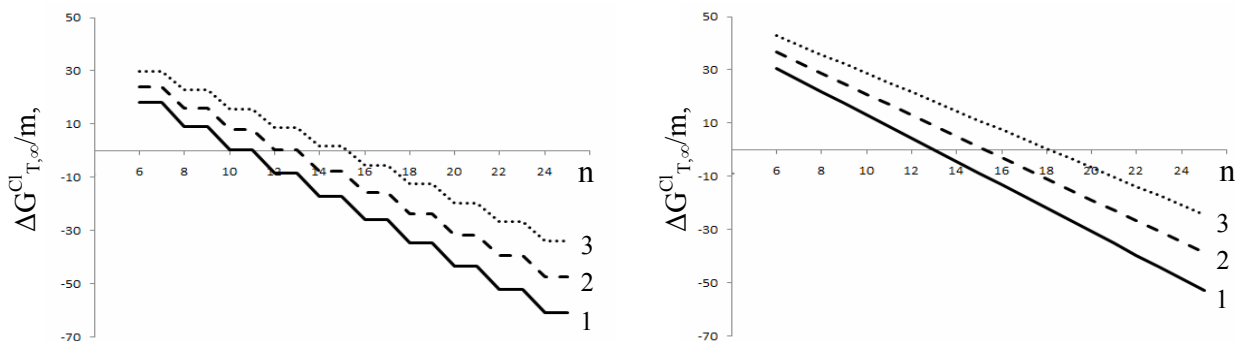


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса кластеризации алифатических амидов от длины цепи и температуры в рамках схемы 4: 1 – 278 К, 2 – 298 К, 3 – 318 К.

В рамках наиболее упрощенной схемы 4 значение температуры начала самопроизвольной кластеризации можно определить из формулы (5):

$$T = \frac{V_{\Delta H} + U_{\Delta H} \cdot K_a}{V_{\Delta S} + U_{\Delta S} \cdot K_a}, \quad (8)$$

где K_a – число СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер 2D-пленок, и определяется по формулам (2) и (3).

Поскольку данная схема основана на пренебрежении температурной зависимостью коэффициентов для расчета энтальпии и энтропии кластеризации, то в ней используются значения $U_{\Delta H}$, $V_{\Delta H}$, $U_{\Delta S}$ и $V_{\Delta S}$, рассчитанные ранее при 278 К или 298 К, или 318 К (см. табл. 1). Следует отметить, что значения T для алкиламидов, полученные в рамках схемы 4, использующей значения необходимых коэффициентов для расчета энтальпии и энтропии кластеризации, рассчитанные ранее при 278 К, 298 К и 318 К, практически совпадают (в пределах 1 К). Поэтому на рис. 5 (пунктирная линия) приведена лишь одна графическая зависимость для рассматриваемой схемы, а не три. При этом относительная ошибка описания температуры начала самопроизвольной кластеризации монослоев амидов уменьшается с ростом длины их гидрофобного радикала и для рассматриваемых длин углеводородных амидов ($n=12-25$) не превысила 5-6 %.

Необходимо сказать, что более упрощенная схема воспроизводит значения T с систематической погрешностью, значение которой зависит от длины углеводородного радикала ПАВ (а, следовательно, и K_a). Построив корреляционную зависимость значений поправок (δ) к температуре для обоих 2D-пленок, получим следующую линейную зависимость для расчета поправок к температуре:

$$\delta = (8.8 \pm 1.9) - (1.2 \pm 0.1) \cdot K_a, \quad (9)$$

где K_a – число СН \cdots НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер 2D-пленок, и определяется по формулам (2) и (3).

Отметим, что значения свободного члена и углового коэффициента в уравнении (9) практически совпадают в пределах погрешности с таковыми, полученным для α -аминокислот: (8.8 ± 1.9) К и (1.2 ± 0.1) К/СН \cdots НС-взаимодействие [22]. Это указывает на одинаковую причину возникновения данной погрешности – отсутствие в выражении описания энергии Гиббса кластеризации, приходящейся на один мономер кластера, в рамках данной схемы члена $K_a T \ln T$, учтенного в более точной схеме 2. Поэтому, в дальнейшем при использовании схемы 4 к оценке T корректно использовать поправки, найденные, например, для амидов или α -аминокислот, для других классов ПАВ. Учет описанной выше поправки значительно улучшает согласие между значениями температуры начала самопроизвольной кластеризации амидов, полученными с использованием двух рассмотренных схем (исправленным значениям T двойные сплошные линии на рис. 5).

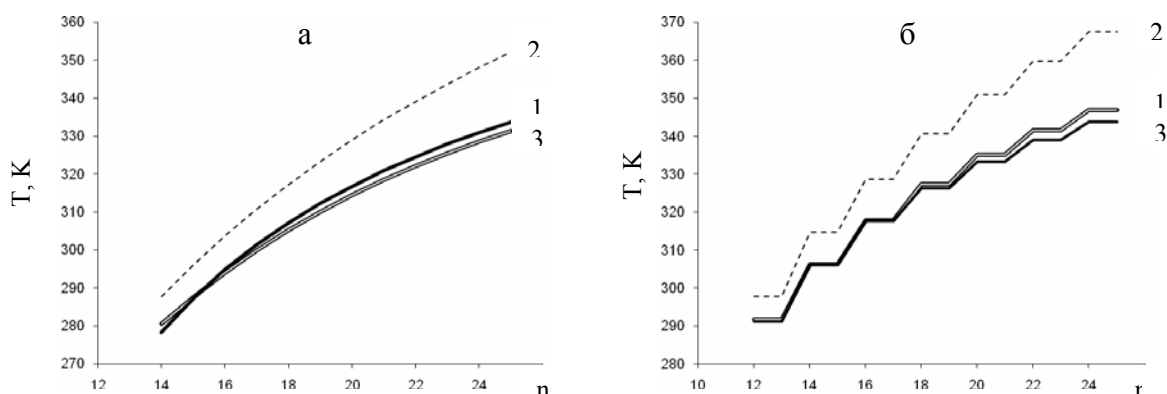


Рис. 5. Зависимость температуры начала самопроизвольной кластеризации алифатических амидов от длины цепи: а) 2D-кластер 1, б) 2D-кластер 2; 1 – схема 2, 2 – схема 4, 3 – скорректированная схема 4.

Следует отметить, что влияние длины гидрофобного остова молекул амидов на температуру начала их самопроизвольной кластеризации более ярко можно продемонстрировать на примере изменения температуры начала самопроизвольной кластеризации ΔT при удлинении углеводородной цепи молекул амидов на две метиленовые группы. Данный выбор обусловлен структурными отличиями бесконечных пленок амидов (и других классов замещенных алканов), что сказывается на различиях в характере зависимостей числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер рассматриваемых ПАВ, от длины их углеводородных цепей. Так, например, для 2D-кластера 1 характерна линейная зависимость числа межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий от длины их гидрофобного радикала, в то время как для 2D-кластера 2 – ступенчатая. Однако структура всех рассмотренных ранее [28, 31–37] бесконечных 2D-кластеров замещенных алканов такова, что изменение длины углеводородной цепи мономера на две CH_2 -группы приводит к изменению числа $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, приходящихся на молекулу мономера, на два взаимодействия. Тогда, определив ΔT как разницу температур начала самопроизвольной кластеризации молекул ПАВ с $(n+2)$ и n атомами углерода в цепи и используя формулу (7) в рамках схемы 2, искомое значение ΔT можно рассчитать из

условия
$$\frac{\Delta G_{T+\Delta T, n+2, \infty}^{Cl}}{m} - \frac{\Delta G_{T, n, \infty}^{Cl}}{m} = 0.$$
 Рассчитанные значения ΔT для пленок амидов приведены в табл. 2.

Графически данная зависимость приведена на рис. 6 для структур бесконечных 2D-кластера 1 и 2D-кластера 2 (черная сплошная линия) с длиной углеродной цепи мономера от 12 до 25 углеродных атомов, поскольку для молекул амидов с меньшей длиной углеводородной цепи требуется понижение температуры протекания процесса кластеризации, приводящее к замерзанию водной фазы. Из рис. 6 видно, что для молекул амидов с более короткими длинами цепей характерно большее изменение температуры начала самопроизвольной кластеризации, нежели для структур с большими длинами углеродных остовов. То есть, чем короче длина цепи рассматриваемого амида, тем сильнее следует понизить температуру субфазы для протекания его самопроизвольной кластеризации. Так, для наиболее энергетически выгодной структуры 2D-пленки 2 в случае $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CONH}_2$ увеличение длины цепи на две метиленовые группы равноценно понижению температуры начала кластеризации на 15 К, в то время как для $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CONH}_2$ это изменение температуры существенно ниже и составляет уже 11 К, а в случае структуры $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CONH}_2$ – 7 К. Полученные значения ΔT довольно хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, показывающими, что удлинение углеводородной цепи дифильных соединений на один метиленовый фрагмент соответствует эффекту, вызываемому понижением температуры субфазы на 5–8 К [42, 43], либо на 10–20 К при удлинении цепи на две CH_2 -группы [20, 21, 44, 45].

Для того, чтобы найти значение изменения температуры начала самопроизвольной кластеризации α -аминокислот ΔT от длины цепи молекул с использованием схемы 4, следует воспользоваться уравнением (5) из, которого несложно выразить ΔT :

$$\Delta T = \frac{2 \cdot (U_{\Delta H} \cdot V_{\Delta S} - V_{\Delta H} \cdot U_{\Delta S})}{(V_{\Delta S} + U_{\Delta S} \cdot (K_a + 2)) \cdot (V_{\Delta S} + U_{\Delta S} \cdot K_a)} \quad (10)$$

где K_a – число СН···НС-взаимодействий, приходящихся на один мономер 2D-пленок амидов, и определяется по формулам (2) и (3);

коэффициенты $V_{\Delta H}$, $V_{\Delta S}$, $U_{\Delta H}$ и $U_{\Delta S}$ имеют те же смысл и значения (см. табл. 1), что и в формуле (8).

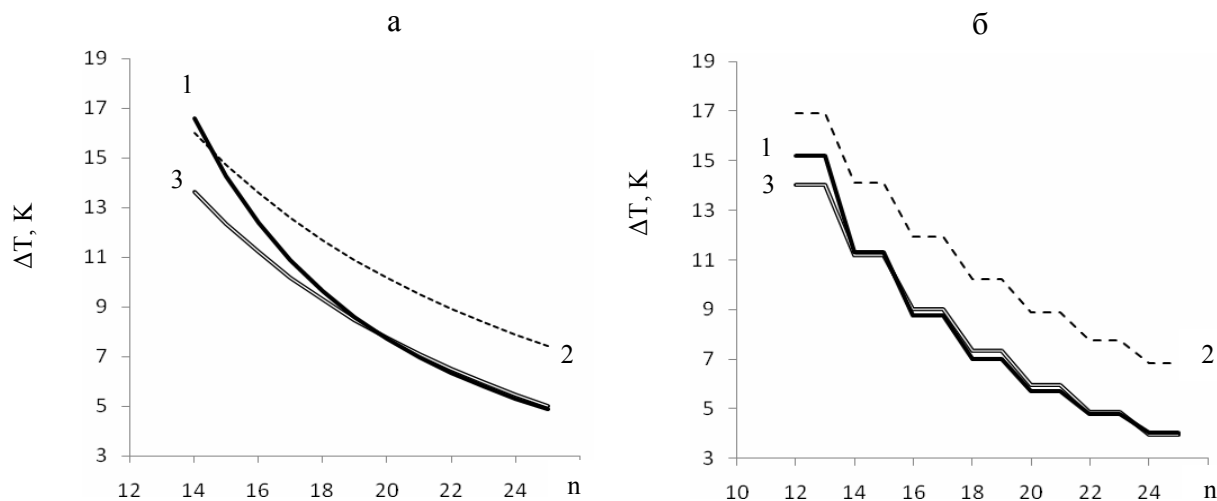


Рис. 6. Зависимость ΔT алифатических амидов от длины цепи: а) 2D-кластер 1, б) 2D-кластер 2; 1 – схема 2, 2 – схема 4, 3 – исправленная схема 4.

Таблица 2. Значения изменения температуры начала самопроизвольной кластеризации алифатических амидов ΔT от длины цепи молекул

Число углеродных атомов в цепи, n	ΔT , К			
	2D-кластер 1		2D-кластер 2	
	Схема 2	Схема 4	Схема 2	Схема 4
12	-	-	15	17 (15)
13	-	-	15	17 (15)
14	17	16 (14)	11	14 (12)
15	14	15 (12)	11	14 (12)
16	12	14 (11)	9	12 (10)
17	11	13 (10)	9	12 (10)
18	10	12 (9)	7	10 (8)
19	9	11 (8)	7	10 (8)
20	8	10 (8)	6	9 (6)
21	7	10 (7)	6	9 (6)
22	6	9 (7)	5	8 (5)
23	6	8 (6)	5	8 (5)
24	5	8 (5)	4	7 (4)
25	5	7 (5)	4	7 (4)

Рассчитанные в рамках схемы 4 значения ΔT приведены в табл. 2, а соответствующие графические зависимости изменения ΔT от длины углеводородной цепи амидов проиллюстрированы на рис. 6 на примерах структур 2D-кластера 1 и 2D-кластера 2 (пунктирные линии). Отметим, что значения ΔT , полученные в рамках схемы 4, использующей величины необходимых

коэффициентов для расчета энтальпии и энтропии кластеризации, рассчитанные ранее при 278 К, 298 К и 318 К, совпадают в пределах 0,2 К. Поэтому для ΔT в табл. 2 в графе «Схема 4», приведено одно значение изменения температуры, а не три. Аналогично, на рис. 6 представлена лишь одна графическая зависимость ΔT от длины цепи амидов, полученная в рамках схемы 4 с использованием соответствующих коэффициентов, отвечающих температуре 298 К.

Как видно из данных табл. 2 и рис. 6, значения изменения температуры начала самопроизвольной кластеризации, рассчитанные с использованием схемы 4 содержат в себе систематическую погрешность, среднее значение которой для обоих типов пленок составляет (2.4 ± 0.5) К. Отметим, что среднее значение данной погрешности для амидов близко с таковой для α -аминокислот (2.9 ± 1.5) К. Это еще раз подтверждает корректность применения различных схем в рамках рассматриваемого подхода к оценке температурного эффекта кластеризации для различных классов дифильных соединений независимо от того, расчетные данные какого из классов ПАВ были положены в основу той или иной схемы. Учет описанной выше погрешности улучшает сходимость значений ΔT , рассчитанных по более упрощенной схеме 4 со значениями, полученными в рамках более точной схемы 2. Соответствующие исправленные значения изменения температуры ΔT приведены в скобках в табл. 2, а на рис. 6 скорректированные зависимости обозначены синими и зелеными сплошными линиями для 2D-кластера 1 и 2D-кластера 2 соответственно.

Поскольку значения изменения температуры начала самопроизвольной кластеризации для $C_nH_{2n+1}CONH_2$ при изменении n на два атома углерода от длины углеводородной цепи амидов, рассчитанные с применением наиболее упрощенной схемы 4 при 278 К, 298 К и 318 К, практически совпадают, то представляется возможным применить наиболее теоретически упрощенную схему 4 для анализа влияния длины углеводородной цепи на T и ΔT для разных классов замещенных алканов (см. табл. 3), рассмотренных ранее лишь при одной температуре 298 К [28, 31-37]. Рассчитанные в рамках схемы 4 значения температуры (T) начала самопроизвольной кластеризации для шести классов замещенных алканов приведены на рис.7.

Таблица 3. Значения коэффициентов для расчета термодинамических характеристик, приходящихся на одну молекулу мономера бесконечных 2D-кластеров для различных классов ПАВ

Класс ПАВ	$\Delta H_{298,\infty}^{Cl} / m$, кДж/моль		$\Delta S_{298,\infty}^{Cl} / m$, Дж/(моль·К)		$\Delta G_{298,\infty}^{Cl} / m$, кДж/моль	
	V_i	U_i	V_i	U_i	V_i	U_i
Спирты:						
2D-пленка 1	-7.71	-10.32	-150.2	-20.7	37.05	-4.15
2D-пленка 2	-3.12	-10.10	-131.4	-19.7	36.05	-4.22
Карбоновые кислоты	0.07	-10.39	-160.0	-23.1	47.72	-3.51
<i>цис</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	-47.42	-9.20	-341.7	-18.4	54.07	-3.72
<i>транс</i> -Моноеновые карбоновые кислоты	-21.54	-9.20	-261.4	-18.4	56.36	-3.72
Амиды:						
2D-пленка 1	-3.96	-10.32	-203.0	-21.3	56.54	-3.96
2D-пленка 2	-3.30	-10.32	-171.2	-21.3	47.73	-3.96
S- α -Аминокислоты	-17.98	-10.28	-217.1	-21.7	47.32	-3.81
Амины	-4.96	-10.11	-166.0	-24.5	44.50	-2.81
Тиолы	-7.40	-9.78	-211.9	-17.8	55.74	-4.49

Проанализируем на примере спиртов (см. рис. 8) сопоставимость значений температуры самопроизвольной кластеризации ПАВ, рассчитанные в рамках наиболее простой схемы 4, с экспериментально полученными данными [46]. Отметим, что для спиртов, так же как и в случае амидов, возможно формирование двух типов монослоев, отличающихся числом межмолекулярных $CN \cdots HC$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер 2D-пленок. На рис. 8 приведены линейные зависимости T , отвечающие такой структуре монослоя, в которой число межмолекулярных $CN \cdots HC$ -взаимодействий, приходящихся на один мономер 2D-пленки, описыва-

ется формулой (2). Как видно, даже наиболее упрощенная схема 4 с учетом принятой выше поправки (см. формулу (9)) хорошо описывает экспериментальные данные. Имеющиеся отклонения невелики и составляют 3-4 К для спиртов с длиной цепи от 11 до 14 углеродных атомов, что не превышает 1,2% относительной погрешности. Несколько большие отклонения в 9 К (3,5%) характерны для короткоцепочечных спиртов с длиной цепи 9-10 углеродных атомов.

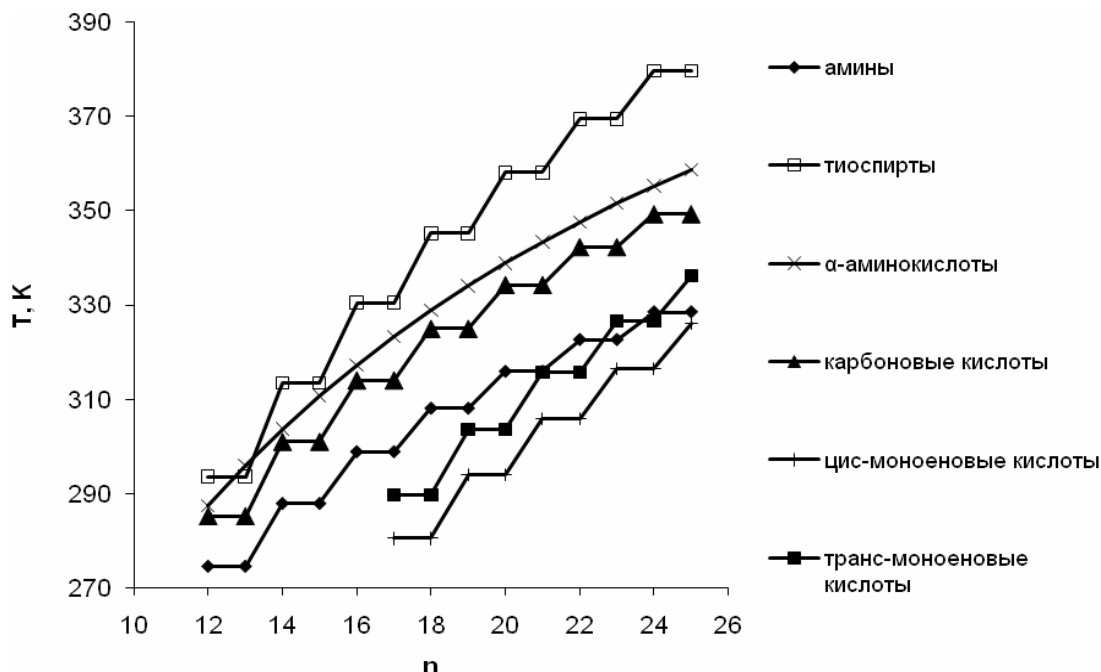


Рис. 7. Зависимость температуры самопроизвольной кластеризации замещенных алканов от длины цепи

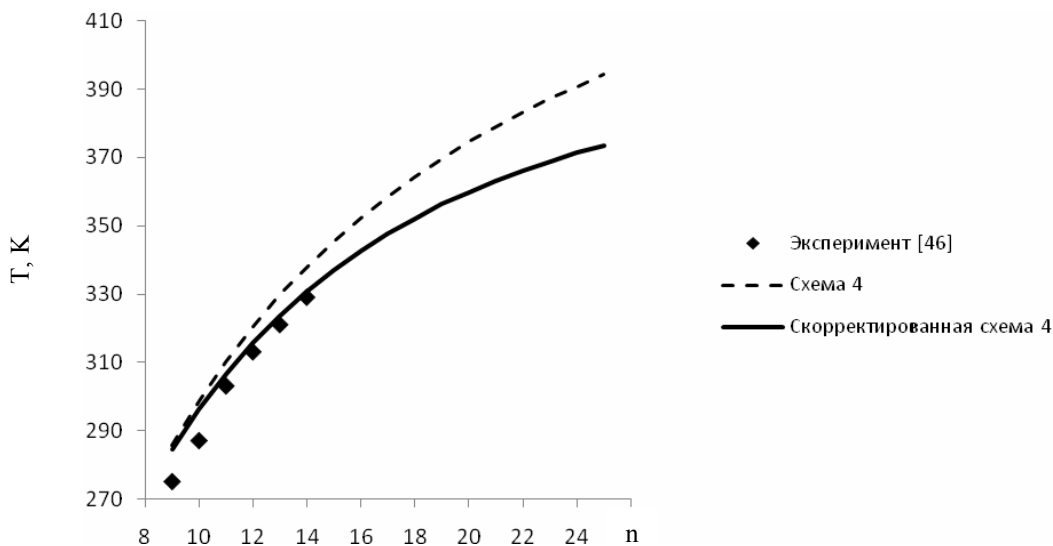


Рис. 8. Зависимость температуры самопроизвольной кластеризации спиртов от длины цепи

Следует отметить, что дробно-линейную зависимость температуры начала самопроизвольной кластеризации (см. формулу (8)) от n можно аппроксимировать в узком интервале интересующих температур или длин углеводородных радикалов ПАВ линейной функцией $T = a + b \cdot n$. При этом, например, для интервала длин цепей ПАВ 12, 14 и 16, значение рассчитанных коэффициентов этой зависимости a и b составили: 221, 202, 188, 199, 199, 185 К и 7.93, 6.07, 9.21, 7.19, 7.45 и 7.75 К/(атом углерода) для спиртов, аминов, тиоспиртов, карбоновых кислот, α -аминокислот и амидов карбоновых кислот (среднее значение для двух типов

пленок) соответственно. Полученные значения коэффициентов a и b для рассмотренных классов замещенных алканов хорошо согласуются с таковыми, полученными экспериментально для серии липидов с длинами углеводородных радикалов 12, 14 и 16 углеродных атомов: 225 К и 7.10 К/(атом углерода) [45]. Это еще раз подчеркивает одинаковую природу межмолекулярных $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий, реализующихся между углеводородными цепями различных классов дифильных соединений, и их определяющий вклад при образовании монослоев ПАВ.

Зависимость ΔT от длины углеводородной цепи замещенных алканов, полученная с использованием наиболее упрощенной схемы 4 с учетом описанной выше поправки в (2.4 ± 0.5) К, приведена на рис. 9. Здесь расчетные значения ΔT для рассматриваемых классов ПАВ приведены для молекул с такими длинами углеводородных цепей, при самопроизвольной кластеризации которых водная поверхность не замерзает. Как видно из данных, приведенных на рис. 6 и 8, характер зависимостей T и ΔT от длины углеводородных цепей для всех рассматриваемых классов ПАВ аналогичен. При этом, разница в значениях изменения температуры тем меньше, чем длиннее гидрофобная часть молекул рассматриваемых дифильных соединений. Кроме того, поскольку значения коэффициентов, описывающих вклад $\text{СН}\cdots\text{НС}$ -взаимодействий в значения энтальпии и энтропии кластеризации для исследуемых классов замещенных алканов, довольно близки (см. табл. 3), это позволяет сделать вывод о том, что разница в значениях ΔT обусловлена природой гидрофильной части ПАВ, и ее вклад в изменение ΔT с ростом цепи молекул становится менее значительным [5, 47].

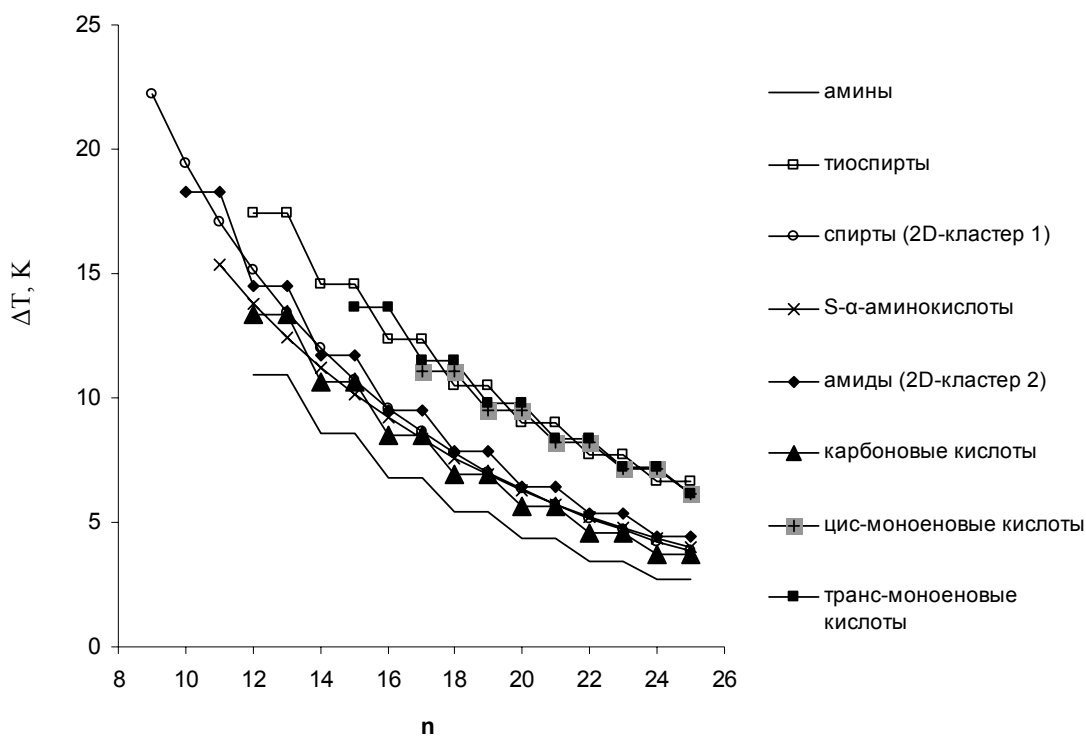


Рис. 9. Зависимость изменения температуры самопроизвольной кластеризации ΔT от длины цепи замещенных алканов

Таким образом, увеличение углеводородной цепи не только алкиламидами, но и других классов замещенных алканов, на две метиленовые группы равносильно понижению температуры проведения процесса кластеризации на 10–20 К, либо на 5–10 К при изменении длины углеводородной цепи на один метиленовый фрагмент, что хорошо отвечает существующим экспериментальным данным [42–45].

Выводы

В данной работе на примере алкиламидов продемонстрирована корректность применения подхода к расчету температуры начала самопроизвольной кластеризации на поверхности раздела фаз вода/воздух при заданной длине углеводородной цепи для замещенных алканов независимо от класса ПАВ. В рамках развитого подхода описаны четыре схемы для расчета температурных зависимостей термодинамических параметров кластеризации, которые отличаются разной степенью теоретической обоснованности.

Показано, что с использованием наиболее упрощенной схемы 4 температуру начала самопроизвольной кластеризации ПАВ (T) можно описать дробно-линейной функцией от K_a – числа $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий в кластерах. Так как K_a – число взаимодействий в свою очередь зависит линейно или ступенчато от длины цепи, то и соответствующие температурные зависимости кластеризации ПАВ от n могут быть либо дробно-линейными, либо наложением дробно-линейной и ступенчатой функции (см. рис.9).

Установлено, что использование наиболее упрощенной схемы 4 позволяет оценить T для амидов с погрешностью менее 1 %. Сопоставление результатов расчетов, проведенных по менее и наиболее упрощенным схемам 2 и 4 соответственно, выявило необходимость учета систематической ошибки, зависящей от длины цепи рассматриваемого ПАВ. Сравнение расчетных значений T с имеющимися экспериментальными данными было проиллюстрировано на примере алифатических спиртов. При этом погрешность оценки T составила в пределах 0,5-3,5%. Наиболее упрощенная схема 4 с учетом поправки (2.4 ± 0.5) К позволяет рассчитать значения изменения температуры ΔT самопроизвольной кластеризации ПАВ при увеличении их гидрофобного радикала на два метиленовых фрагмента с погрешностью не более 0,8 К.

Установлено, что удлинение углеводородной цепи различных классов замещенных алканов на два метиленовых фрагмента равносильно эффекту понижения температуры на 10-20 К, что хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [42-45]. При этом с увеличением длины углеродного остова молекул дифильных соединений различие в значениях температуры начала самопроизвольной кластеризации уменьшается, что говорит об определяющем вкладе межмолекулярных $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, реализуемых между гидрофобными цепями молекул в монослое [48].

Данная работа с благодарностью посвящается очередному юбилею основателя научной школы, к которой принадлежат авторы этой работы, Михаила Марковича Местечкина.

Литература

1. Langmuir, I. J. Am. Chem. Soc. 1917, 39, 1848.
2. Campbell, I. H., Kress, J. D., Martin, R. S., Smith, D. L., Barashkov, N. N., Ferraris, J. P. Appl. Phys. Lett. 1997, 71, 3528.
3. Oliveira, O. N. Brazilian Journal of Physics. 1992, 2, 60.
4. Ulman, A. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, Boston. 1991.
5. Scherer, I., Vogt, M. R., Mangussen, O. M., Behm, R. J. Langmuir 1997, 13, 7045.
6. Labinis, P. E., Whitesides, G. M. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 9022.
7. Flink, S., Veggel, C. J., Reinhoudt, D. N. Adv. Mater. 2000, 12, 1315.
8. Somasundaran, P. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Taylor & Francis: Pennsylvania, 2006, 6675 p.
9. Chaki, N. K., Aslam, M., Sharma, J., Vijayamohanan, K. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) 2001, 113, 659.
10. Henry, D. J., Dewan, V. I., Prime, E. L., Qiao, G. G., Solomon, D. H., Yarovsky, I. J. Phys. Chem. B. 2010, 114, 3869.
11. Gutierrez-Campos, A., Diaz-Leines, G., Castillo, R. J. Phys. Chem. B. 2010, 114, 5046.
12. Vollhardt, D. Adv. Coll. Int. Sci. 1999, 79, 19.
13. Flores, A., Corvera-Poire, E., Garza, C., Castillo, R. J. Phys. Chem. B. 2006, 110, 4824.
14. Weinbach, S. P., Jacquemain, D., Leveiller, F., et al. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 11110.
15. Ben-Naim, A. New-York: Springer, 1980, 320.

16. Du, X., Liang, Y. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 10047.
17. Hoffmann, F., Huhnerfuss, H., Stine, K.J. *Langmuir.* 1998, 14, 4525.
18. Harvey, N. G., Rose, P. L., Mirajovsky, D., Arnett, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3547.
19. Huhnerfuss, H., Neumann, V., Stine, K.J. *Langmuir.* 1996, 12, 2561.
20. Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, 6805.
21. Vollhardt, D., Finerman, V.B. *Adv. Coll. Int. Sci.* 2006, 127, 83.
22. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B.* 2012, 116, 8996.
23. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Vollhardt, D., Fainerman, V. B., Miller, R. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* – in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.03.047>
24. Kaplan, I.G., Rodimova, O. V. *Sov. Phys. Usp.*, 1978, 21, 918.
25. Tsuzuki, S., Tanabe, K. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 2272.
26. Williams, D. E., Craycroft, D. J. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 6365.
27. Tsuzuki, S., Honda, K., Uchimar, T., Mikami, M. *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, 114304.
28. Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B., Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 11285.
29. Соловьев, М. Е.; Соловьев, М. М. *Компьютерная химия; СОЛОН-Пресс: М.*, 2005, 536 с.
30. Stone, A. J. *The theory of intermolecular force.* Clarendon Press: Oxford, 1996, 264 p.
31. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Vollhardt, D., Fainerman, V. B., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 2173.
32. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 2264.
33. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 16557.
34. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 15342.
35. Vysotsky, Yu. B., Muratov, D. V., Boldyreva, F. L., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 4717.
36. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 5374.
37. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 4347.
38. Vysotsky, Yu. B., Shved, A.A., Belyaeva, E.A., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 13235.
39. Stewart J. J. *MOPAC 2000.00 Manual; Fujitsu Limited: Tokyo: Japan*, 1999, 555 p.
40. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Miller, R. *МАСС-4, Lviv*, 28 June-2 July, 2011, p. 83.
41. Susnow, R., Nachbar, Jr., R. B., Shchutt, C., Rabitz, H. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 10662.
42. Ghaskadvi, R. S., Ketterson, J. B., Dutta, P. *Langmuir*, 1997, 13, 5137.
43. Nagle, J. F. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1980, 31, 157.
44. Schmidt, F., Stadler, C., Lange, H. *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp.* 1999, 149, 301.
45. Birdi, K. S. *Self-Assembly Monolayer Structures of Lipids and Macromolecules at Interfaces.* Springer: N.-Y., 1999, 390 p.
46. Berge, B., Renault, A. *Europhys. Lett.*, 1993, 21, 773.
47. Loste, E., Díaz-Martí, E., Zorbakhsh, A., Meldrum, F. C. *Langmuir*, 2003, 19, 2830.
48. Schreiber, F. *Prog. Surf. Sci.* 2002, 65, 151.

References

1. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1917, 39, 1848.
2. Campbell, I. H., Kress, J. D., Martin, R. S., Smith, D. L., Barashkov, N. N., Ferraris, J. P. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 3528.
3. Oliveira, O. N. *Brazilian Journal of Physics.* 1992, 2, 60.
4. Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly,* Academic Press, Boston. 1991.

5. Scherer, I., Vogt, M. R., Mangussen, O. M., Behm, R. J. *Langmuir* 1997, 13, 7045.
6. Labinis, P. E., Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 9022.
7. Flink, S., Veggel, C. J., Reinhoudt, D. N. *Adv. Mater.* 2000, 12, 1315.
8. Somasundaran, P. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Taylor & Francis: Pennsylvania, 2006.
9. Chaki, N. K., Aslam, M., Sharma, J., Vijayamohanan, K. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 2001, 113, 659.
10. Henry, D. J., Dewan, V. I., Prime, E. L., Qiao, G. G., Solomon, D. H., Yarovsky, I. *J. Phys. Chem. B.* 2010, 114, 3869.
11. Gutierrez-Campos, A., Diaz-Leines, G., Castillo, R. *J. Phys. Chem. B.* 2010, 114, 5046.
12. Vollhardt, D. *Adv. Coll. Int. Sci.* 1999, 79, 19.
13. Flores, A., Corvera-Poire, E., Garza, C., Castillo, R. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, 4824.
14. Weinbach, S. P., Jacquemain, D., Leveiller, F., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 11110.
15. Ben-Naim, A. New-York: Springer, 1980, 320.
16. Du, X., Liang, Y. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 10047.
17. Hoffmann, F., Huhnerfuss, H., Stine, K.J. *Langmuir.* 1998, 14, 4525.
18. Harvey, N. G., Rose, P. L., Mirajovsky, D., Arnett, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3547.
19. Huhnerfuss, H., Neumann, V., Stine, K.J. *Langmuir.* 1996, 12, 2561.
20. Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, 6805.
21. Vollhardt, D., Finerman, V.B. *Adv. Coll. Int. Sci.* 2006, 127, 83.
22. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B.* 2012, 116, 8996.
23. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Vollhardt, D., Fainerman, V. B., Miller, R. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* – in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.03.047>
24. Kaplan, I.G., Rodimova, O. V. *Sov. Phys. Usp.*, 1978, 21, 918.
25. Tsuzuki, S., Tanabe, K. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 2272.
26. Williams, D. E., Craycroft, D. J. *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 6365.
27. Tsuzuki, S., Honda, K., Uchamaru, T., Mikami, M. *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, 114304.
28. Vysotsky, Yu. B., Bryantsev, V. S., Fainerman, V. B., Vollhardt, D. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 11285.
29. Solov'ev, M. E.; Solov'ev, M. M. *Komp'yuternaya himiya*; SOLON-Press: M., 2005.
30. Stone, A. J. *The theory of intermolecular force*. Clarendon Press: Oxford, 1996.
31. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Vollhardt, D., Fainerman, V. B., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 2173.
32. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 2264.
33. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Belyaeva, E. A., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 16557.
34. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 15342.
35. Vysotsky, Yu. B., Muratov, D. V., Boldyreva, F. L., Fainerman, V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 4717.
36. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman V. B., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 5374.
37. Vysotsky, Yu. B., Belyaeva, E. A., Fainerman, V. B., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 4347.
38. Vysotsky, Yu. B., Shved, A.A., Belyaeva, E.A., Aksenenko, E. V., Vollhardt, D., Miller, R. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 13235.
39. Stewart J. J. *MOPAC 2000.00 Manual*; Fujitsu Limited: Tokyo: Japan, 1999.
40. Vysotsky, Yu. B., Fomina, E. S., Miller, R. *MACC-4*, Lviv, 28 June-2 July, 2011, p. 83.
41. Susnow, R., Nachbar, Jr., R. B., Shchutt, C., Rabitz, H. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 10662.
42. Ghaskadvi, R. S., Ketterson, J. B., Dutta, P. *Langmuir*, 1997, 13, 5137.
43. Nagle, J. F. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1980, 31, 157.

44. Schmidt, F., Stadler, C., Lange, H. Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999, 149, 301.
45. Birdi, K. S. Self-Assembly Monolayer Structures of Lipids and Macromolecules at Interfaces. Springer: N.-Y., 1999.
46. Berge, B., Renault, A. Europhys. Lett., 1993, 21, 773.
47. Loste, E., Díaz-Martí, E., Zorbakhsh, A., Meldrum, F. C. Langmuir, 2003, 19, 2830.
48. F. Schreiber. Prog. Surf. Sci. 2002, 65, 151.

Поступила в редакцию 29 июня 2012 г.

О.С. Фомина, О.О. Беляева, Ю.Б. Висоцкий. Квантово-хімічна оцінка температури початку 2D-кластеризації заміщених алканів на поверхні розділу фаз вода/повітря.

У роботі продемонстровано, що параметри моделі для оцінки температури початку самочинної кластеризації (Т) різних класів неіоногенних ПАР на міжфазній поверхні вода/повітря не залежать від класу ПАР, розрахункові дані якого були покладені в основу розроблених схем. В даній роботі у якості ілюстрації були використані температурні залежності енергій Гіббса кластеризації аліфатичних амідів $C_nH_{2n+1}CONH_2$ ($n=6-16$), отримані в рамках двох схем, що різняться ступенем їх теоретичної обґрунтованості.

Показано, що на основі найбільш спрощеної схеми з урахуванням знайденої поправки температуру початку самочинної кластеризації заміщених алканів можна описати дробово-лінійною функцією від числа $CH\cdots HC$ -взаємодій, реалізованих у кластері. Розраховані в рамках даної схеми значення температур самочинної кластеризації аліфатичних спиртів добре узгоджуються з наявними експериментальними даними. При цьому похибка даної схеми для оцінки Т не перевищує 1%. Встановлено, що подовження вуглеводневого ланцюга ПАР на два метиленові фрагменти відповідає ефекту, який викликається зниженням температури субфази ΔT на 10-20 К, що відповідає наявним експериментальним даним..

Ключові слова: заміщені алкани, поверхня розділу фаз вода/повітря, самочинна кластеризація.

E. S. Fomina, E. A. Belyaeva, Yu. B. Vysotsky. Quantum-chemical estimation of the threshold temperature of spontaneous 2D clusterization of substituted alkanes at the water/air interface.

In this work it was show that parameters used in the framework of the model to the assessment of the threshold temperature of spontaneous clusterization of non-ionic surfactants at the air/water interface (T) do not depend on the surfactant class which was inherently used in the developed schemes. The temperature dependencies of the Gibbs' energies of alkilamide clusterization $C_nH_{2n+1}CONH_2$ ($n=6-16$) were used in this study for example. These dependencies were obtained in the frameworks of the schemes which differ from each other by the degree of their theoretical validity.

It was shown that the threshold temperature of spontaneous clusterization of substituted alkanes can be described using the fractionally linear function versus the number of $CH\cdots HC$ interactions in the framework of the simplest scheme with account of the found correction. The values of the threshold temperature of spontaneous clusterization of alcohols calculated using this scheme agrees well with available experimental data. The relative error of this scheme for T assessment does not exceed 1%. It was determined that the effect of the alkyl chain elongation of substituted alkanes by two methylene units corresponds to subphase temperature reduction (ΔT) by 10-20 K in good agreement with the available experimental data.

Key words: substituted alkans, water/air interface, spontaneous clusterization.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 547.828.3 + 543.422 + 543.426 + 541.49

α -ПИРИДИНОВЫЕ АНАЛОГИ 2,5-ДИАРИЛОКСАЗОЛА КАК ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

И. Ю. Севрюков, Е. А. Коваленко, Р. Ю. Ильяшенко, О. О. Бородин, А. О. Дорошенко

Синтезированы несколько оксазольных производных на основе α -пиридинкарбоновой кислоты, изучены их спектрально-флуоресцентные свойства, протолитические взаимодействия и комплексообразование с ионами тяжелых металлов - кадмия и ртути. Показана перспективность соединений этого класса для дальнейшей разработки на их основе флуоресцентных хемосенсоров, чувствительных к ионам поливалентных металлов-токсикантов.

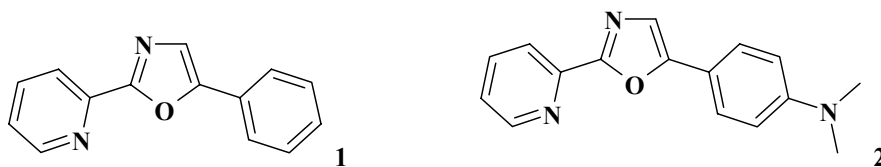
Ключевые слова: 2-(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)-пиридин, 2-[5-(4'-N,N-диметиламинофенил)-1,3-оксазол-2-ил]пиридин, флуоресцентные зонды, хемосенсорные соединения, комплексообразование.

Возрастающее загрязнение окружающей среды соединениями тяжелых металлов стало в последние десятилетия серьезной проблемой. Это обстоятельство обусловило большой интерес к разработке новых аналитических методик, позволяющих обнаруживать ионы-токсиканты и количественно определять их содержание в образцах природного происхождения [1-5].

Одним из наиболее опасных и распространенных загрязнителей этого типа является ртуть, ионные и ковалентные соединения которой широко распространены в природе и проявляют выраженный токсический эффект даже в очень невысоких концентрациях [6,7]. Среди применяемых в настоящее время методов анализа на ртуть можно выделить рентген-флуоресцентную спектроскопию полного отражения [8], масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) [9], электротермическую атомно-абсорбционную спектроскопию [10], атомно-флуоресцентную спектроскопию [11], атомно-абсорбционную спектроскопию холодного пара [12], атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) [13] и высокоэффективную жидкостную хромато-масс спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (HPLC-ICP-MS) [14]. Однако, перечисленные выше методы требуют наличия дорогостоящей аппаратуры и часто – сложной и длительной пробоподготовки.

Обеспечить необходимую экспрессность анализа при сохранении высокой чувствительности и простоты его аппаратного оформления могут методы флуоресцентной спектроскопии с применением специально подобранных комплексообразующих хемосенсорных соединений, разработкой которых в настоящее время занимаются множество научных групп по всему миру. Вместе с тем, применение большинства известных на настоящий момент флуоресцентных реагентов на Hg^{2+} ограничено их невысокой растворимостью в воде, недостаточной чувствительностью, мешающим влиянием других тяжелых металлов и т.д. [15-25]. Таким образом, необходимость дальнейшей разработки новых флуоресцентных хемосенсорных систем, обладающих высокой чувствительностью к ионам ртути и других токсичных металлов остается важной задачей химиков-синтетиков.

Хемосенсорная молекула должна содержать комплексообразующие группировки, обеспечивающие связывание обнаруживаемого иона, и хромофорный (флуорофорный) фрагмент, отвечающий за формирование аналитического сигнала, свидетельствующего о присутствии в анализируемом образце интересующего исследователей компонента. Известные на настоящий момент хемосенсоры на ионы Hg^{2+} построены на основе таких известных флуорофоров как дансил, пирен, родамин, флуоресцеин, антрацен, нильский голубой и т.д. [26–36]. Вместе с тем, по убеждению авторов настоящего сообщения, азотсодержащие полигетероциклические системы также имеют хорошие перспективы для решения задачи детекции ионов поливалентных металлов, поскольку они сочетают высокую флуоресцентную способность с возможностью для химика-синтетика целенаправленно конструировать полидентатный центр связывания катионов с участием нескольких гетероциклических фрагментов.



Объектом настоящего сообщения являются пиридиновые аналоги 2,5-дифенилоксазола, синтезированные на основе α -пиридинкарбоновой кислоты. Атомы азота пиридинового и оксазольного фрагментов, входящих в состав флуорофорной системы молекул **1** и **2**, расположены в непосредственной близости друг от друга и формируют хелатную полость, призванную обеспечить эффективное связывание иона металла за счет образования двух координационных связей с участием их неподеленных электронных пар. Введенная в молекулу одного из исследуемых соединений электронодонорная диметиламиногруппа должна способствовать повышению квантового выхода флуоресценции и более эффективному связыванию поливалентных катионов за счет усиления внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия в образующихся комплексах.

Экспериментальная часть

Синтез исследуемых соединений проводили по следующим методикам с использованием коммерчески доступных реактивов (Merck):

Соединение 1 (2-(5-фенил-1,3-оксазол-2-ил)пиридин): В круглодонной колбе смешивали 3 г (0,024 моль) α -пиколиновой кислоты с 60 мл POCl_3 , при медленном нагревании выдерживали до прекращения выделения хлористого водорода. Затем раствор охлаждали и добавляли небольшими порциями 4,3 г (0,024 моль) твердого ω -аминоацетофенона гидрохлорида. Полученную смесь кипятили в течение 1,5 часов, после чего охлаждали, выливали на лёд и нейтрализовывали 10% водным раствором NaOH до $\text{pH}=7-8$ с контролем по универсальному индикатору. Выпавший бледно-желтый мелкокристаллический осадок фильтровали и сушили на воздухе. Продукт очищали перекристаллизацией из метанола.

Выход: 3,4 г, 65%, $T_{\text{пл}} = 157^\circ \text{C}$.

Соединение 2 (2-[5-(4'-N,N-диметиламинофенил)-1,3-оксазол-2-ил]пиридин): В круглодонной колбе смешивали 3 г (0,024 моль) α -пиколиновой кислоты с 60 мл POCl_3 , при медленном нагревании выдерживали до прекращения выделения хлористого водорода. Затем раствор охлаждали и добавляли небольшими порциями 6,0 г (0,024 моль) твердого ω -амино-4-N,N-диметиламиноацетофенона дигидрохлорида. Полученную смесь кипятили в течение 1,5-2 часов, после чего охлаждали, выливали на лёд и нейтрализовывали 10% водным раствором NaOH до $\text{pH}=7-8$. Выпавший кремово-желтый мелкокристаллический осадок фильтровали и сушили на воздухе. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле с размером зерна до 100 мкм, элюент – изопропиловый спирт.

Выход: 5,2 г, 81%, $T_{\text{пл}} = 168-170^\circ \text{C}$.

Чистота синтезированных соединений контролировалась по ТСХ на пластинках Силуфол-254, флуоресцентная однородность (отсутствие флуоресцирующих примесей) подтверждалась данными спектров синхронного сканирования люминесценции.

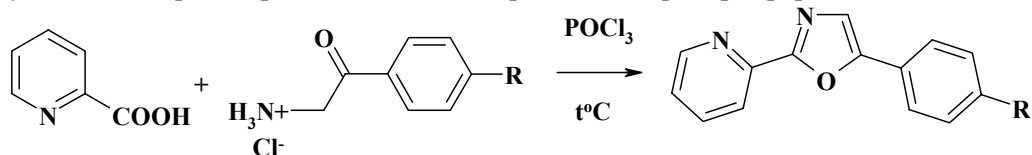
Электронные спектры поглощения в растворителях различной полярности (см. табл. 1,2) были измерены на спектрофотометре Hitachi U-3210, спектры и квантовые выходы флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi F-4010. Эталонном для определения квантового выхода флуоресценции служил раствор бисульфата хинина в 0.5 моль/л водном растворе серной кислоты [37].

Комплексообразование соединений **1** и **2** с ионами Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} (сульфаты цинка и кадмия, ацетат ртути) изучалось в среде метанола для минимизации влияния гидролиза используемых солей, кислотно-основные характеристики - в смеси этанол-вода (50% об.). Для кислотно-основного титрования использовали буферные растворы на основе соляной, уксусной, малоновой кислот, хлорида аммония, тетрабората и гидроксида натрия. Хлорид натрия вводили для поддержания постоянной ионной силы 0.05 моль/л. Измерение pH водно-этанольных растворов проводили с использованием pH -метра-милливольтметра « $\text{pH}-121$ » со стеклянным электродом, откалиброванным по стандартным водным буферным растворам и хлорсеребряным электродом

сравнения. Константы равновесия комплексообразования и кислотно-основных взаимодействий рассчитывались согласно [38] с использованием разработанной в нашей исследовательской группе в середине 90-х годов программы TITR, в которой для математической обработки данных одно- и двухступенчатых кривых спектрофотометрического титрования реализован алгоритм нелинейного метода наименьших квадратов.

Обсуждение результатов

Традиционная двухстадийная методика синтеза производных диариллоксазола обычно включает ацилирование замещенных ω -аминоацетофенонов ангидридами (хлорангидридами) карбоновых кислот с последующей циклизацией образующихся N-бензиламинов в концентрированной серной кислоте при умеренном нагревании [39]. В случае производных α -пиридинкарбоновой кислоты эта последовательность приводит к получению целевых продуктов с неудовлетворительно низким выходом (менее 15%) вследствие потерь на стадии выделения промежуточного амида, связанных с его высокой растворимостью в воде, а также с недостаточной эффективностью серной кислоты как конденсирующего агента. Для повышения выхода целевых продуктов было предложено использование одnoreакторной методики. Вариант с конденсацией и циклизацией в полифосфорной кислоте был отвергнут из-за возможности декарбокислирования исходной α -пиридинкарбоновой кислоты. В качестве конденсирующего водоотнимающего агента, который одновременно приводил бы к получению необходимого промежуточного хлорангидрида, нами был выбран оксихлорид фосфора.



Во избежание декарбокислирования α -пиридинкарбоновую кислоту растворяли в POCl_3 при умеренном нагревании в течение часа, при этом кислота переходила в хлорангидрид, затем добавляли сухой гидрохлорид ω -аминоацетофенона и реакционную смесь интенсивно прогревали в течение 1,5-2 часов до прекращения выделения газообразного HCl .

Спектрально-флуоресцентные свойства пиридиновых аналогов диариллоксазола

Сольватохромные свойства полученных соединений были исследованы в серии из семи растворителей разной полярности. В качестве критерия полярности растворителей использовался нормированный индекс Райхардта (E_T^N) [40], поскольку он позволяет в той или иной степени учитывать не только универсальные, но и специфические взаимодействия растворенного вещества с его ближайшим окружением на молекулярном уровне.

Соединение **1** слабо реагирует на изменение полярности растворителя, что проявляется в незначительном длинноволновом сдвиге максимумов поглощения и флуоресценции с ростом полярности растворителя (таблица 1 – приведены данные только для растворителей, наиболее различающихся по полярности, рис. 1). Следует отметить, что существенного выпадения данных по протонодонорному этанолу из общей зависимости, включающей данные апротонных растворителей, не наблюдается. Уменьшение Стоксова сдвига в полярной среде свидетельствует об уменьшении дипольного момента соединения **1** в возбужденном состоянии по сравнению с его значением в основном состоянии. Квантовый выход флуоресценции незамещенного производного 2-пиридил-5-фенилоксазола оказался неожиданно низким – он не превышает нескольких процентов и практически не зависит от природы растворителя.

Соединение **2**, напротив, характеризуется достаточно высокими квантовыми выходами флуоресценции и Стоксовыми сдвигами, увеличивающимися с ростом E_T^N от 4000 см^{-1} в гексане до более чем 8000 см^{-1} в ДМФА и этаноле (табл. 2, рис. 2,3). Подобное поведение отражает закономерное увеличение дипольного момента этого соединения в возбужденном состоянии за счет смещения электронной плотности с диметиламиногруппы на электроноакцепторные гетероциклические фрагменты, что свидетельствует в пользу зарядово-переносного характера длинноволнового электронного перехода в молекуле **2**. Последнее обстоятельство, впрочем, не приводит к полному тушению флуоресценции вследствие образования ТИСТ-состояний, что

часто наблюдается для ароматических диалкиламинопроизводных с электроноакцепторными заместителями в положении прямого полярного сопряжения [41, 42]. Вместе с тем, увеличение полярности среды при переходе от неполярного гексана к полярным ДМФА и этанолу все-таки приводит к заметному падению квантового выхода соединения **2** (табл. 2). Подобное поведение может быть объяснено увеличением скорости первичного фотофизического процесса внутренней конверсии S_1-S_0 при сближении энергии этих уровней под влиянием полярного растворителя [43].

Таблица 1. Спектральные характеристики соединения **1**.

Растворитель	$\nu_{ab}, \text{см}^{-1}$	$\lambda_{ab}, \text{нм}$	$\nu_f, \text{см}^{-1}$	$\lambda_f, \text{нм}$	$\Delta\nu_{St}, \text{см}^{-1}$	ϕ_f
Гексан	31850	314	26595	376	5250	0,04
ДМФА	30675	326	26246	381	4430	0,04

ν_a/λ_a и ν_f/λ_f – положение спектров поглощения и флуоресценции в шкале волновых чисел (см^{-1}) и длин волн (нм), $\Delta\nu_{St}$ – Стоксов сдвиг (см^{-1}) и ϕ_f – квантовый выход флуоресценции.

Таблица 2. Спектральные характеристики соединения **2**.

Растворитель	$\nu_{ab}, \text{см}^{-1}$	$\lambda_{ab}, \text{нм}$	$\nu_f, \text{см}^{-1}$	$\lambda_f, \text{нм}$	$\Delta\nu_{St}, \text{см}^{-1}$	ϕ_f
Гексан	28250	354	24210	413	4035	0,75
Бензол	27625	362	22222	449	5400	0,72
Толуол	27700	361	21930	457	5770	0,60
Этилацетат	28090	356	20880	479	7215	0,58
ДМФА	27777	360	19630	507	8150	0,45
Этанол	27320	366	18975	530	8350	0,27

См. обозначения табл. 1.

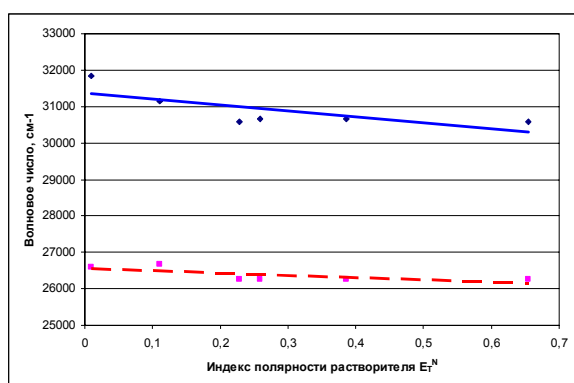


Рис. 1. Положение максимумов поглощения (◆, сплошная линия) и флуоресценции (■, пунктир) соединения **1** в зависимости от полярности растворителя.

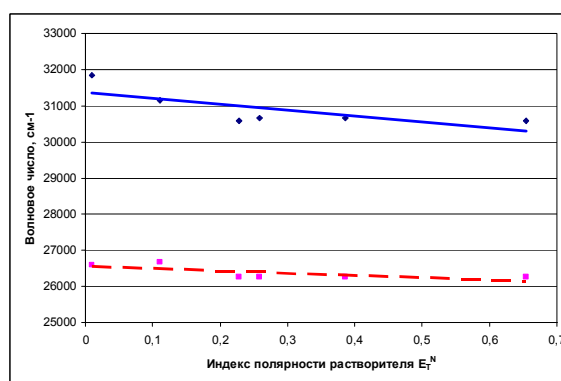


Рис. 2. Положение максимумов поглощения (◆, сплошная линия) и флуоресценции (■, пунктир) соединения **2** в зависимости от полярности растворителя.

Проведенный нами теоретический анализ природы электронных возбуждений соединения **2** в рамках методологии ESSA [44, 45] подтвердил сделанное выше заключение. На рисунке 4 приведены числа локализации длинноволнового электронного перехода и числа переноса заряда с участием электронодонорного заместителя, бензольного кольца, оксазольного и пиридинового циклов молекулы **2**, рассчитанные с использованием схемы TD/b3lyp/cc-pvdz (приведены данные для более энергетически выгодного *анти*-конформера, согласно проведенным нами расчетам отличающегося по энергии от *син*-конформера на 2,5 ккал/моль). Длинноволновый электронный переход в молекуле **2** локализуется преимущественно на пиридиновом и оксазольном циклах, в то время как вклад бензольного кольца и особенно диметиламиногруппы оказывается существенно меньше «среднемолекулярных» значений, оцениваемых с учетом количества валентных электронов, поставляемых каждым из атомов, принадлежащим перечисленным выше структурно-выделяемым субмолекулярным единицам. Несмотря на существенное перераспределение зарядов на атомах при переходе в возбужденное состояние, смещение электронной плотности с диметиламиногруппы на остальную часть молекулы **2** не превышает

0,2e. По-видимому, этого недостаточно для того, чтобы включился механизм безызлучательной дезактивации, связанный с вращением диметиламиногруппы, известный как ГИСТ [41, 42].

Флуоресценция, отн. инт.

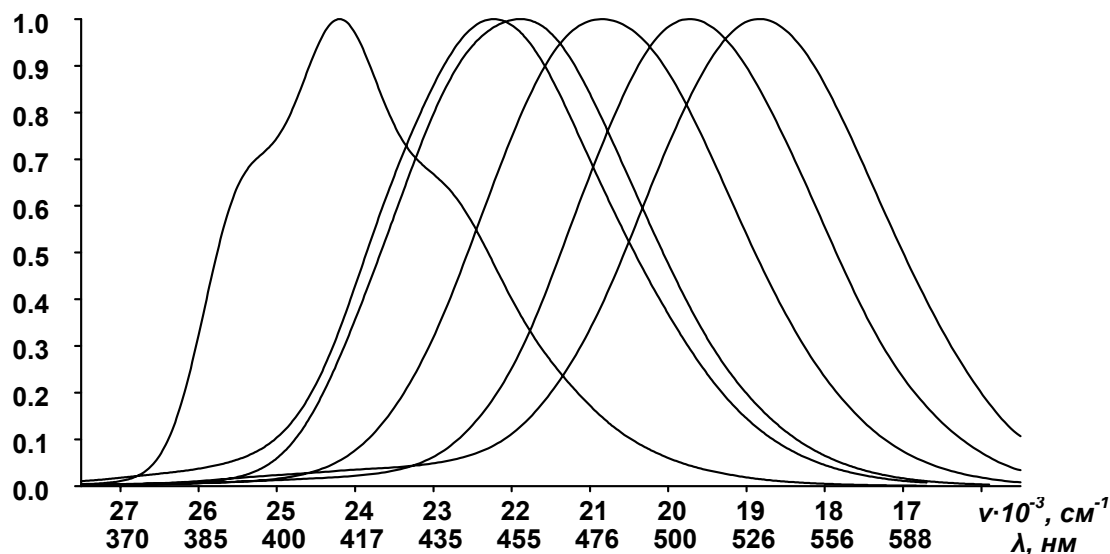


Рис. 3. Спектры флуоресценции соединения **2** в растворителях различной полярности (слева направо: гексан, бензол, толуол, этилацетат, ДМФА, этанол).

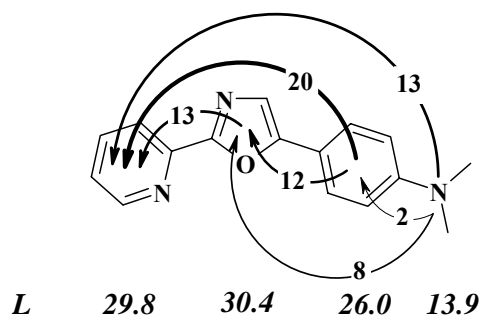


Рис. 4. Анализ природы электронного возбуждения в молекуле **2** в рамках методологии ESSA: *L* – числа локализации электронного возбуждения на выделенных субмолекулярных фрагментах (пиридил, оксазол, фенил и диметиламиногруппа), числа переноса заряда приведены на соответствующих стрелках, показывающих направление и относительную интенсивность перемещения электронной плотности при возбуждении.

В таблицу 2 не были включены данные наших предварительных измерений спектров соединения **2** в неочищенном коммерчески доступном хлороформе, который оказался существенно кислым. В результате длинноволновый максимум в спектре поглощения расположился при 33330 см^{-1} , а максимум полосы флуоресценции – при 19630 см^{-1} , что соответствовало величине Стоксова сдвига 13700 см^{-1} . По-видимому, в подобных условиях имело место протонирование диметиламиногруппы в основном состоянии и ее депротонирование – в возбужденном. В результате полоса в спектре флуоресценции наблюдалась в длинноволновой области, соответствующей спектру в диметилформамиде. Детальное исследование протолитических превращений соединения **2** в возбужденном состоянии в неводных средах выходит за рамки данной статьи, однако, отмеченный факт обусловил проведение представленного ниже эксперимента по изучению кислотно-основных свойств **2** в основном состоянии.

При увеличении кислотности раствора в спектре поглощения соединения **2** проявляется существенное коротковолновое смещение до положения длинноволновой полосы в спектре соединения **1** (рис. 5). Это свидетельствует в пользу протонирования диметиламиногруппы с выключением ее неподеленной электронной пары из сопряжения с π -системой молекулы. При дальнейшем снижении pH в спектре поглощения наблюдается длинноволновое смещение, по-

видимому, связанное с протонированием атома азота пиридинового цикла. Вместе с тем, нельзя исключить также изменение конформации дипротонированной молекулы **2** по сравнению с более энергетически выгодной конформацией ее нейтральной формы, при котором протон окажется в хелатной полости между атомами азота обоих гетероциклов и будет скоординирован по обоим их неподеленным электронным парам одновременно (см. схему на рис. 5).

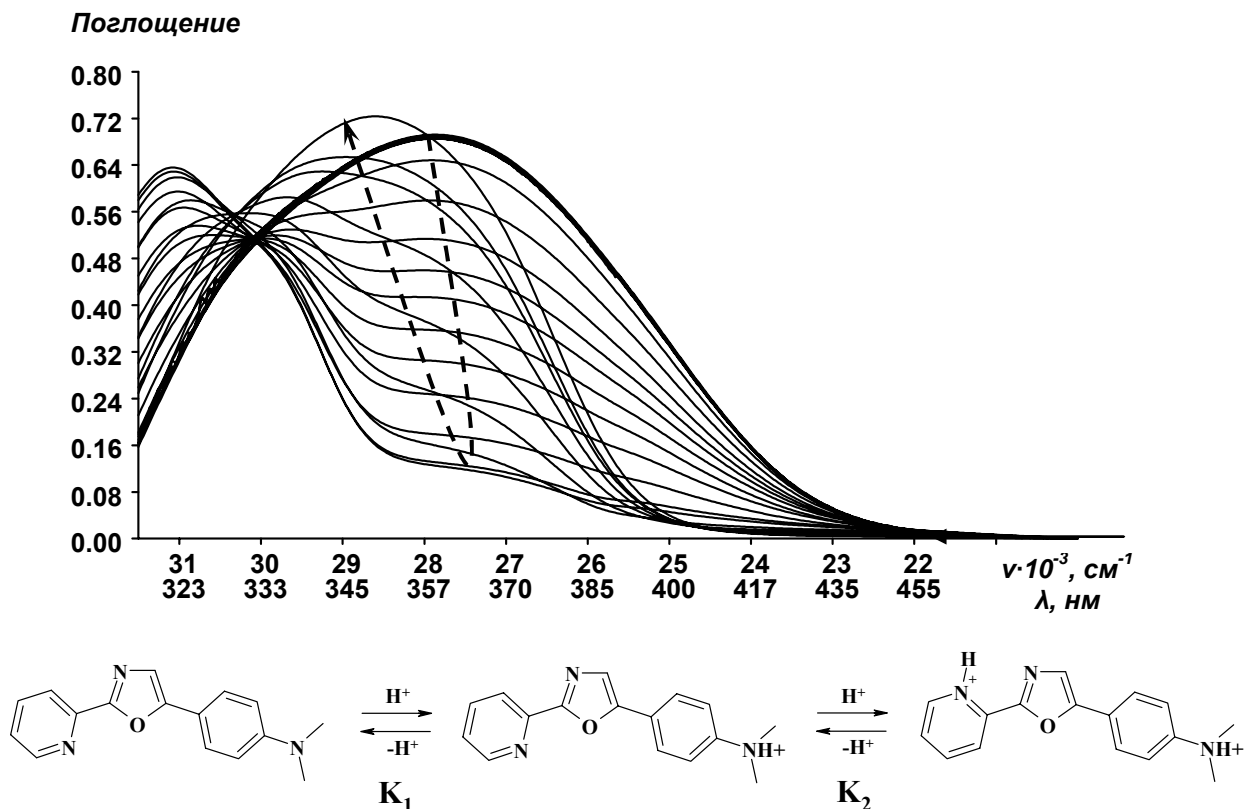


Рис. 5. Спектрофотометрическое кислотно-основное титрование соединения **2** в водно-спиртовом растворе (пунктирной стрелкой показано изменение спектра поглощения при уменьшении pH от 8 до 1) и предполагаемая схема его протолитических взаимодействий в средах умеренной кислотности.

По результатам кислотно-основного титрования соединения **2** были определены константы равновесий протонирования диметиламиногруппы, $pK_1 = 3,73 \pm 0,02$, и атома азота пиридинового цикла, $pK_2 = 1,75 \pm 0,02$ (см. схему на рис. 5).

Комплексообразование пиридиновых аналогов диариллоксазола с ионами тяжелых металлов

Эксперименты по исследованию образования комплексов соединений **1** и **2** с ионами тяжелых металлов проводились в метаноле, что позволило, с одной стороны исключить гидролиз солей исследуемых в работе металлов, а с другой стороны - протонирование органических лигандов. При обработке полученных кривых титрования возможная неполная диссоциация использованных солей металлов не учитывалась, что частично может быть оправдано их низкими концентрациями (ниже 10^{-4} М/л).

Исследование взаимодействия незамещенного соединения **1** с ионами Zn^{2+} (который был привлечен в качестве модельного двухзарядного иона небольшого размера), Cd^{2+} , Hg^{2+} , а также Ba^{2+} и Pb^{2+} (в виде хлоридов) не обнаружило достаточной селективности при образовании комплексов. При добавлении растворов солей перечисленных выше металлов в спектрах поглощения **1** существенных изменений, которые позволили бы надежно идентифицировать связывание металлоионов с данным лигандом, обнаружено не было. В спектрах флуоресценции при этом наблюдалось лишь небольшое падение его и так невысокой интенсивности испускания.

В то же время, проведенные эксперименты с соединением **2** указывают на более эффективное взаимодействие последнего с ионами тяжелых металлов, сопровождающееся, к тому же,

существенными изменениями спектров поглощения и флуоресценции. Повышению сродства к поливалентным катионам, по нашему мнению, в данном случае способствует введенный электронодонорный заместитель, диметиламиногруппа, повышающий нуклеофильность центров связывания – атомов азота оксазольного и пиридинового циклов. Взаимодействие соединения **2** со всеми изученными катионами сопровождается bathochromным сдвигом спектров поглощения, причем наиболее ярко этот эффект проявляется для ионов кадмия.

В спектрах флуоресценции наблюдаются аналогичные изменения (рис. 6), однако они часто оказываются замаскированными значительным тушением, вызванным связыванием ионов тяжелых металлов (классический «эффект тяжелого атома» [46]). Наиболее сильно флуоресценцию образующихся комплексов тушат ионы ртути (рис. 7).

Флуоресценция, отн. инт.

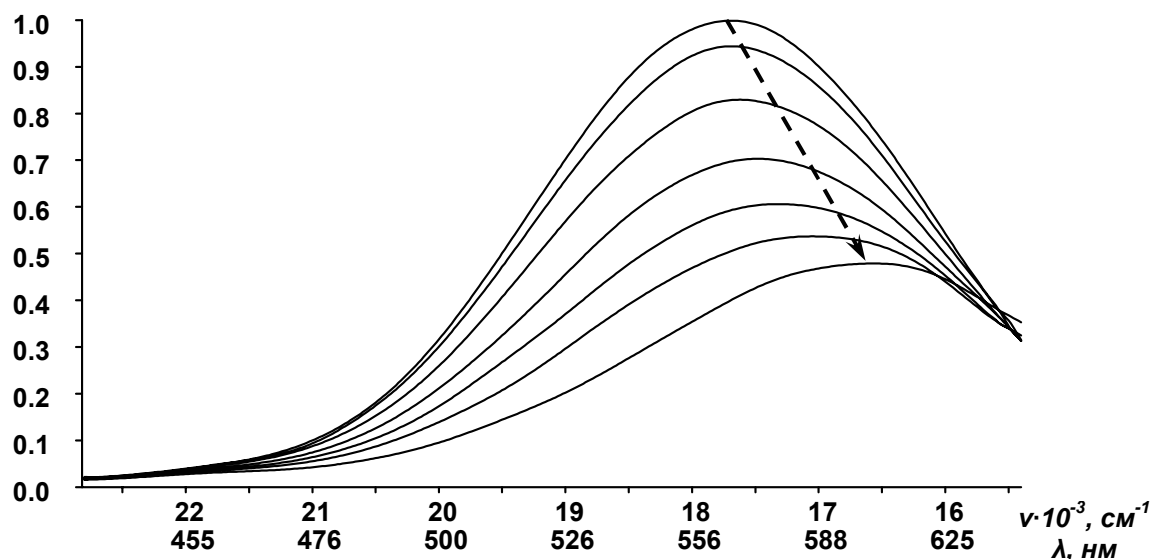


Рис. 6. Изменение спектров поглощения и флуоресценции соединения **2** при увеличении концентрации ионов Cd^{2+} в его метанольном растворе ($0, 10^{-7} - 10^{-6}$ М/л).

Флуоресценция, отн. инт.

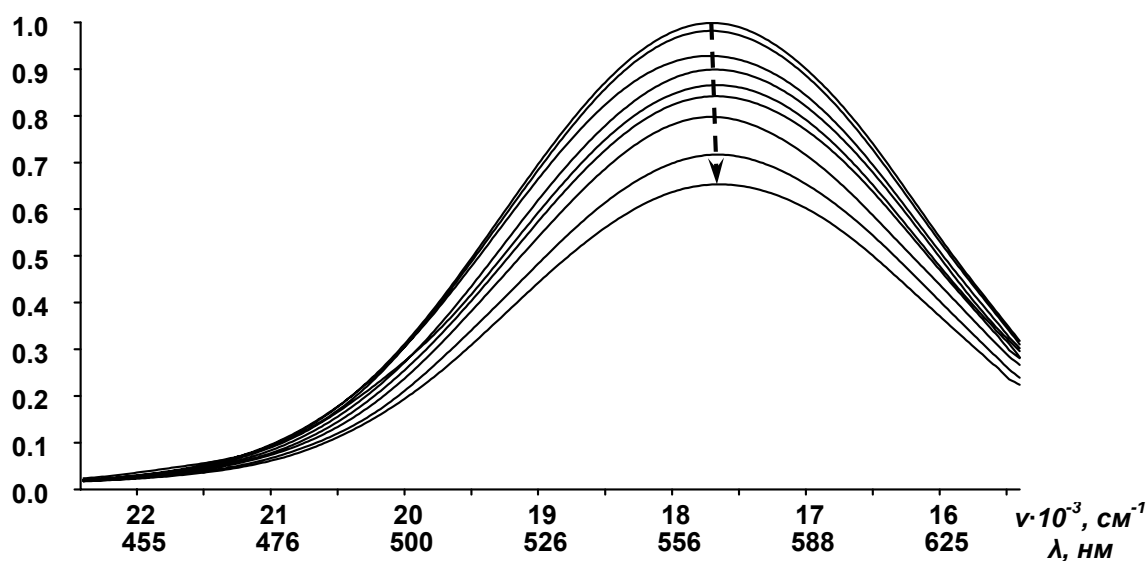
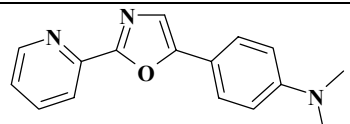


Рис. 7. Изменение спектров поглощения и флуоресценции соединения **2** при увеличении концентрации ионов Hg^{2+} в его метанольном растворе ($0, 10^{-6} - 10^{-5}$ М/л).

Константы равновесия реакций образования комплексов соединения **2** с ионами поливалентных металлов, представленные в таблице 3, были рассчитаны по данным флуориметрического титрования с использованием уравнения Штерна-Фольмера ($\frac{\varphi}{\varphi^0} = 1 + K[M^{2+}]$, [46]).

Достаточно высокие значения констант равновесия, характеризующие связывание ионов ртути и кадмия говорят в пользу перспективности соединения **2** для разработки на его основе композитных сенсорных материалов (на полимерной или неорганической основе) для контроля содержания обсуждаемых ионов-токсикантов в водной и водно-органической среде.

Таблица 3. Константы комплексообразования соединения **2** с ионами поливалентных металлов по данным флуориметрического титрования.

Соединение	Ион	lg K	Ион	lg K	Ион	lg K
	Zn ²⁺	2,56±0,02	Cd ²⁺	6,44±0,02	Hg ²⁺	5,87±0,03

Выводы

Синтезировано несколько потенциально хемосенсорных α-пиридиновых аналогов диарилоксазола, изучены их спектральные свойства и взаимодействие с солями тяжелых металлов-токсикантов.

Показано, что наиболее высокие выходы целевых продуктов могут быть получены в однореакторной конденсации исходной α-пиридинкарбоновой кислоты с замещенными ω-аминоацетофенонами в оксихлориде фосфора.

Обнаружена значительная сольватофлуорохромия исследуемого диметиламинозамещенного пиридилфенилоксазола **2** при сохранении достаточно высоких квантовых выходов в полярных протондонорных растворителях. Это свидетельствует о перспективе дальнейшего практического применения этого соединения в качестве флуоресцентного зонда.

Показано, что соединение **2** протонируется в две стадии - в интервале pH от 0 до 5, что позволяет его использовать в качестве флуоресцентного индикатора с чувствительностью к изменениям водородного показателя в широком интервале.

Достаточно высокая чувствительность диметиламинопроизводного **2** к высокотоксичным ионам кадмия и ртути в метанольном растворе открывает перспективу дальнейшей разработки на его основе флуоресцентных хемосенсорных материалов для определения тяжелых металлов.

Данная работа была выполнена с использованием вычислительных ресурсов объединенного вычислительного кластера НТК «Институт монокристаллов» и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

Литература / References

1. Hutchinson T.C., Meema K.M. Lead, Mercury, Arsenic and Cadmium in the Environment.- Wiley: New York, 1987.- P. 1-8.
2. Scoullos G.H., Vonkeman M.J., Thorton L., Makuch Z. Mercury, Cadmium, and Lead: Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation (Environment & Policy), vol. 31.- Kluwer Academic: Norwell, MA, 2001.
3. Coester C.J. Trends in environmental analysis // Anal. Chem.- 2005.- V. 77.- P. 3737-3754.
4. Richardson S.D., Temes T.A. Water analysis: emerging contaminants and current issues // Anal. Chem.- 2005.- V. 77.- P. 3807-3838.
5. Mercury Update Impact on Fish Advisories, EPA Fact Sheet EPA-823-F-01-011. EPA, Office of Water: Washington, DC, 2001.- P. 1-10.
6. Safavi A., Bagheri M. Design and characteristics of a mercury (II) optode based on immobilization of dithizone on a triacetylcellulose membrane // Sens. Actuators B.- 2004.- V. 99.- P. 608-612.

7. Shamsipur M., Hosseini M., Alizadeh K., Alizadeh N., Yari A., Caltagirone C., Lippolis V. Novel fluorimetric bulk optode membrane based on a dansylamidopropyl pendant arm derivative of 1-aza-4,10-dithia-7-oxacyclododecane ([12]aneNS2O) for selective subnanomolar detection of Hg(II) // *Anal. Chem. Acta.*- 2005.- V. 533.- P. 17-24.
8. Bennun L., Gomez G. Determination of mercury by total-reflection X-ray fluorescence using amalgamation with gold // *Spectrochim. Acta B.*- 1999.- V. 54.- P. 1291-1301.
9. Powell M.J., Quan E.S.K., Boomer D.W., Wiederin D.R. Inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization for mercury analysis of drinking water // *Anal. Chem.*- 1992.- V. 64.- P. 2253-2257.
10. Burrini C., Cagnini A. Determination of mercury in urine by ET-AAS using complexation with dithizone and extraction with cyclohexane // *Talanta.*- 1997.- V. 44.- P. 1219-1223.
11. Shafawi A., Ebdon L., Foulkes M., Stockwell P., Corns W. Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by atomic fluorescence spectrometry // *Analyst.*- 1999.- V. 124.- P. 185-189.
12. Yamini Y., Alizadeh N., Shamsipour M. Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of mercury(II) using octadecyl silica membrane disks modified by hexathia-18-crown-6-tetraone and cold vapour atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta.*- 1997.- V. 355.- P. 69-74.
13. Anthemidis A.N., Zachariadis G.A., Michos C.E., Stratis J.A. Time-based on-line preconcentration cold vapour generation procedure for ultra-trace mercury determination with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.*- 2004.- V. 379.- P. 764-769.
14. Meng W., Weiyue F., Junwen S., Weiyue F., Fang Z., Bing W., Motao Z., Bai L., Yuliang Z., Zhifang C. Development of a mild mercaptoethanol extraction method for determination of mercury species in biological samples by HPLC-ICP-MS // *Talanta.*- 2007.- V. 71.- P. 2034-2039.
15. Nolan E.M., Lippard S.J. Tools and tactics for the optical detection of mercury ion // *Chem. Rev.*- 2008.- V. 108.- P. 3443-3480.
16. Coskun A., Yilmaz M.D., Akkaya E.U. Bis(2-pyridyl)-substituted boratriazaindacene as an NIR-emitting chemosensor for Hg(II) // *Org. Lett.*- 2007.- V. 9.- P. 607-609.
17. Liu B., Tian H. A selective fluorescent ratiometric chemodosimeter for mercury ion // *Chem. Commun.*- 2005.- P. 3156-3158.
18. Zhu X.J., Fu S.T., Wong W.K., Guo H.P., Wong W.Y. A near-infrared-fluorescent chemodosimeter for mercuric ion based on an expanded porphyrin // *Angew. Chem. Int. Ed.*- 2006.- V. 45.- P. 3150-3154.
19. Zheng H., Qian Z.H., Xu L., Yuan F.F., Lan L.D., Xu J.G. Switching the recognition preference of rhodamine B spirolactam by replacing one atom: design of Rhodamine B thiohydrazide for recognition of Hg(II) in aqueous solution // *Org. Lett.*- 2006.- V. 8.- P. 859-861.
20. Chen P., He C. A general strategy to convert the MerR family proteins into highly sensitive and selective fluorescent biosensors for metal ions // *J. Am. Chem. Soc.*- 2004.- V. 126.- P. 728-729.
21. Ono A., Togashi H. Highly selective oligonucleotide-based sensor for Mercury(II) in aqueous solutions // *Angew. Chem. Int. Ed.*- 2004.- V. 43.- P. 4300-4302.
22. Wu J.S., Hwang I.C., Kim K.S., Kim J.S. Rhodamine-based Hg²⁺-selective chemodosimeter in aqueous solution: fluorescent OFF-ON // *Org. Lett.*- 2007.- V. 9.- P. 907-910.
23. Wang J., Qian X., Cui J. Detecting Hg²⁺ ions with an ICT fluorescent sensor molecule: remarkable emission spectra shift and unique selectivity // *J. Org. Chem.*- 2006.- V. 71.- P. 4308-4311.
24. Nolan E.M., Lippard S.J. MS4, a seminaphthofluorescein-based chemosensor for the ratiometric detection of Hg(II) // *J. Mater. Chem.*- 2005.- V. 15.- P. 2778-2783.
25. Nolan E.M., Lippard S.J. Turn-On and ratiometric mercury sensing in water with a red-emitting probe // *J. Am. Chem. Soc.*- 2007.- V. 129.- P. 5910-5918.
26. Guo W., Yuan J., Wang E. Oligonucleotide-stabilized Ag nanoclusters as novel fluorescence probes for the highly selective and sensitive detection of the Hg²⁺ ion // *Chem. Commun.*- 2009.- P. 3395-3397.
27. Wang Z., Lee J.H., Lu Y. Highly sensitive "turn-on" fluorescent sensor for Hg²⁺ in aqueous solution based on structure-switching DNA // *Chem. Commun.*- 2008.- P. 6005-6007.

28. Yang R., Jin J., Long L., Wang L., Wang H., Tan W. Reversible molecular switching of molecular beacon: controlling DNA hybridization kinetics and thermodynamics using mercury(II) ions // Chem. Commun.- 2009.- P. 322–324.
29. Tian M., Ihmels H. Selective ratiometric detection of mercury(II) ions in water with an acridinium-based fluorescent probe // Chem. Commun.- 2009.- P. 3175–3177.
30. Li H., Li Y., Dang Y., Ma L., Wu Y., Hou G., Wu L. An easily prepared hypersensitive water-soluble fluorescent probe for mercury(II) ions // Chem. Commun.- 2009.- P. 4453–4455.
31. Jana A., Kim J.S., Jung H.S., Bharadwaj P.K. A cryptand based chemodosimetric probe for naked-eye detection of mercury(II) ion in aqueous medium and its application in live cell imaging // Chem. Commun.- 2009.- P. 4417–4419.
32. Joshi B.P., Lohani C.R., Lee K.H. A highly sensitive and selective detection of Hg(II) in 100% aqueous solution with fluorescent labeled dimerized Cys residues // Org. Bio. Chem.- 2010.- V. 8.- P. 3220-3226.
33. Yoon S., Miller E.W., He Q., Do P.H., Chang C. A bright and specific fluorescent sensor for mercury in water, cells, and tissue // Angew. Chem. Int. Ed.- 2007.- V. 46.- P. 6658-6661.
34. Ma L.J., Li Y., Li L., Sun J., Tian C., Wu Y. A protein-supported fluorescent reagent for the highly-sensitive and selective detection of mercury ions in aqueous solution and live cells // Chem. Commun.- 2008.- P. 6345–6347.
35. Yang M.H., Lohani C.R., Cho H., Lee K.H. A methionine-based turn-on chemical sensor for selectively monitoring Hg²⁺ ions in 100% aqueous solution // Org. Biomol. Chem.- 2011.- V. 9.- P. 2350-2356.
36. Nolan E.M., Lippard S.J.A. Turn-on fluorescent sensor for the selective detection of mercuric ion in aqueous media // J. Am. Chem. Soc.- 2003.- V. 125.- P. 14270-14271.
37. Melhuish W.H. Absolute spectrofluorometry // J. Res. Nat. Bur. Stand. USA.- 1972.- V. 76A.- P. 547-560
38. Albert A., Serjeant E.P. The determination of ionization constants: a laboratory manual.- Chapman and Hall: London.- 1971.
39. Krasovitskii B.M., Bolotin B.M. Organic Luminescent Materials.- VCH: New York.- 1988.
40. Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators // Chem. Rev.- 1994.- V. 94.- P. 2319-2358.
41. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Siemiarczuk A., Cowley D.J., Baumann W. Twisted intramolecular charge transfer states (TICT). A new class of excited states with a full charge separation // // Nouv. J. Chim.-1979.- V. 3.- P. 443-454.
42. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Rettig W. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer states and structures // Chem. Rev.- 2003.- V. 103.- P. 3899-4031.
43. Iliashenko R.Yu., Zozulia O.S., Doroshenko A.O. High Stokes shift long-wavelength energy gap regulated fluorescence in the series of nitro/dimethylamino-substituted ortho-analogs of POPOP // Cent. Eur. J. Chem.- 2011.- V.9.- P.962-971.
44. Luzanov A.V. The structure of the electronic excitation of molecules in quantum-chemical models // Russ. Chem. Rev.- 1980.- V. 49.- P. 1033-1048.
45. Luzanov A.V., Zhikol O.A. Electron invariants and excited state structural analysis for electronic transitions within CIS, RPA, and TDDFT models // Int. J. Quant. Chem.- 2010.- V. 110.- P. 902-924.
46. Parker C. Photoluminescence in solutions.- Elsevier: Amsterdam-London-New York, 1968.

Поступила в редакцію 14 июля 2012 г.

И. Ю. Севрюков, О. А. Коваленко, Р. Ю. Ильяшенко, О. О. Бородин, А. О. Дорошенко. *α*-Піридинові аналоги 2,5-диарилоксазолу як хемосенсорні сполуки, чутливі до іонів важких металів.

Синтезовано декілька оксазольних похідних на основі *α*-піридикарбонової кислоти, досліджені їх спектрально-флуоресцентні властивості, протолітичні взаємодії та комплексоутворення з іонами важких металів - кадмію та ртуті. Показана перспективність сполук цього класу для подальшої розробки на їх основі флуоресцентних хемосенсорів з чутливістю до іонів полівалентних металів-токсикантів.

Ключові слова: 2-(5-феніл-1,3-оксазол-2-іл)-піридин, 2-[5-(4'-N,N-диметиламінофеніл)-1,3-оксазол-2-іл]піридин, флуоресцентні зонди, хемосенсорні сполуки, комплексоутворення.

I. Yu. Sevriukov, E. A. Kovalenko, R. Yu. Iliyashenko, O. O. Borodin, A. O. Doroshenko. α -Pyridinic analogs of 2,5-diaryloxazole as chemosensing compounds sensitive to heavy metals ions.

Several oxazolic derivatives on the base of α -pyridinecarboxylic acid was synthesized, their spectral-fluorescent properties, protolytic equilibria and complexation with heavy metal ions were investigated. The prospects of this class of compounds for further development on their background fluorescent chemosensors for toxic polyvalent metals ions were revealed.

Key words: 2-(5-phenyl-1,3-oxazol-2-yl)-pyridine, 2-[5-(4'-N,N-dimethylaminophenyl)-1,3-oxazol-2-yl]pyridine, fluorescent probes, chemosensor compounds, complex formation.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 547.853.5:(542.913+543.42)

СИНТЕЗ И 1,3-ДИМЕТИЛИРОВАНИЕ 4-ФЕНИЛ-5-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИН-2(1H)-ОНА**М. А. Колосов, М. Д. К. Ал-Огаили, В. Д. Орлов**

Показано, что 4-фенил-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он может быть получен с хорошим выходом (55%) путем кипячения этил 3,3-диэтоксипропаноата, мочевины и бензальдегида в уксусной кислоте. 1,3-Диметилирование полученного соединения можно проводить в одну стадию, используя систему ДМФА–NaN и избыток метилйодида. Кроме того, оптимизированы условия синтеза этил 3,3-диэтоксипропаноата, исходя из бромуксусного и ортомуравьиного эфиров по модифицированной реакции Реформатского.

Ключевые слова: 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он, алкилирование, реакция Реформатского, реакция Биджинелли.

1-Моно- и 1,3-диалкилпроизводные 4-фенил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она достаточно часто применяются для различных медико-биологических и чисто химических исследований [1–6], а 6-незамещенные производные зачастую являются самостоятельными объектами изучения [5–7]. С целью проведения дальнейшей модификации мы решили синтезировать 4-фенил-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он, который можно считать родоначальником ряда классических соединений Биджинелли, и изучить его 1,3-диалкилирование.

Синтез 1,3-диалкилпроизводных 4-арил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов чаще всего проводится, исходя из 1-моноалкилированных продуктов путем их алкилирования по положению 3 в среде ДМФА–NaN [1, 6]. Этот путь неудобен, поскольку, если речь не идет о доступных 1-метилзамещенных производных на основе N-метилмочевины, он обязательно будет включать стадию 1-алкилирования исходного 1,3-незамещенного 4-арил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она [7]. Таким образом, для получения 1,3-диалкилпроизводных потребуется 2 реакции алкилирования.

Целью настоящей работы стала разработка одnoreакторного процесса 1,3-диметилирования 4-фенил-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она.

Исходные вещества получали, как показано на схеме 1.

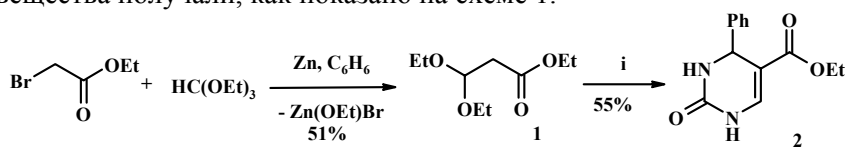


Схема 1

Интересно, что, хотя этил 3,3-диэтоксипропаноат **1** является коммерчески доступным реагентом, ссылок на его синтез известно достаточно мало [8, 9]. Предложенные методы достаточно неудобны или позволяют получить соединение **1** с достаточно низким выходом, а синтез этого соединения из этилпропиоата [10] предполагает, как минимум, наличие последнего реагента, который является достаточно дорогостоящим. Мы разработали методику получения этил 3,3-диэтоксипропаноата, опираясь на вариант [11], где реакция проводится без растворителя, и общие рекомендации по проведению реакции Реформатского [12]. Мы нашли, что оптимальным вариантом получения 3,3-диэтоксипропаноата **1** является проведение реакции в бензоле (см. экспериментальную часть). Весьма существенно то, что в этом случае можно обойтись без обработки реакционной массы кислотой, которая обычно применяется для удаления соединений цинка [12]. Подобная обработка в случае соединения **1** ведет к полной потере продукта реакции. Напротив, проведение реакции без кислотной обработки приводит к получению соединения **1** с выходом 55%. Это, очевидно, связано с тем, что вторым продуктом реакции является этоксибромид цинка Zn(OEt)Br. Данное вещество плохо растворимо в гексане, поэтому после разбавления реакционной массы гексаном оно выпадает в осадок и может быть

легко отделено от раствора соединения **1**. Соединение **1** хорошо растворяется в гексане и после удаления $Zn(OEt)Br$ хорошо очищается перегонкой в вакууме.

По данным газовой хроматографии продукт реакции состоит на 90 % из **1** и на 10 % – из этил 3-этоксиакрилата, который в последующих превращениях является синтетическим эквивалентом соединения **1**.

Известно, что соединения типа **2** могут быть также получены при использовании этилпропиоата в качестве синтетического эквивалента этил 3,3-диэтилпропаноата [7], но мы решили избежать использования этого соединения из-за возможности протекания побочных процессов, обусловленных наличием тройной связи.

Соединение **2** получали согласно общей схеме, приведенной в литературе [6], однако приведенные в публикации катализаторы не использовали, поскольку даже простое кипячение в уксусной кислоте в течение 8 часов приводит к получению соединения **2** с выходом 55 %. Соединение **2**, согласно спектрам ЯМР 1H и масс, индивидуально и не требует дополнительной очистки.

Метилирование соединения **2** проводили в ДМФА в присутствии $NaNH$ и избытка метилйодида. Сначала соединение **2** подвергали действию $NaNH$, а после образования соли, окрашенной в интенсивный желтый цвет, действовали арилирующим агентом. Далее процедуру добавления $NaNH$ и избытка метилйодида повторяли для исчерпывающего алкилирования. Метилирование заканчивается полным обесцвечиванием реакционной смеси, при этом йодид натрия выпадает в осадок (схема 2):

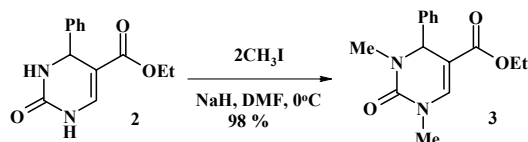


Схема 2

Как видно из схемы 2, выход соединения **3** практически количественный. Его индивидуальность подтверждается спектральными данными (ЯМР- 1H и масс-спектрами), поэтому дальнейшая очистка соединения **3** не проводилась.

Таким образом, мы показали, что возможно проведение одnoreакторного 1,3-диалкилирования производных 4-фенил-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1*H*)-она. Кроме того, было оптимизировано получение этил 3,3-диэтоксипропаноата – ценного полупродукта в синтезе различных производных пиримидина.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H были измерены на приборе Varian Mercury VX-200 (200 МГц) в растворах $DMCO-d_6$. Для соединения **1** проведен газовой-хроматографический анализ (Varian 1200L (ЭУ, 70ЭВ), колонка Optima-5-MS-0.25 μm 30 \times 0.25мм, фаза – 5% дифенилполисилоксан, 95% диметилполисилоксан, градиент испарения 40–300°C), масс-спектры соединений **2** и **3** измерены методом прямого ввода пробы (DEP) с использованием того же прибора. Температуры плавления определяли на аппарате Кофлера. ДМФА абсолютизировали и хранили над свежепрокаленными цеолитами. Бензол абсолютизировали и хранили над натрием. Использовался гидрид натрия в виде 60%-ной суспензии в минеральном масле (Merck). Использовали коммерчески доступные мочевины, ортомуравьиный эфир и бензальдегид. Бромуксусный эфир получали согласно [13].

Этил 3,3-диэтоксипропаноат (1). Цинк (28 г, 0.43 моль) активируют, для чего перемешивают его на магнитной мешалке в течение 1 мин. с 5%-ной HCl , промывают водой до нейтральной реакции, а затем метанолом (3 порции по 20 мл), после чего сушат при 100°C в вакууме в течение 30 мин. После этого колбу наполняют аргоном и весь синтез проводят в атмосфере этого газа. К охлажденному до комнатной температуры цинку при перемешивании одновременно добавляют примерно пятую часть раствора, содержащую бромуксусный эфир (60 г, 0.36 моль), ортомуравьиный эфир (35.6 г, 0.24 моль) и бензол (60 мл). Смесь окрашивается в желтоватый цвет, мутнеет, нагревается и закипает. Остальное количество раствора прикапывают с такой скоростью, чтобы бензол спокойно кипел. Обычно это занимает 10-20 мин. Смесь

кипятят на водяной бане 1 ч, охлаждают, добавляют 600 мл гексана, после чего на стенках колбы выпадает маслянистый осадок. Желтоватый раствор декантируют с жидкого осадка, упаривают растворитель, а остаток фракционируют под вакуумом (35 мм рт. ст.), используя дефлегматор длиной 7 см. Собирают фракцию, кипящую при 100–116°C. Выход 23.2 г (51 %). Спектр ^1H ЯМР, δ , м. д., (J , Гц): 4.81 (1H, т, CH, $J = 6.0$), 4.05 (2H, к, COCH₂, $J = 7.2$), 3.35–3.65 (4H, м, CHOCN₂, $J = 7.2$), 2.56 (2H, д, CH₂, $J = 6.0$ Гц), 1.15 (3H, т, COOCH₂CH₃, $J = 7.2$), 1.06 (6H, т, CHOCN₂CH₃, $J = 7.2$). MS, m/z (отн. интенсивность, %): 190 (M^+ , 5), 161 (50), 145 (100), 117 (90), 103 (50).

4-Фенил-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он (2). Раствор этил 3,3-диэтоксипропаноата **1** (5.02 г, 26.4 ммоль), мочевины (1.44 г, 24 ммоль) и бензальдегида (2.54 г, 24 ммоль) в 20 мл уксусной кислоты кипятят с обратным холодильником 8 ч. Растворитель отгоняют под пониженным давлением, остаток кипятят с 8–10 мл этанола 10 минут. Смесь оставляют кристаллизоваться на 12–18 ч. Осадок фильтруют, промывают этанолом. Получают 3.25 г (55 %) соединения **2**. Т. пл. 183°C. Спектр ^1H ЯМР, δ , м. д., (J , Гц): 9.20 (1H, д, N(1)H, $J = 2.0$), 7.70 (1H, уш. с, N(3)H), 7.32–7.39 (2H, м, ArH), 7.22–7.31 (4H, м, ArH + C(6)H), 5.13 (1H, д, C(4)H, $J = 0.8$), 4.02 (2H, д, CH₂, $J = 7.2$), 1.13 (3H, т, CH₃, $J = 7.2$). MS, m/z (отн. интенсивность, %): 246 (M^+ , 10), 217 (40), 201 (30), 173 (65), 169 (100).

1,3-Диметил-4-фенил-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он (3). Синтез ведут в атмосфере аргона. К раствору соединения **2** (6.6 г, 27 ммоль) в 75 мл ДМФА при 0°C добавляют NaN (60%-ная суспензия в минеральном масле, 1.2 г, 30 ммоль). Наблюдается окрашивание смеси в желтый цвет, выделяется водород. Смесь перемешивают 1 час, после чего к ней по каплям добавляют MeI (4.6 г, 32 ммоль) и перемешивание продолжают в течение 1 час. Процедуру прибавления реагентов повторяют: NaN – 1.4 г (35 ммоль), MeI – 6.9 г (49 ммоль). После добавления последней порции MeI смесь становится бесцветной; ее перемешивают 1 ч., выливают в воду, нейтрализуют и экстрагируют EtOAc (3 порции по 100 мл). Экстракт сушат над Na₂SO₄, фильтруют, растворитель удаляют под пониженным давлением. Получают 7.2 г (98 %) соединения **3**. Спектр ^1H ЯМР, δ , м. д., (J , Гц): 7.52 (1H, с, C(6)H), 7.25–7.4 (5H, м, Ph), 5.21 (1H, с, C(4)H), 3.95–4.08 (2H, м, CH₂), 3.18 (3H, с, NCH₃), 2.71 (3H, с, NCH₃), 1.36 (3H, т, CH₂CH₃, $J = 7.2$). MS, m/z (отн. интенсивность, %): 274 (M^+ , 10), 246 (10), 197 (100).

Литература

1. B.Schnell, W.Krenn, K.Faber, C.O.Kappe // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 2000. – P. 4382–4389.
2. Е.Л.Ханина, М.Б.Андабурская, Г.Я.Дубур, Р.М.Золотоябко // Изв. АН Латв. ССР. – 1978. – № 2. – С. 197–200.
3. С.О.Кappe, G.Uray, P.Roschger, W.Lindner, C.Kratky, W.Keller // Tetrahedron – 1992. – 48. – P. 5473–5480.
4. B.Desai, D.Dallinger, C.O.Kappe // Tetrahedron – 2006. – 62. – P. 4651–4664.
5. Е.Л.Ханина, Д.Х.Муцениеце, Г.Я.Дубур // Хим. гетероцикл. соед. – 1984. – № 4. – С. 529–531.
6. J.C.Barrow, P.G.Nanternet, H.G.Selnick, K.D.Glass, K.E.Rittle, K.F.Gilbert, T.G.Steele, C.F.Homnick, R.M.Freidinger, R.W.Ransom, P.Kling, D.Reiss, T.P.Broten, T.W.Schorn, R.S.L.Chang, S.S.O'Malley, T.V.Olah, J.D.Ellis, A.Barrish, K.Kassahun, P.Leppert, D.Nagarathnam, C.Forray // J. Med. Chem. – 2000. – 43. – P. 2703–2718.
7. Э.Э.Лиепиньш, Е.Л.Ханина, Г.Я.Дубур // Хим. гетероцикл. соед. – 1981. – № 4. – С. 524–525.
8. K.H.Bouhadir, J.-L. Zhou, P.B.Shevlin // Synthetic Commun. – 2005. – 35. – P. 1003–1010.
9. F.Barbot, P.Migniac // Bull. Soc. Chim. France. – 1983. – 1–2, Pt. 2. – P. 41–45.
10. S.H.Bertz, G.Dabbagh, P.Cotte // J. Org. Chem. – 1982. – 47, № 11. – P. 2216–2217.
11. Меченые биологически активные вещества. Выпуск 1. Под ред. Е.И.Панасенковой // М., Госатомиздат. – 1962. – С. 78.
12. Методы элементоорганической химии. Цинк, кадмий. Под общ. ред. А.Н.Несмеянова и К.А.Кочешкова // М., «Наука». – 1964. – 235 с.
13. Синтезы органических препаратов. Сборник 3. Пер. с англ. // М., ИЛ. – 1952. – С. 504.

References

1. B.Schnell, W.Krenn, K.Faber, C.O.Kappe // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 2000. – P. 4382–4389.
2. Khanina E.L., Andaburskaya M.B., Dubur G.Ya., Zolotoyabko R.M. // Izv. AN Latv. SSR. – 1978. – № 2. – S. 197-200.
3. C.O.Kappe, G.Uray, P.Roschger, W.Lindner, C.Kratky, W.Keller // Tetrahedron – 1992. – 48. – P. 5473–5480.
4. B.Desai, D.Dallinger, C.O.Kappe // Tetrahedron – 2006. – 62. – P. 4651–4664.
5. Khanina E.L., D.Kh.Mutsenietse, G.Ya.Dubur // Chem. Heterocyclic Comp. – 1984. – № 4. – P. 431–433.
6. J.C.Barrow, P.G.Nanternet, H.G.Selnick, K.D.Glass, K.E.Rittle, K.F.Gilbert, T.G.Steele, C.F.Homnick, R.M.Freidinger, R.W.Ransom, P.Kling, D.Reiss, T.P.Broten, T.W.Schorn, R.S.L.Chang, S.S.O'Malley, T.V.Olah, J.D.Ellis, A.Barrish, K.Kassahun, P.Leppert, D.Nagarathnam, C.Forray // J. Med. Chem. – 2000. – 43. – P. 2703–2718.
7. E.E.Liepin'sh, E.L.Khanina, G.Ya.Dubur // Chem. Heterocyclic Comp. – 1981. – № 4. – P. 381–382.
8. K.H.Bouhadir, J.-L. Zhou, P.B.Shevlin // Synthetic Commun. – 2005. – 35. – P. 1003-1010.
9. F.Barbot, P.Migniac // Bull. Soc. Chim. France. – 1983. – 1-2, Pt. 2. – P. 41-45.
10. S.H.Bertz, G.Dabbagh, P.Cotte // J. Org. Chem. – 1982. – 47, № 11. – P. 2216-2217.
11. Mechenyye biologicheskii aktivnyye veshstva. Part 1. Red. E.I.Panasenkova // Moscow, Gosatomizdat. – 1962. – P. 78.
12. Metody elementorganicheskoy khimii. Tsink, kadmiy. Gen. ed. A.N.Nesmeyanov and K.A.Kochshkov // Moscow, «Nauka». – 1964. – 235 pp.
13. Organic Syntheses. An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals. Volume 23 // N.Y., Wiley. – 1943. – P. 38.

Поступила в редакцию 18 июля 2012 г.

М. О. Колосов, М. Д. К. Ал-Огаілі, В. Д. Орлов. Синтез та 1,3-диметилування 5-етоксикарбоніл-4-феніл-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону.

1,3-Диметилування 5-етоксикарбоніл-4-феніл-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону можна проводити в одну стадію, використовуючи систему ДМФА-NaH та надлишок метилйодиду. Показано, що 5-етоксикарбоніл-4-феніл-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-он може бути отриманий з гарним виходом (55%) шляхом кип'ятіння етил 3,3-диетоксипропаноату, сечовини та бензальдегіду в оцтовій кислоті. Оптимізовані умови синтезу етил 3,3-диетоксипропаноату, виходячи з бромцтового та ортомурашиного ефірів за модифікованою реакцією Реформатського.

Ключові слова: 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-он, алкілування, реакція Реформатського, реакція Біджинеллі.

M. A. Kolosov, M. J. K. Al-Ogaili, V. D. Orlov. Synthesis and 1,3-dimethylation of 5-ethoxycarbonyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one.

1,3-Dimethylation of 5-ethoxycarbonyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one can be carried out in one stage, using the system DMF-NaH and the excess of MeI. It is shown, that 5-ethoxycarbonyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one can be obtained with a good yield (55%) by reflux of ethyl 3,3-diethoxypropanoate, urea and benzaldehyde in acetic acid. The conditions of the protocol for the synthesis of ethyl 3,3-diethoxypropanoate starting from bromoacetic ester and ortho-formic ester by modified Reformatsky reaction have been optimized.

Key words: 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one, alkylation, Reformatsky reaction, Biginelli reaction.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 547.787.2 + 535.33/34

2-ФЕНИЛ[9,10]ФЕНАНТРОКСАЗОЛ И 2-(2'-ОН-ФЕНИЛ)-5-ФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ В МЕМБРАНАХ ТРОМБОЦИТОВ ПРИ АТЕРОСКЛЕРОЗЕ

Е. А. Посохов

Произведён поиск флуоресцентных зондов для детекции патологических изменений в мембранах тромбоцитов при атеросклерозе. Установлено, что флуоресцентные зонды, применяющиеся для детекции изменения содержания холестерина в липопротеинах (1,4-ANS, DPH, DMHL), не позволяют выявить патологических изменений в мембранах тромбоцитов при атеросклерозе. Показано, что флуоресцентные характеристики 2-фенил[9,10]фенантроксазола и 2-(2'-ОН-фенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола являются чувствительными к изменениям в мембранах тромбоцитов при атеросклерозе.

Ключевые слова: флуоресцентные зонды, биомембраны, атеросклероз, тромбоцит.

Атеросклероз - хроническое заболевание артерий эластического и мышечно-эластического типа, возникающее вследствие нарушения липидного обмена и сопровождающееся отложением холестерина и некоторых фракций липопротеидов в интиме сосудов. Отложения формируются в виде атероматозных бляшек. Последующее разрастание в них соединительной ткани (склероз) и кальциноз стенки сосуда приводят к деформации и сужению просвета вплоть до облитерации (закупорки) [1].

Визуализация патологических изменений в течение атеросклероза является одной из важных целей для улучшения диагностики этого заболевания [2-9].

Одним из способов визуализации патологических изменений, вызванных атеросклерозом, является применение флуоресцентных методов [10-12]. Флуоресцентные методы используются для диагностики атеросклероза, тромбоза и других заболеваний сосудов [10-12]. Для выявления атеросклероза при помощи флуоресценции чаще всего исследуют атеросклеротические бляшки, макрофаги, протеазы, липопротеины [13].

Поиск новых биологических объектов для спектроскопической визуализации патологических изменений в течение атеросклероза является важным для дальнейшего изучения и для улучшения диагностики этого заболевания [13].

В данной работе в качестве биологического объекта для спектроскопической визуализации патологических изменений, вызванных атеросклерозом, использовались мембраны тромбоцитов. Как известно, тромбоциты принимают участие в процессе отвердевания артерий (атеросклероз) [14]. Тромбоциты транспортируют свободный холестерол к моноцитам, которые играют ведущую роль в образовании пенистой клетки (т.е. когда моноциты превращаются в макрофаги) [15] и, таким образом, участвуют в образовании атеросклеротических бляшек. Также известно, что соотношение холестерол/фосфолипиды в мембранах тромбоцитов возрастает у больных с сосудистыми нарушениями атеросклеротического генеза [16].

Поскольку в литературе отсутствует информация об использовании флуоресцентных зондов для детекции патологических изменений в тромбоцитах в течение развития атеросклероза, было решено произвести экспериментальный поиск таких флуоресцентных зондов.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка 2-фенил[9,10]фенантроксазола и 2-(2'-ОН-фенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола были описаны в [17,18]. 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (DPH) и 1-анилино-8-нафталинсульфоновая кислота (1,4-ANS) были приобретены в фирме Invitrogen (Carlsbad, CA). 4-диметиламинохалкон (DMHL) синтезирован и очищен как описано в [19].

Образцы тромбоцитов получали из крови 8 здоровых добровольцев (5 мужчин, 3 женщины) без сердечно-сосудистой патологии - группа I (т.е. контрольная группа) и от 16 пациентов (7 мужчин, 9 женщин) с симптомами церебрального атеросклероза - группа II. У больных церебральным атеросклерозом при исследовании холестерола и липопротеидов отмечались стабиль-

но повышенные показатели: уровень холестерина - выше 5,2 ммоль/л, уровень ЛПНП – более 4,0 ммоль/л. Возраст больных: 60-74 года. Возраст здоровых людей - 18-35 лет.

Тромбоциты получали из цитратной плазмы (1:9) центрифугированием при 1000 об/мин в течение 5 минут с последующей отмывкой физиологическим раствором и повторным центрифугированием в тех же условиях и диспергированием в 0,15 М фосфатном буфере (рН 7) до конечной концентрации взвеси тромбоцитов, имеющей поглощение на длине волны 405 нм, равное 0,25 единиц оптической плотности.

Вследствие низкой растворимости зондов в воде использовались 0,2 мМ растворы зондов в ацетонитриле. 10 мкл ацетонитрильного раствора флуоресцентного зонда добавляли к 2 мл суспензии тромбоцитов (т.е. конечная концентрация ацетонитрила $\leq 0,5$ об.%) до конечной концентрации зондов 10^{-6} моль/л, таким образом, молярное отношение липид/зонд составляло 1000:1. Измерение спектров флуоресценции производилось через 1 час после прибавления зондов к суспензиям тромбоцитов.

Флуоресцентные спектры регистрировались на спектрофлуориметре Hitachi F4010 (Япония) при комнатной температуре. Спектры флуоресценции зондов измеряли в области 340-600 нм при ширине щелей монохроматоров возбуждения и флуоресценции 5 и 5 нм соответственно, и длине волны возбуждения 330 нм. Флуоресцентные измерения проводились в 10 мм×10 мм кювете.

Обсуждение результатов

Как было установлено ранее, при атеросклерозе содержание холестерина в мембранах тромбоцитов возрастает [15,16]. Известно, что увеличение содержания холестерина в липидных мембранах приводит к изменениям в гидратации, полярности и вязкости мембран [20]. С увеличением содержания холестерина упорядоченность мембранных липидов возрастает (т.е. уменьшается мембранная текучесть). Такое возрастание упорядоченности затрудняет вращательные движения молекул фосфолипидов. Поэтому микровязкость, как мера фрикционного сопротивления к вращательным и поступательным движениям молекул, возрастает. Также холестерол способствует дегидратации липидного бислоя [21,22] и, вследствие возрастания микровязкости, замедляет динамику релаксации воды в липидном бислое. Уменьшение гидратации липидного бислоя и снижение скорости релаксации растворителя, в свою очередь, приводит к снижению полярности бислоя [23].

Принимая во внимание эффект увеличения содержания холестерина в липидных мембранах, для детекции патологических изменений в тромбоцитах при атеросклерозе были отобраны флуоресцентные зонды, чувствительные к изменениям гидратации, полярности и вязкости их окружения.

На первом этапе исследования были использованы флуоресцентные зонды, применяемые для мониторинга содержания холестерина в липопротеинах [11,12]: 1-анилино-4-нафталинсульфоновая кислота (1,4-ANS), 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (DPH) и 4-диметиламинохалкон (DMHL). Флуоресцентные характеристики 1,4-ANS зависят от физико-химических свойств его окружения: полярности, вязкости, способности к образованию водородных связей. Флуоресцентные характеристики DMHL чувствительны к изменениям гидратации и вязкости его окружения. Флуоресцентные характеристики DPH чувствительны к изменениям вязкости его окружения. 1,4-ANS и DMHL локализуются в полярной области липидной мембраны, DPH локализуется в гидрофобных областях липидной мембраны [11,12].

Однако, было установлено, что за 1 час инкубации с мембранами тромбоцитов DPH и DMHL практически не встраиваются в мембраны: возрастание интенсивности флуоресценции этих зондов после инкубации с тромбоцитами оказалось незначительным (Таблица 1). Такая низкая скорость встраивания DPH и DMHL в мембраны тромбоцитов не позволяет использовать эти зонды в медико-биологических исследованиях тромбоцитов. Следует отметить, что в литературе [11] имеются сведения и о других случаях низкой скорости встраивания в мембраны зонда DPH.

1,4-ANS успешно встраивается в мембраны тромбоцитов за 1 час инкубации, но этот зонд не показывает большого различия между тромбоцитами контрольной группы (группа I) и тромбоцитами пациентов с церебральным атеросклерозом (группа II) (Рисунок 1, Таблица 1): умень-

шение интенсивности флуоресценции в максимуме флуоресценции ($\lambda=440$ нм) для зонда 1,4-ANS, связанного с тромбоцитами пациентов, составляет менее 10% по сравнению с соответствующим значением интенсивности флуоресценции для контрольной группы.

Таблица 1. Флуоресцентные характеристики зондов 1,4-ANS, DPH и DMHL после 1 часа инкубации с мембранами тромбоцитов.

Образец	Интенсивность флуоресценции, отн.ед.		
	1,4-ANS	DPH	DMHL
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 440$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 440$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 585$ нм
Буфер	27.4	6.2	6.4
Группа I (контроль)	340.7	7.1	13.4
Группа II (церебральный атеросклероз)	312.8	15.3	10.2

Здесь $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$ – максимум в спектре флуоресценции. Относительная погрешность значений интенсивности флуоресценции составляет менее 10%.

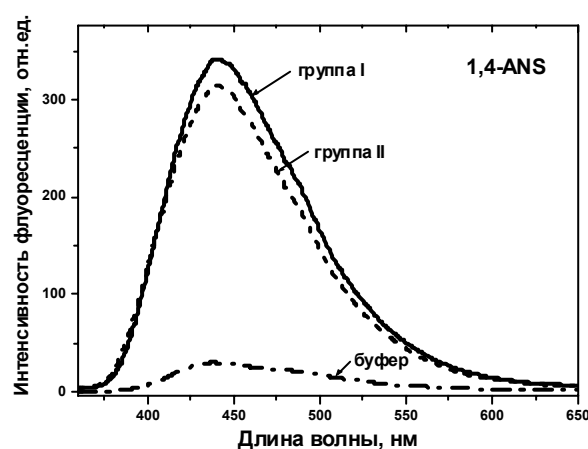


Рис. 1. Флуоресцентные спектры зонда 1,4-ANS, связанного с тромбоцитами контрольной группы (сплошная линия), с тромбоцитами больных церебральным атеросклерозом (пунктирная линия), и для зонда в фосфатном буфере, не содержащем тромбоцитов (линия «точка-тире»). 1,4-ANS связывается с мембранами тромбоцитов за 1 час инкубации, но уменьшение интенсивности флуоресценции в максимуме флуоресценции ($\lambda=440$ нм) для зонда, связанного с тромбоцитами больных церебральным атеросклерозом (группа II), составляет менее 10% по сравнению с соответствующим значением интенсивности флуоресценции для контрольной группы (группа I).

На следующем этапе поиска флуоресцентных зондов для детекции патологических изменений в мембранах тромбоцитов при атеросклерозе было решено использовать 2-Фенил[9,10]фенантроксазол (1) и 2-(2'-ОН-фенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол (2) (Схема 1), флуоресцентные характеристики которых чувствительны к присутствию холестерина в модельных липидных везикулах [24].

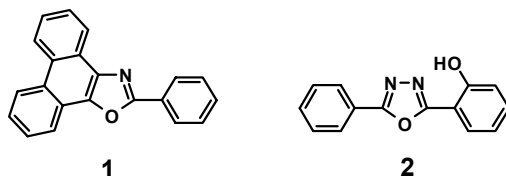


Схема 1. Структурные формулы 2-фенил[9,10]фенантроксазола (1) и 2-(2'-ОН-фенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (2).

Флуорофоров 1 и 2 позволяют осуществить одновременный мониторинг нескольких параметров окружающей их среды: форма спектра флуоресценции зонда 1 зависит от протонодонорной способности среды (Рисунок 2), а интенсивность флуоресценции 1 зависит от вязкости

среды; спектры флуоресценции зонда 2 чувствительны к способности к образованию водородных связей, полярности и вязкости окружения этого зонда [24-26].

Как видно из рисунка 2, в присутствии протонных растворителей относительные интенсивности полос флуоресценции зонда 1 заметно изменяются: в апротонных растворителях интенсивность полосы $\lambda=365$ нм заметно выше интенсивности полосы $\lambda=403$ нм, в протонных растворителях, напротив, интенсивность полосы $\lambda=365$ нм заметно ниже интенсивности полосы $\lambda=403$ нм. Максимум спектра флуоресценции зонда 1 в воде сдвигается в область длинных волн по сравнению с соответствующим параметром для зонда 1 в органических растворителях, колебательная структура спектра зонда 1 в воде является невыраженной, при этом интенсивность флуоресценции на длине волны $\lambda=365$ нм более чем в 2 раза ниже интенсивности флуоресценции на длине волны $\lambda=403$ нм. Таким образом, зонд 1 может использоваться для оценки гидратированности его микроокружения в липидном бислое.

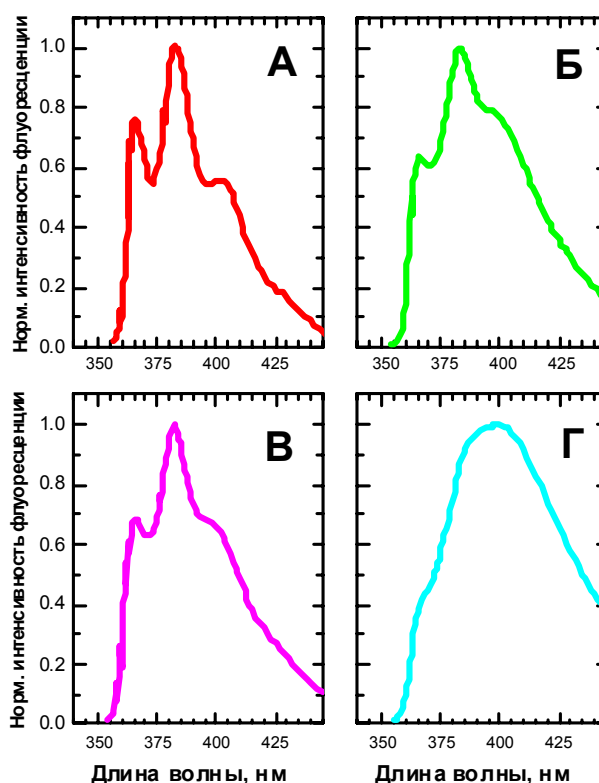


Рис. 2. Нормализованные спектры флуоресценции зонда 1 в различных растворителях: (А) в октане, (Б) в метаноле, (В) в ацетонитриле с добавкой воды (95 об.% ацетонитрила и 5 об. % воды), (Г) в смеси 20 об.% ацетонитрила и 80 об. % воды. Форма флуоресцентного спектра зонда 1 зависит от протондонорной способности среды: в присутствии протонных растворителей интенсивность полосы $\lambda= 365$ нм снижается, а интенсивность полосы $\lambda= 403$ нм возрастает.

В возбужденном состоянии для 2-(2'-ОН-фенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (**2**) характерно протекание реакции внутримолекулярного фотопереноса протона (ВМФПП): гидроксильная группа в орто-положении бокового бензольного кольца выступает в роли протондонора, а атом азота оксадиазольного цикла – в роли протонакцептора [24-26]. Результатом реакции ВМФПП является образование фототаутомерной формы (T^*), флуоресцирующей в существенно более длинноволновой области по сравнению с исходной формой, т.н. «нормальной» формой (N^*) [24-26] (Рисунок 3).

Положение максимумов флуоресценции нормальной формы (N^*) и фототаутомерной формы (T^*), а также соотношение интенсивностей флуоресценции нормальной и фототаутомерной

форм (I_{T^*}/I_{N^*}) - параметры, которые позволяют осуществлять мониторинг физико-химических свойств микросреды зонда **2** [18,26] (Рисунок 3).

Например, при увеличении полярности среды происходит коротковолновый сдвиг полос флуоресценции исходной формы и фототаутомера (Рисунок 3А, сравнение спектров зонда **2** в октане и в ацетонитриле), а при увеличении способности среды к образованию водородных связей происходит длинноволновый сдвиг полосы флуоресценции исходной формы и коротковолновый сдвиг полосы флуоресценции фототаутомера (Рисунок 3А, сравнение спектров зонда **2** в октане и в воде). Кроме того, при возрастании полярности среды и способности среды к образованию водородных связей наблюдается относительное увеличение интенсивности полосы флуоресценции нормальной формы по отношению к соответствующей интенсивности полосы флуоресценции фототаутомера (Рисунок 3А), т.е. уменьшается величина соотношения I_{T^*}/I_{N^*} .

Увеличение вязкости микроокружения зонда **2** приводит как к абсолютному увеличению интенсивности флуоресценции фототаутомера, так и к относительному увеличению интенсивности флуоресценции фототаутомера по отношению к соответствующей интенсивности исходной формы (Рисунок 3Б, сравнение спектров зонда **2** в октане и в полистирольной плёнке), т.е. увеличивается соотношение I_{T^*}/I_{N^*} .

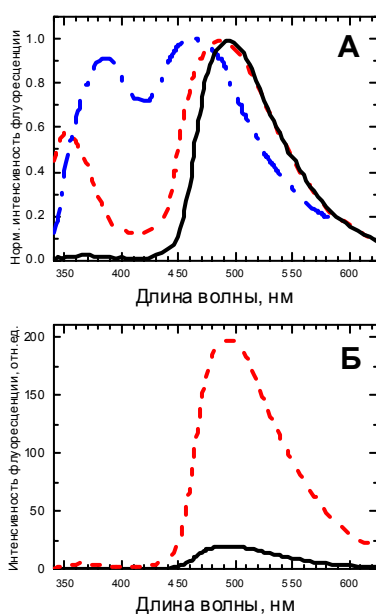


Рис. 3. Флуоресцентные спектры зонда **2**: (А) в различных растворителях – в октане (сплошная линия), в ацетонитриле (пунктирная линия), в воде (линия «точка-тире»); (Б) в октане (сплошная линия) и в полистирольной плёнке (штриховая линия). Положение полос флуоресценции и соотношение интенсивностей флуоресценции I_{T^*}/I_{N^*} зонда **2** зависит от полярности и протондонорной способности окружающей его среды. Интенсивность флуоресценции фототаутомера зонда **2** возрастает при возрастании вязкости окружающей среды.

Поскольку зонд **2** позволяет использовать соотношение интенсивностей флуоресценции фототаутомерной формы (I_{T^*}) и исходной формы (I_{N^*}) в качестве параметра для оценки физико-химических свойств микросреды [18,26], его можно отнести к ратиометрическим флуоресцентным зондам. Такие ратиометрические флуоресцентные зонды имеют несколько преимуществ по сравнению с традиционными флуорофорами: использование ратиометрических флуоресцентных зондов даёт возможность исключить как погрешности измерений, обусловленные девиацией концентрации флуоресцентной пробы (например, неравномерным содержанием флуоресцентной пробы в различных мембранах), так и погрешности измерений, обусловленные девиацией настроек флуоресцентной техники (девиации интенсивности источника возбуждающего излучения, изменения в фокусировке, изменения в чувствительности фотодетектора и т.д.) [27].

Ожидается, что зонд **1** локализуется в наиболее гидрофобных областях липидных мембран (в области метиленовых цепочек фосфолипидов и в центре липидного бислоя), а зонд **2** – в достаточно полярных областях липидных мембран (в области глицерольных остатков фосфолипидов и в области карбонильных групп фосфолипидов). Предположение о локализации зондов **1** и **2** в липидных мембранах сделано на основании их флуоресцентных свойств в липидном бислое [24], а также их структурного сходства с флуоресцентными зондами, мембранная локализация которых известна [11,12].

При связывании зонда **1** с мембранами тромбоцитов спектры его флуоресценции приобретают колебательную структуру, величина соотношения интенсивностей флуоресценции I_{365}/I_{403} увеличивается, интенсивность флуоресценции зонда **1** в максимуме флуоресценции ($\lambda=385$ нм) увеличивается и максимум флуоресценции сдвигается в область более коротких длин волн, по сравнению с соответствующими спектрами **1** в буфере, не содержащем мембран тромбоцитов (Рисунок 4А).

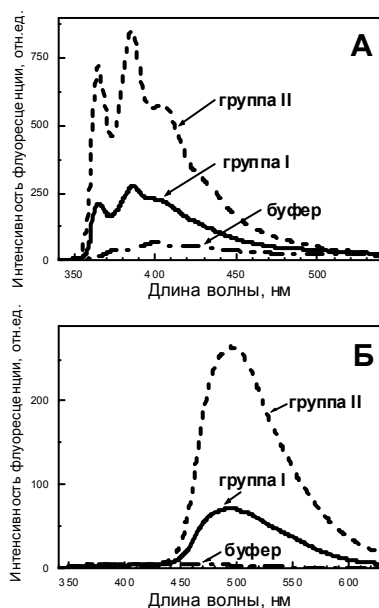


Рис. 4. Флуоресцентные спектры зондов **1** (А) и **2** (Б), связанных с тромбоцитами контрольной группы (сплошная линия), с тромбоцитами больных церебральным атеросклерозом (штриховая линия), и для зонда в фосфатном буфере, не содержащем тромбоцитов (линия «точка-тире»). Спектры зондов **1** и **2**, связанных с тромбоцитами больных церебральным атеросклерозом (группа II), заметно отличаются от соответствующих спектров этих зондов, связанных с тромбоцитами контрольной группы (группа I): в случае атеросклероза интенсивность флуоресценции зонда **1** в максимуме флуоресценции (383 нм) в 3,1 раза выше соответствующей интенсивности для контрольной группы, интенсивность флуоресценции фототауомера (450-630 нм) зонда **2** в случае атеросклероза в 3,7 раза выше соответствующей интенсивности для контрольной группы.

Коротковолновый сдвиг максимума полосы флуоресценции, появление колебательной структуры, увеличение соотношения интенсивностей флуоресценции I_{365}/I_{403} зонда **1** в присутствии мембран тромбоцитов указывает на уменьшение количества молекул воды в микроокружении зонда при его встраивании в липидную мембрану (т.е. при переходе молекул зонда **1** из водной среды в гидрофобную среду липидной мембраны).

Принимая во внимание высокий квантовый выход зонда **1** как в аполлярных апротонных растворителях (в октане $\phi \sim 0,52$), так и в полярных протонных средах (в смеси 80 об.% воды и 20 об.% ацетонитрила $\phi \sim 0,56$), наблюдаемое 4-8 кратное возрастание интенсивности флуоресценции **1** в присутствии мембран тромбоцитов, по сравнению с соответствующей интенсивностью этого зонда в буфере без мембран, (Рисунок 4А) не может быть объяснено только за счёт увеличения вязкости микросреды зонда в липидных мембранах. Другой возможной причиной обсуждаемого возрастания интенсивности флуоресценции **1** после инкубации с мембранами

тромбоцитов может быть увеличение числа молекул зонда, оставшихся в растворе в результате связывания с липидными мембранами и, соответственно, уменьшение числа молекул зонда, выпавших в осадок за 1 час инкубации с мембранами, по сравнению с числом молекул зонда **1**, выпавших в осадок за время инкубации в буфере, не содержащем мембраны тромбоцитов. Такое осаждение молекул зонда **1** за 1 час инкубации после добавления ацетонитрильного раствора зонда к буферу (см. экспериментальную часть) происходит вследствие низкой растворимости зонда **1** в воде (< 1 мкМ).

При связывании с мембранами тромбоцитов интенсивность флуоресценции исходной формы (т.е. «нормальной» формы, N^* , максимум флуоресценции ~ 390 нм) **2** уменьшается, а интенсивность флуоресценции фототаутомерной формы (T^* , максимум флуоресценции ~ 490 нм) **2** увеличивается по сравнению с соответствующими интенсивностями **2** в буфере без тромбоцитов (Рисунок 4).

Увеличение соотношения интенсивностей флуоресценции I_{T^*}/I_{N^*} для зонда **2** при связывании с мембранами тромбоцитов свидетельствует об уменьшении способности к образованию водородных связей, уменьшении полярности и росте вязкости окружения зонда при переходе зонда из буфера в липидную биомембрану (Рисунок 5).

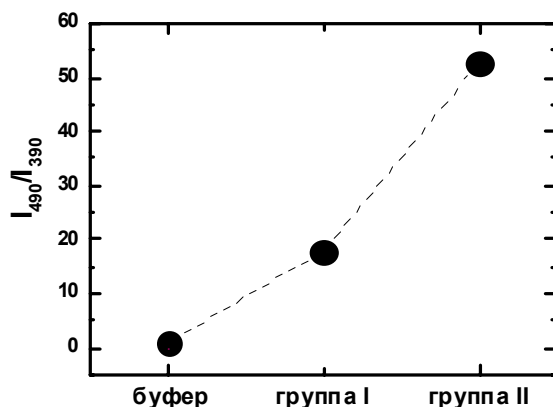


Рис. 5. Соотношения интенсивностей флуоресценции таутомерной и исходной форм I_{T^*}/I_{N^*} были вычислены для зонда **2**, связанного с тромбоцитами контрольной группы (группа I), с тромбоцитами больных церебральным атеросклерозом (группа II), и для зонда в фосфатном буфере, не содержащем тромбоцитов (буфер). Величины соотношения I_{T^*}/I_{N^*} , вычисленные для зонда **2**, связанного с тромбоцитами, значительно больше, чем соответствующая величина для зонда **2** в фосфатном буфере, не содержащем тромбоцитов. Величина соотношения I_{T^*}/I_{N^*} для зонда **2**, связанного с тромбоцитами больных церебральным атеросклерозом (группа II), в 2,9 раза выше, чем соответствующее значение для зонда **2**, связанного с тромбоцитами контрольной группы (группа I).

В отличие от DPH, DMHL и 1,4-ANS, зонды **1** и **2** показали значительную разницу между тромбоцитами контрольной группы (группа I) и тромбоцитами больных церебральным атеросклерозом (группа II), (Рисунок 4).

По сравнению со спектром флуоресценции зонда **1**, связанного с мембранами тромбоцитов контрольной группы (группа I), спектр флуоресценции зонда **1**, связанного с мембранами тромбоцитов пациентов с церебральным атеросклерозом (группа II), имеет более значительную интенсивность в максимуме флуоресценции ($\lambda=385$ нм) и более выраженную колебательную структуру.

Как следует из рисунка 4, для случая церебрального атеросклероза величина соотношения интенсивностей полос флуоресценции I_{365}/I_{403} зонда **1** составляет 1,23, что превышает соответствующую величину соотношения интенсивностей для контрольных мембран тромбоцитов, составляющую 0,98.

Отмеченное наличие более выраженной колебательной структуры и увеличение соотношения интенсивностей полос флуоресценции I_{365}/I_{403} свидетельствуют об уменьшении гидратации

(т.е. о росте гидрофобности) микроокружения зонда 1 в мембранах тромбоцита при церебральном атеросклерозе.

Возрастание интенсивности спектра флуоресценции в максимуме флуоресценции ($\lambda=385$ нм) свидетельствует как об увеличении числа молекул зонда, связавшихся с тромбоцитами больных за время инкубации, так и о возможном увеличении вязкости микроокружения зонда 1 в мембранах тромбоцитов при церебральном атеросклерозе.

Обсуждаемые увеличение числа молекул зонда, связавшихся с тромбоцитами пациентов (группа II) за время инкубации, и возможное увеличение вязкости при патологии хорошо согласуются с ростом гидрофобности микроокружения зонда 1 в мембранах тромбоцитов при церебральном атеросклерозе.

Рост гидрофобности и увеличение вязкости микроокружения зонда 1 могут быть объяснены увеличением содержания холестерина в гидрофобных углеводородных областях мембран тромбоцитов при церебральном атеросклерозе.

Спектр флуоресценции зонда 2, связанного с мембранами тромбоцитов пациентов с церебральным атеросклерозом (группа II), характеризуется значительным возрастанием интенсивности флуоресценции фототаутомерной формы (T^* , максимум флуоресценции ~ 490 нм) и возрастанием соотношения интенсивностей флуоресценции I_{T^*}/I_{N^*} (Рисунки 4,5) по сравнению с соответствующим спектром флуоресценции 2, связанного с мембранами тромбоцитов контрольной группы (группа I). Отмеченное возрастание интенсивности флуоресценции фототаутомерной формы и соотношения интенсивностей флуоресценции I_{T^*}/I_{N^*} свидетельствуют об увеличении вязкости, уменьшении способности к образованию водородных связей и уменьшении полярности микроокружения зонда 2 в мембранах тромбоцитов при церебральном атеросклерозе. Такое увеличение вязкости, уменьшение способности к образованию водородных связей и уменьшение полярности микроокружения зонда 2 указывает на дегидратацию области локализации этого зонда. Обсуждаемая дегидратация, в свою очередь, может быть объяснена увеличением содержания холестерина в области глицерольных остатков и карбонильных групп фосфолипидов мембран тромбоцитов при церебральном атеросклерозе.

Таким образом, зонды 1 и 2 показали чувствительность к изменениям в мембранах тромбоцитов при церебральном атеросклерозе.

Благодарность

Автор выражает благодарность проф. Дорошенко А.О. за предоставленные для исследования 2-фенил[9,10]фенантроксазол и 2-(2'-ОН-фенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол, д.м.н. Реминяк И.В. (Институт неврологии, психиатрии и наркологии) за предоставленные для исследования образцы тромбоцитов, а также с.н.с. лаборатории нейрофизиологии и иммунологии Института неврологии, психиатрии и наркологии, к.б.н. Бевзюк Д.А. – за ценные комментарии.

Литература / References

1. Goldman L, Ausiello D, eds. Cecil Medicine, 23rd edn. Philadelphia: WB Saunders; 2007.
2. Fayad ZA Cardiovascular molecular imaging. *Arterioscler Thromb Vasc Biol* 2009;29:981-2.
3. Choudhury RP, Fisher EA. Molecular imaging in atherosclerosis, thrombosis, and vascular inflammation. *Arterioscler Thromb Vasc Biol* 2009;29:983-91.
4. Saraste A, Nekolla SG, Schwaiger M. Cardiovascular molecular imaging: an overview. *Cardiovasc Res* 2009;83:643-52.
5. Desai MY, Schoenhagen P. Emergence of targeted molecular imaging in atherosclerotic cardiovascular disease. *Expert Rev Cardiovasc Ther* 2009;7: 197-203.
6. Sanz J, Fayad ZA. Imaging of atherosclerotic cardiovascular disease. *Nature* 2008;451:953-7.
7. Cormode DP, Skajaa T, Fayad ZA, Mulder WJM. Nanotechnology in medical imaging: probe design and applications. *Arterioscler Thromb Vasc Biol* 2009;29:992-1000.
8. Rudd JHF, Hyafil F, Fayad ZA. Inflammation imaging in atherosclerosis. *Arterioscler Thromb Vasc Biol* 2009;29:1009-16.
9. Laufer EM, Winkens MHM., Narula J, Hofstra L. Imaging of cell death in atherosclerosis. *ArteriosclerThromb Vasc Biol* 2009;29:1031-38.

10. Jaffer FA, Libby P, Weissleder R. Optical and multimodality molecular imaging: insights into atherosclerosis. *Arterioscler Thromb Vasc Biol* 2009;29:1017-24.
11. Vladimirov YA, Dobretsov GE. Fluorescence probe in study of biological membranes. Moscow: Nauka, 1980.
12. Dobretsov GE. Fluorescence probes in cell, membrane and lipoprotein investigations. Moscow: Nauka, 1989.
13. Libby P, DiCarli M, Weissleder R. The vascular biology of atherosclerosis and imaging targets. *J Nucl Med* 2010;51:33S-7S.
14. Bakic M. Pathogenetic aspects of atherosclerosis. *Acta Medica Medianae* 2007;46:25-9.
15. Christoph Wanner C. Lipids and atherosclerosis. In: Horl WH, ed. () Replacement of renal function by dialysis. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers 2004: 791-805.
16. Reminyak IV, Boyko TP. Change of lipid structure of thrombocyte membranes in patients with vascular pathology of hypertensive and atherosclerotic genesis. *Ukr Visn Psychoneurol* 1999;7:14-6. (in Russian).
17. Doroshenko AO, Posokhov EA, Shershukov VM, Mitina VG, Ponomarev OA. Spectral and luminescence properties of derivatives of 2-aryl[9,10]phenanthroazole. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 1995;31:492-9.
18. Doroshenko AO, Posokhov EA, Verezubova AA, Ptyagina LM. Excited State Intramolecular Proton Transfer Reaction and Luminescent Properties of the Ortho-Hydroxy Derivatives of 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazole. *J Phys Org Chem* 2000;13:253-65.
19. Rojas J, Domínguez JN, Charris JE, Lobo G, Payá M, Ferrándiz ML. Synthesis and inhibitory activity of dimethylamino-chalcone derivatives on the induction of nitric oxide synthase. *Eur J Med Chem* 2002;37:699-705.
20. Straume M, Littman BJ. Equilibrium and dynamic structure of large, unilamellar, unsaturated acyl chain phosphatidylcholine vesicles. Higher order analysis of 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene and 1-[4-(trimethylammonio)phenyl]-6-phenyl-1,3,5-hexatriene anisotropy decay. *Biochemistry* 1987;26:5121-6.
21. Ho C, Slater SJ, Stubbs CD. Hydration and order in lipid bilayers, *Biochemistry* 1995;34:6188-95.
22. Disalvo EA, Larion F, Martini F, Tymczyszyn E, Frias M. Structural and functional properties of hydration and confined water in membrane interfaces. *Biochim Biophys Acta* 2008;1778:2655-70.
23. Gabdouliline RR, Zheng C, Vanderkooi G. Molecular origin of the internal dipole potential in lipid bilayers: role of the electrostatic potential of water. *Chem Phys Lipid* 1996;84:139-46.
24. Posokhov EA, Abmanova NA, Boyko TP, Doroshenko AO. *Visn Hark nac univ, № 454, Ser Him, issue 4(27), P. 188. [ISSN 2220-637X (print)] [in Russian/Ukrainian].*
25. Doroshenko AO, Posokhov EA, Verezubova AA, Ptyagina LM, Skripkina VT, Shershukov VM. Radiationless deactivation of the excited phototautomer form and molecular structure of ES IPT-compounds. *Photochem Photobiol Sci* 2002;1:92-9.
26. Doroshenko AO, Posokhov EA. Proton phototransfer in a series of ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diphenyl-1,3-oxazole and 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole in polystyrene films. *Theor Exper Chem* 1999;35:334-7.
27. Shapiro HM. Flow cytometry. New York: Science, 1995.

Поступила в редакцію 20 июля 2012 г.

Є. О. Посохов. 2-Феніл[9,10]фенантроксазол і 2-(2'-ОН-феніл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазол як флуоресцентні зонди для дослідження змін у мембранах тромбоцитів при атеросклерозі.

Проведено пошук флуоресцентних зондів для детекції патологічних змін у мембранах тромбоцитів при атеросклерозі. З'ясовано, що флуоресцентні зонди, які застосовують для детекції зміни вмісту холестеролу в ліпопротеїнах (1,4-ANS, DPH, DMHL), не дозволяють виявити патологічні зміни в мембранах тромбоцитів при атеросклерозі. Показано, що флуоресцентні характеристики 2-Феніл[9,10]фенантроксазолу і 2-(2'-ОН-феніл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазолу є чутливими до змін у мембранах тромбоцитів при атеросклерозі.

Ключові слова: флуоресцентні зонди, біомембрани, атеросклероз, тромбоцит.

Y. O. Posokhov. 2-Phenyl-phenantr[9,10]oxazole and 2-(2'-OH-phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole as fluorescent probes to study the changes in platelet membranes accompanied the atherosclerosis.

The search of fluorescent probes to detect pathological changes in platelet membranes caused by the atherosclerosis has been performed. It has been found that the fluorescent probes, which are commonly used for monitoring the cholesterol content in lipoproteins (1,4-ANS, DPH, DMHL) failed to detect the changes in platelet membranes accompanied the atherosclerosis. It has been shown that fluorescence parameters of 2-phenyl-phenantr[9,10]oxazole and 2-(2'-OH-phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole are sensitive to the changes in platelet membranes in this case.

Key words: fluorescence probes, bio-membrane, atherosclerosis, platelet (thrombocyte).

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 547.892.4/8

1-АРИЛ-4-(2-ОКСОАЛКИЛ)ТИО-2,3(5H)-БЕНЗОДИАЗЕПИНЫ В РЕАКЦИИ ЭШЕНМОЗЕРА

С. Л. Богза, И. К. Кобраков*, В. Ю. Попов, Е. С. Сизоненко, С. Ю. Суйков

1-Арил-4-(2-оксоалкил)тио-2,3(5H)-бензодиазепины реагируют с триэтилфосфитом в условиях реакции Эшенмозера с образованием 4-(2-оксоалкил)-замещенных 2,3(4H)-бензодиазепинов с препаративными выходами. В отличие от экзоциклического положения двойной связи в продуктах реакции Эшенмозера, связь C=C расположена между атомами (C4)-(C5) 2,3-бензодиазепина.

Ключевые слова: 2,3-бензодиазепин, триэтилфосфит, реакция Эшенмозера, функционализация.

Производные 2,3-бензодиазепина - перспективные молекулы-лидеры в конструировании ангиолитиков и ноотропов нового поколения [1], это эффективно мотивирует развитие синтетических возможностей в этой области. В последнее десятилетие большой интерес вызывают методы модификации структуры 2,3-бензодиазепина, основанные на превращениях 2,3-бензодиазепин-4-тиона и 2,3-бензодиазепин-1-тиона, в частности, аннелировании азольных ядер к диазепиновому циклу [2]. Вместе с тем, наличие тиоамидного фрагмента позволяет реализовать и другие направления функционализации структуры 2,3-бензодиазепина.

Цель настоящей работы состоит в разработке метода введения 2-оксоалкильных заместителей в гетероядро 2,3-бензодиазепина на основе реакции Эшенмозера [3], которая заключается в образовании β-аминокарбонильных производных из S-(2-оксоалкил)-замещенных тиоамидов и тиолактамов элиминированием атома серы в эписульфидном интермедиате (схема 1). В ряду 2,3-бензодиазепина и его гетероаналогов до настоящего времени эта реакция не встречалась.

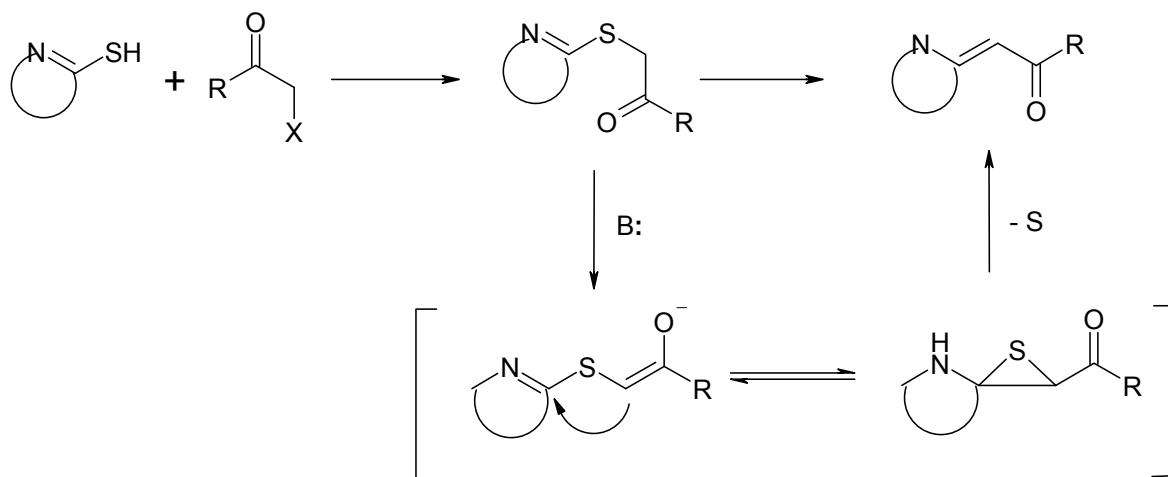
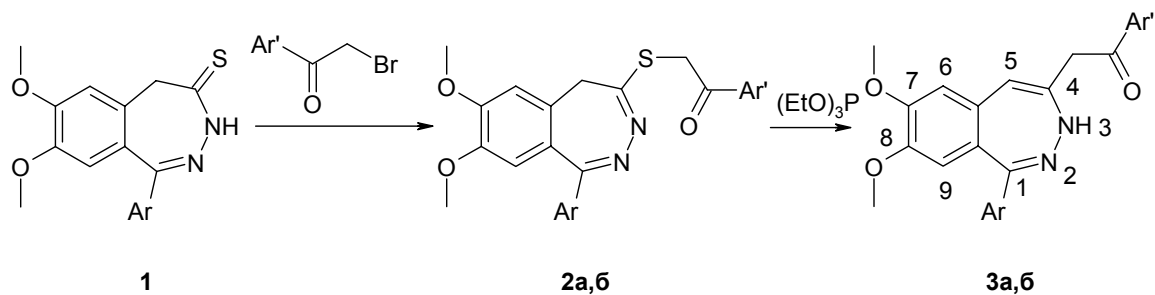


Схема 1.

Нами впервые получены продукты реакции Эшенмозера в ряду 2,3-бензодиазепина. В соответствии с общей схемой протекания реакции, 1-арил-4-(2-арил-2-оксоалкил)тио-2,3-бензодиазепины **2**, полученные алкилированием 1-арил-2,3-бензодиазепин-4-тионов **1** ω-бромацетофенонами, реагируют с триэтилфосфитом (тиофильным реагентом) в кипящем абсолютном ксилоле. Полученные продукты не содержат серы и, по данным элементного и спектрального анализа, соответствуют 2-(7,8-диметокси-1-арил-3H-2,3-бензодиазепин-4-ил)-1-арилэтанонам **3** (схема 2).

Институт физико-органической химии и углеродимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины

* Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина



a: Ar= 4-CH₃C₆H₄, Ar'=Ph; б: Ar=Ar'=4-CH₃C₆H₄

Схема 2.

Одномерные спектры ЯМР ¹H и ¹³C не противоречат предполагаемой структуре продуктов, однако наличие в спектрах большого количества «синглетов» (в данном случае неразрешенных мультиплетов) не позволяет построить систему спин-спиновых взаимодействий и таким образом доказать результат. Структура продуктов реакции подтверждена нами методами гетероядерной двумерной ЯМР спектроскопии. Так, по спектру hsqc соединения **3a** однозначно определяется присутствие сигналов метиленовой группы оксоалкильного заместителя, в протонном спектре частично перекрывающейся с сигналами метоксигрупп (кросс-пик 3.65-38 м.д., здесь и далее координаты кросс пиков приводятся в системе 1H-13C), сигналы H-(C₆), H-(C₉) - относящиеся к ним кросс-пики расположены при (3.6-3.9/56-57 м.д., положение углеродных сигналов характерное для этих групп) и кросс-пик 6.1-89 м.д., природа соответствующего углеродного атома (C₅_H) была оценена на основании идентифицированного химического сдвига ~89 м.д. Следует отметить, что в спектре hmbc связность этого протона (6.1 м.д.) заметно отличается от связности синглетов протонов 6,9 аннелированного цикла при 6.65 и 7.15 м.д. Кросс-пики протона NH позволяют однозначно указать его положение в структуре — равноудаленно от протонов CH₂ группы и H-(C₅), а также углеродного атома 4 (кросс-пик при 13.4, 163 м.д.). В соответствии с предполагаемой структурой, сигналы групп H-(C₆), H-(C₉), не имеют кросс-пииков с (N₃)-H. Протоны CH₂ группы демонстрируют кросс-пик со слабопольным компонентом сигналов групп H-C₆ и H-C₉ аннелированного цикла, соответственно, его можно отнести именно к положению б. Аналогично выглядит анализ спектров hsqc/hmbc для кетона **3б**.

В отличие от обычно постулируемого экзоциклического положения двойной связи в продуктах реакции Эшенмозера [3], в спектрах diazepинов **3a,b** образующаяся связь C=C расположена между атомами (C₄)-(C₅) 2,3-бензодиазепина.

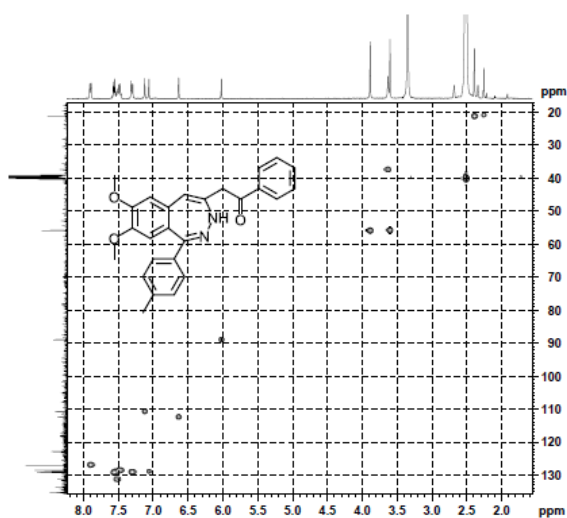


Рис. 1. ЯМР спектр hsqc соединения **3a**

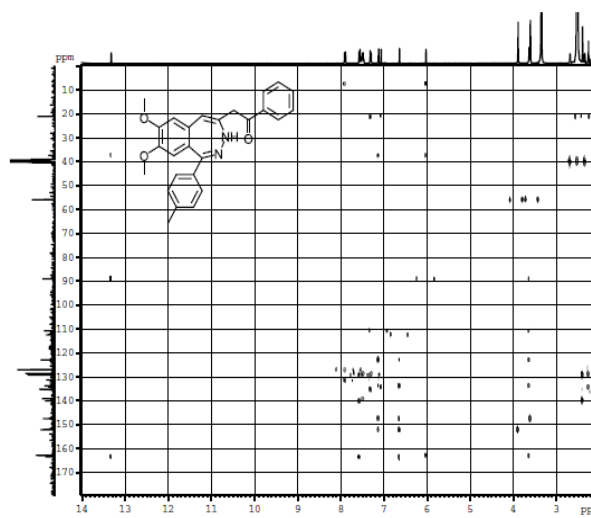


Рис. 2. ЯМР спектр hmbc соединения **3a**

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на приборе BRUKER AVANCE (400МГц на протонах) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры - на приборе IR-75 в таблетках КВг. Температуры плавления синтезированных соединений определены на нагревательном приборе типа Voetius и не подвергались коррекции. 1-Арил-2,3-бензодиазепин-4-тионы **1а,б** получены по методике, описанной в [4]. Алкилирование тионов фенацилбромидами проводилось в этаноле в присутствии алкоголята натрия.

2-[7,8-Диметокси-1-(4-толил)-4H-2,3-бензодиазепин-4-ил]-1-фенилэтанон (3а). 1 г (2.25 ммоль) фенацилсульфида **2а** и 5 мл триэтилфосфита в 10 мл сухого ксилола нагревают с обратным холодильником 4 часа. Реакционную массу упаривают до минимального объема в вакууме водоструйного насоса, охлаждают и прибавляют 10 мл метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). Через 12 часов фильтруют осадок кетона **3а**, промывают МТБЭ и сушат. Выход 55 %. Т.пл. 208-210 °С. ИК спектр (КВг, см⁻¹): 1580 (СОPh), 1615 (С=N), 3720 (NH). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J, Гц): 2.39 (3H, s, CH₃), 3.60 (3H, s, OCH₃), 3.63 (2H, s, CH₂), 3.89 (3H, s, OCH₃), 6.02 (1H, s), 6.64 (1H, s, H_{аром}), 7.06 (1H, s, H_{аром}), 7.30 (2H, d, H_{аром}, J = 8,3), 7.45...7.50 (3H, m, H_{аром}), 7.56 (2H, d, H_{аром}, J = 8,3), 7.89 (2H, d, H_{аром}, J=8,3), 13.4 (1H, s, NH). Найдено, %: С 75.65; Н 5.75; N 6.88. С₂₆Н₂₄Н₂О₃. Вычислено, %: С 75.71; Н 5.86; N 6.76.

2-[7,8-Диметокси-1-(4-толил)-4H-2,3-бензодиазепин-4-ил]-1-(4-толил)этанон (3б) получен аналогично соединению **3а**. Выход 71 %. Т.пл. 205-206 °С. ИК спектр (КВг, см⁻¹): (СО): 1730, (С=N): 1600. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J, Гц): 2.36 (3H, s, CH₃), 2.39 (3H, s, CH₃), 3.60 (3H, s, OCH₃), 3.61 (2H, s, CH₂), 3.88 (3H, s, OCH₃), 6.00 (1H, s, H_{аром}), 6.63 (1H, s, H_{аром}), 7.11 (1H, s, H_{аром}), 7.25 (2H, d, J=4, H_{аром}), 7.26 (2H, d, J=4, H_{аром}), 7.29 (2H, d, J=8, H_{аром}), 7.31 (2H, d, J=8, H_{аром}), 7.54 (2H, d, J=8, H_{аром}), 7.56 (2H, d, J=8, H_{аром}), 7.79 (2H, d, J=8, H_{аром}), 7.81 (2H, d, J=8, H_{аром}), 13.29 (1H, s, NH). Найдено, %: С 76.00; Н 6.10; N 6.71. С₂₇Н₂₆Н₂О₃. Вычислено, %: С 76.03; Н 6.14; N 6.57.

Литература

1. E. Horvath, K. Horvath, T. Namori, M. Fekete, S. Solyom, M. Palkovits // Progress in Neurobiology.- 2000.- v. 60, No4.- P. 309-342.
2. К.М. Хабаров, О.И. Харанеко, С.Л. Богза // Хим. гетероцикл. соед.- 2009.- №4.- С. 594-601.
3. Sukhdeep Singh, J. Michael Köhler, Andreas // Beilstein J. Org. Chem.- 2011.- No7.- 1164-1172.
4. О.И. Харанеко, С.Л. Богза // Хим. гетероцикл. соед.- 2012. – в печати.

References

1. E. Horvath, K. Horvath, T. Namori, M. Fekete, S. Solyom, M. Palkovits // Progress in Neurobiology.-2000.- v. 60, No4.- P. 309-342.
2. К.М. Khabarov, O.I. Haraneko, S.L. Bogza // Chem. Heterocycl. Comp.- 2009 -№ 4- P.594-601
3. Sukhdeep Singh, J. Michael Köhler, Andreas // Beilstein J. Org. Chem.- 2011.- No7.- 1164-1172.
4. O.I. Haraneko, S.L. Bogza // Chem. Heterocycl. Comp.- 2012. - In print.

Поступила в редакцию 22 июля 2012 г.

С. Л. Богза, І. К. Кобраков, В. Ю. Попов, О. С. Сизоненко, С. Ю. Суйков. 1-Арил-4-(2-оксоалкіл)тіо-2, 3 (5H)-бензодіазепіни в реакції Ешенмозера.

1-арил-4-(2-оксоалкіл) тіо-2, 3 (5H)-бензодіазепіни реагують з тріетілфосфітом в умовах реакції Ешенмозера з утворенням 4 - (2-оксоалкіл)-заміщених 2,3 (4H)-бензодіазепінів з препаративним виходом. На відміну від звичного положення подвійного зв'язку в продуктах реакції Ешенмозера, зв'язок С = С розташований між атомами (С4) - (С5) гетероциклу.

Ключові слова: 2,3-бензодіазепін, триетилфосфіт, реакція Ешенмозера, функціоналізація.

S. L. Bogza, I. K. Kobrakov, V. Yu. Popov, E. S. Sizonenko, S. Yu. Sujkov. 1-Aryl-4-(2-oxoalkyl)thio-2, 3(5*H*)-benzodiazepines in Eschenmozer coupling reaction.

1-Aryl-4-(2-oxoalkyl) thio-2, 3 (5*H*)-benzodiazepines react with triethylphosphite in Eschenmozer reaction conditions to give 4 - (2-oxoalkyl)-substituted 2,3(3*H*)-benzodiazepines with preparative yields. In contrast to the usual Eschenmozer products, double C = C bond is located between the atoms (C4) - (C5) of the heterocycle.

Key words: 2,3-benzodiazepine, triethylphosphite, Eschenmoser coupling reaction, functionalization.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 547.7/8

ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ. IX. НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛАМИДА

А. П. Шкумат

Синтезирована новая серия водорастворимых сополимеров акриламида с люминофорами, которые содержат непредельные фрагменты (2-фурил и –С=C- связи). Соплимеры получены взаимодействием мономеров в среде этилацетата (инициатор – пероксид бензоила). Изучены ИК спектры, спектры люминесценции и поглощения сополимеров.

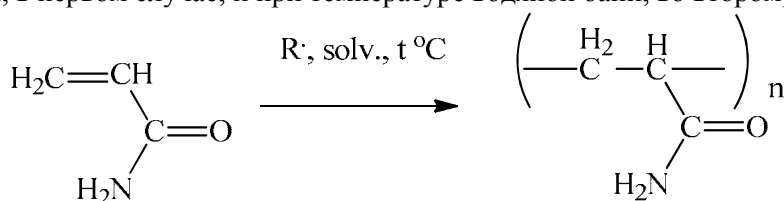
Ключевые слова: полиакриламид, сополимеры, люминофоры, синтез, УФ-спектры, спектры флуоресценции, ИК-спектры, молекулярная масса, осмометрия.

Настоящим сообщением мы продолжаем [1] публикацию результатов исследования водорастворимых люминесцирующих полимеров, которые могут использоваться в качестве добавки к промышленным образцам ПАА и их модифицированных вариантов с целью высокоэффективного и надежного контроля содержания остаточного ПАА в рабочих смесях, сточных водах и т.д.

Как известно, в качестве инициаторов полимеризации, обычно применяют инициаторы различных классов – например, персульфаты и пербораты щелочных металлов и аммония, пероксид бензоила (ПБ), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), УФ - и γ - излучение. В данной работе мы решили сопоставить результаты инициирования сополимеризации акриламида (АА) и непредельных соединений различных классов под влиянием ДАК и ПБ - наиболее известных и применяемых инициаторов радикальной полимеризации.

Ранее [1] реакция полимеризации АА и сополимеризации его с мономерами-люминофорами (МЛ) проводилась нами в среде диоксана при 70 – 80 °С с хорошим выходом целевого продукта. Вместе с тем, длительное нагревание в течение 3-4 часов приводит к частичному окислению 2-пиразолинов в пиразолы, что сопровождается изменением спектральных характеристик образцов. Мы решили провести исследование полимеризации АА в других растворителях, а также использования в качестве инициатора полимеризации еще и ПБ.

Полимеризацию АА проводили в растворителях, различающихся температурой кипения (это позволяет управлять температурой процесса) и полярностью, с применением различных вариантов лабораторного обогрева реакционных смесей (на воздушной и водяной банях – т.е. прохождению полимеризации при температуре кипения растворителя и перегретых стенках реакционного сосуда, в первом случае, и при температуре водяной бани, во втором):



В ходе эксперимента было определено, что для проведения реакции наиболее предпочтительны следующие полярные растворители: этилацетат, нитрометан, метилэтилкетон, метил-зобутилкетон. Известно, что скорость распада инициаторов полимеризации и жизни образующихся радикалов зависит от их строения, температуры, полярности среды и др.. Безусловно не все образовавшиеся свободные радикалы инициируют зарождение цепи, т.к. часть их рекомбинирует или принимает участие в побочных реакциях. Следует иметь ввиду, что при термическом распаде инициатора оба образовавшиеся радикала находятся рядом, окружены молекулами растворителя и, поэтому, с большой вероятностью могут подвергаться рекомбинации. Доля свободных радикалов, которые инициируют полимеризацию, по отношению к их образовавшемуся общему количеству, определяет эффективность инициатора. Эффективности выбранных

нами инициаторов (ДАК и ПБ) близки - для перекиси бензоила она составляет 0,87, а для азобисобутиронитрила - 0,82. Данные о процессе полимеризации представлены в таблице 1.

Для определения молекулярной массы полученных образцов ПАА использовали вискозиметрический метод (измерения проводили для водных растворов). Было установлено, что полимеры, синтезированные в среде этилацетата, нитрометана, метилэтилкетона, метилизобутилкетона и ацетонитрила, имеют достаточно высокую молекулярную массу (от $2.9 \cdot 10^3$ до $1.62 \cdot 10^5$).

В дальнейшем полимеризацию и сополимеризацию акриламида с МЛ проводили в этилацетате как в одном из наилучших, с точки зрения качества продукта, растворителе.

Для получения люминесцентных сополимеров были синтезированы МЛ: 1-фенил-3-арил-5-(2-фурил)-2-пиразолины (соед. I – V, где 3-арил – фенил- (I), 4-ацетиламинофенил- (II), 4-бромфенил- (III), 4-бифенил- (IV), 3-пиридил- (V)), 4,4'-бис[(1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин-3-ил)дифенил (соед. VI) и 1,3-дифенил-5-(2'-фенилэтенил)-2-пиразолин (соед. VII). Мономеры - люминофоры, содержащие в положении 5 2-пиразолинового цикла, исключенного из основной цепи хромофорной цепи люминофора, непредельные связи (2-фурил, -CH=CH-), способны вступать в реакцию полимеризации с акриламидом. Представлялось также интересным использование 4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидроксипропилиден)анилина (соед. VIII), который содержит изолированную от основной хромофорной цепи двойную связь (в аллильной группе) в положении 3 2-пиразолинового цикла. Также мы решили использовать в сополимеризации с АА и некоторые из ранее [1] нами полученных люминофоров - 2-(2-фурил)-5-(2-нафтил)-1,3-оксазол (соед. IX) и 2-(2-фурил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-оксазол (соед. X).

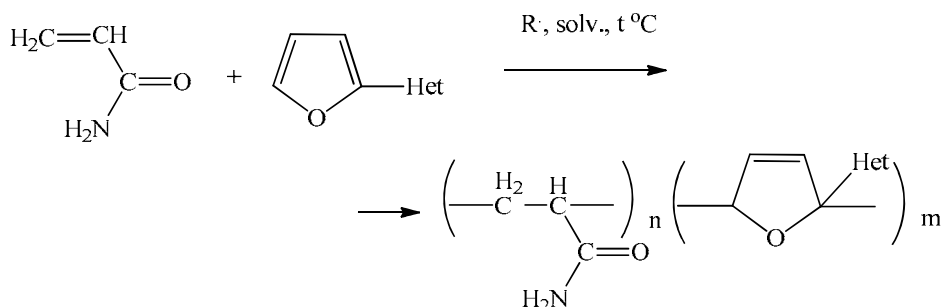
В процессе синтеза фурановых замещенных 2-пиразолина и оксазола, а также сополимеров на их основе избегали работы на свету, а полученные вещества хранили в темноте - во избежание образования пиразолов и окисления фуранового цикла.

Таблица 1. Результаты оптимизации условий полимеризации АА

Растворитель	Температура кипения растворителя, °С	Молекулярная масса вискозиметрическим методом (Mv)	Выход, %
<i>Кипячение на воздушной бане с обратным холодильником (АА, инициатор – ДАК)</i>			
ацетон	56	$1,3 \cdot 10^4$	20
диоксан	101	$1,5 \cdot 10^4$	62
изопропанол	82	$2,4 \cdot 10^4$	40
изопропилацетат	91	$1,1 \cdot 10^5$	88
метилизобутилкетон	116	$5,3 \cdot 10^4$	72
этилацетат	77	$9,4 \cdot 10^4$	78
<i>Сопоставление различных вариантов обогрева (АА, инициатор – ДАК)</i>			
метилэтилкетон (а)	80	$9,7 \cdot 10^4$	57
метилэтилкетон (б)	80	$4,65 \cdot 10^4$	26
нитрометан (а)	101	$5,0 \cdot 10^4$	77
нитрометан (б)	101	$3,3 \cdot 10^4$	50
<i>Сопоставление различных вариантов обогрева (АА, инициатор – ПБ)</i>			
этилацетат (а)	77	$1.62 \cdot 10^5$	100
этилацетат (б)	77	$9.54 \cdot 10^4$	100
нитрометан (а)	101	$7.4 \cdot 10^3$	74
нитрометан (б)	101	$1.05 \cdot 10^4$	59
метилэтилкетон (а)	80	$2.5 \cdot 10^4$	95
метилэтилкетон (б)	80	$1.56 \cdot 10^4$	100
2-пропанол (а)	82	$2.9 \cdot 10^3$	94
2-пропанол (б)	82	$3.48 \cdot 10^3$	87
метилизобутилкетон (а)	116	$3.48 \cdot 10^3$	74
метилизобутилкетон (б)	116	$4.9 \cdot 10^4$	43
ацетонитрил (а)	81	$5.67 \cdot 10^4$	85
ацетонитрил (б)	81	$5.09 \cdot 10^4$	89

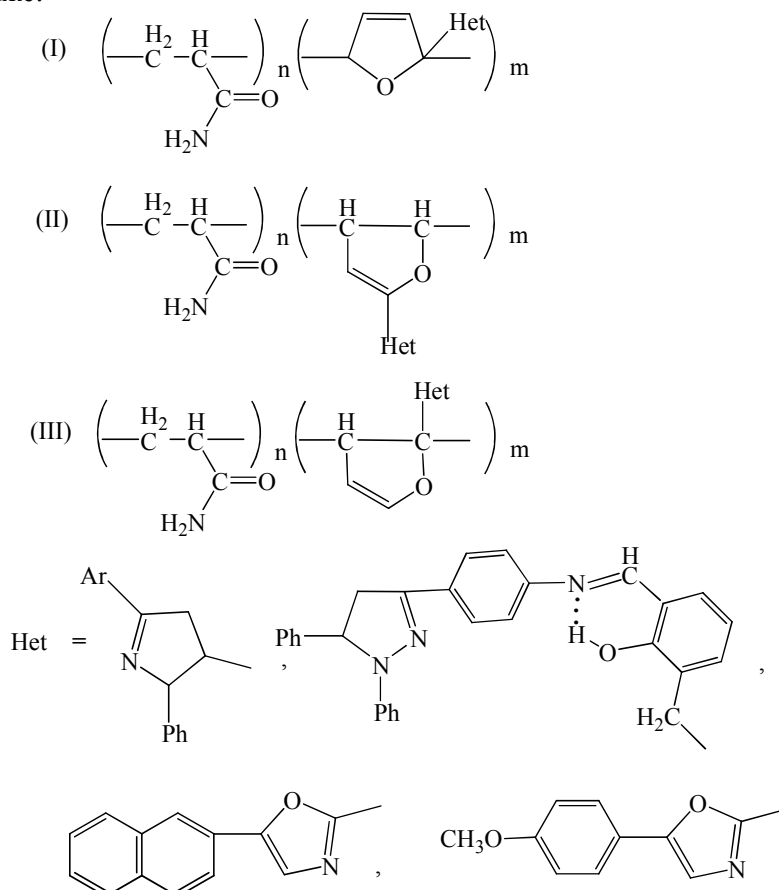
*Варианты обогрева: а- воздушная баня, б- водяная баня

Общая схема синтеза сополимеров с использованием 1-фенил-3-арил-5-(2-фурил)-2-пиразолинов (соед. I – V) и 2-(2-фурил)-5-(2-нафтил)-1,3-оксазола (соед. IX), 2-(2-фурил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-оксазола (соед. X):



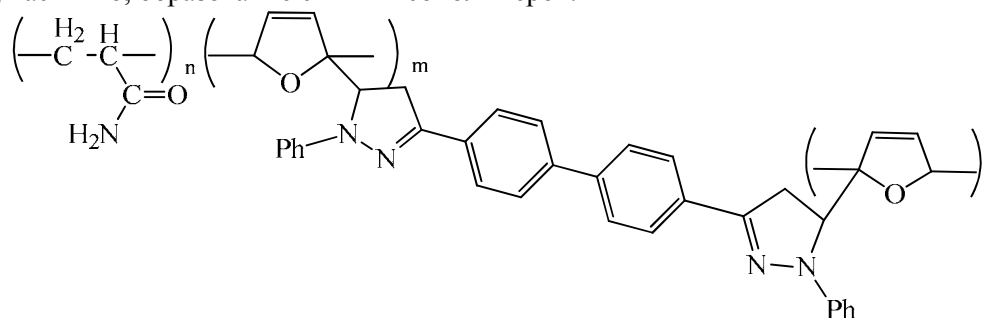
где Het: 1-фенил-3-**арил**-2-пиразолин-5-ил-, 5-(2-нафтил)-2-(1,3-оксазолил), 4-метоксифенил-2-(1,3-оксазолил), а **арил**: фенил, 4-бромфенил, 4-ацетиламинофенил, 4-бифенилил, 3-пиридил

Предполагаемое строение элементарных звеньев сополимеров на основе фуранзамещенных 2-пиразолина и оксазола, включенных в полимерную цепь путем взаимодействия через положение 2 и 5 фуранового цикла, а также с использованием положений 2, 3 или 4, 5 фуранового цикла (то, что в сополимеризацию фурансодержащие соединения могут вступать таким образом - расширяет круг предполагаемого строения элементарных звеньев таких сополимеров) представлено ниже:

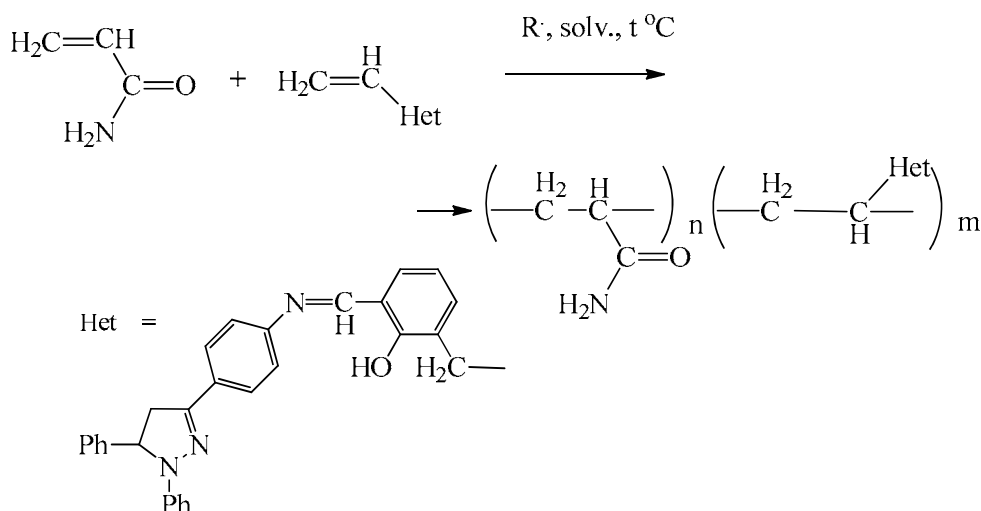


Установление точного строения полимерной цепи, в данном случае, не имеет принципиального значения, т.к. поглощение и флуоресценция сополимеров определяется длиной сопряженной цепи фрагмента МЛ (например, в 1-фенил-3-арил-2-пиразолин-5-ильном радикале), не нарушенной в процессе полимеризации. Следует иметь в виду, что присоединение МЛ по типу «голова к голове», «голова к хвосту» и др. подобные варианты, безусловно, не влияет на спектрально-люминесцентные характеристики сополимеров.

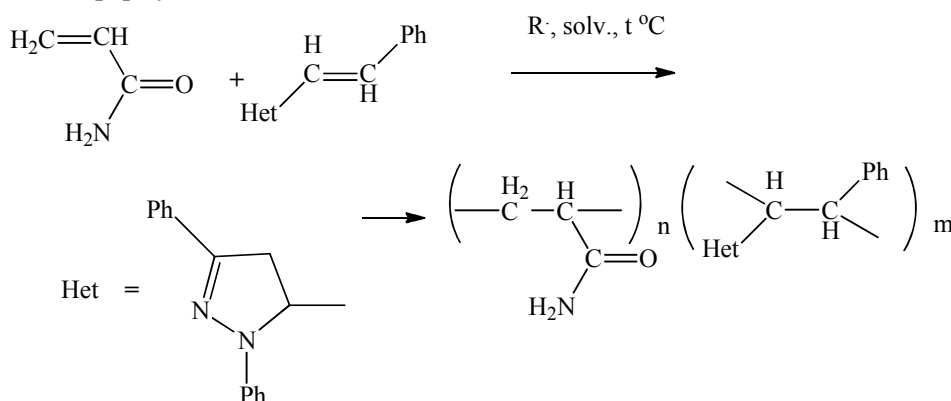
При использовании 4,4'-бис[(1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин-3-ил)дифенила] (соед. VI) возможно, частично, образование сшитых сополимеров:



4-(1,5-Дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидроксибензилиден)анилин (соед. VIII), имеющий $-C=C-$ связь в аллильном радикале, изолированной от хромофорной цепи люминофора, при сополимеризации с АА даёт сополимер следующего строения:



Сополимеризация АА с 1,3-дифенил-5-(2'-фенилэтенил)-2-пиразолина (соед. VII) приводит к веществу общей формулы:



При сополимеризации АА и 2-(2-фурил)-5-(2-нафтил)-1,3-оксазола и 2-(2-фурил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-оксазола происходит уменьшению хромофорной цепи люминофора в элементарном звене [радикалы: 5-(2-нафтил)-2-(1,3-оксазолил), 4-метоксифенил-2-(1,3-оксазолил)], что неизбежно должно привести к смещению полос поглощения и флуоресценции в коротковолновую область.

Реакция сополимеризации для всех соединений проходила достаточно гладко. Полученные продукты были отмыты от возможного наличия исходных мономеров, высушены в темном месте. Для подтверждения структуры синтезированных МЛ и сополимеров (СП) на их основе были изучены ИК спектры (в таблетках KBr). Измерения проводились на спектрометре Spesord

75 IR. В процессе анализа спектров было установлено отличие спектров ПАА и полученных сополимеров - такие изменения соответствуют предлагаемому нами строению синтезированных соединений. Полосы поглощения сополимеров (см. рис. 1) в области $1600 - 1000 \text{ см}^{-1}$ были несколько уширены за счет наложения на основной спектр ПАА поглощения флуоресцирующих составляющих (из-за невысокой массовой доли в полимере, не более 20 % - даже высокоинтенсивные полосы, относящиеся к элементарным звенья, содержащим люминесцирующие фрагменты, в суммарном спектре характеризуются малой интенсивностью).

Так как основной целью исследования было получение люминесцирующих водорастворимых веществ, то нами были определены спектральные характеристики водных растворов сополимеров и сопоставлены со спектральными характеристиками исходных люминофоров в метаноле (так как в воде последние не растворяются). К сожалению, полосы поглощения, обусловленные гетероциклическими фрагментами имеют примерно такое же положение $\lambda_{\text{макс}}$ как и у исходного 2-пиразолина и более коротковолновое для оксазольных производных, но находятся под низкочастотным крылом полосы поглощения полимерной матрицы и надежно выделить их не представляется возможным. Исходные МЛ и полученные сополимеры интенсивно флуоресцируют в фиолетовой и сине-зеленой областях. Следует отметить, что для сополимеров на основе замещенных 1,3-оксазола вследствие укорочение цепи сопряжения происходит смещение полосы флуоресценции в коротковолновую область. Данные спектральных измерений приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристика мономеров (МЛ) и сополимеров (СП) МЛ и АА

№ соед.	Название мономера-люминофора (МЛ) и его характеристика (выход, $T_{\text{пл}}$, вид кристаллов)	Молекулярная масса СП \overline{M}_n	Максимум полосы поглощения МЛ (в CH_3OH), $\tilde{\nu}$, см^{-1}	Максимум полосы флуоресценции, $\tilde{\nu}$, см^{-1}	
				МЛ (в CH_3OH)	СП АА и МЛ (водн. р-р)
I	1-фенил-3-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин (40, 111, желт., игол.)	$1.4 \cdot 10^5$	27200	21300	20400
II	1-фенил-3-(4-бромфенил)-5-(2-фурил)-2-пиразолин (45, 135, желт., игол.)	$1.0 \cdot 10^5$	27000	21100	21500
III	1-фенил-3-(4-ацетиламинофенил)-5-(2-фурил)-2-пиразолин (35, 222, сл-желт., аморфн.)	$1.1 \cdot 10^5$	27500	21300	20700
IV	1-фенил-3-(4-бифенилил)-5-(2-фурил)-2-пиразолин (60, 217, темно-желт., аморфн.)	$1.3 \cdot 10^5$	27500	21100	20400
V	1-фенил-3-фенил-5-(2'-фенилэтенил)-2-пиразолин (15, 83, желт., аморф.)	$7.0 \cdot 10^4$	29200	21100	22600
VI	1-фенил-3-(3-пиридил)-5-(2-фурил)-2-пиразолин (30, 200, желт., аморфн.)	$4.9 \cdot 10^4$	33300	21100	22600
VII	4,4'-бис[(1-фенил-5-(2-фурил)-2-пиразолин-3-ил)дифенил] (20, 200, желт., аморфн.)	$1.2 \cdot 10^5$	27000	21500	21800
VIII	4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидрокси-бензилиден)анилин+(50, 120, желт., аморфн.)	$1.2 \cdot 10^5$	26700	21100	21100
IX	2-(2-фурил)-5-(2-нафтил)-1,3-оксазол (48, 139, бел., аморфн.)	$8.2 \cdot 10^4$	28100	25500	25400
X	2-(2-фурил)-5-(4-метоксифенил)-1,3-оксазол (68, 97, бел., аморфн.)	$1.5 \cdot 10^4$	28800	26500	24500

*Измерение спектров поглощения и флуоресценции для мономеров проведены для метанольных растворов, а для сополимеров – для водных растворов. Среднечисловые молекулярные массы сополимеров \overline{M}_n , определены осмометрическим методом.

Для полученных сополимеров были определены среднечисловые молекулярные массы \overline{M}_n . Измерения проводились на статических осмометрах с использованием в качестве полупрони-

цаемой мембраны – пленки из регенерированной целлюлозы – целлофана, растворитель - вода. В предварительных экспериментах было установлено, что через микropоры этой пленки проходят только частицы размером порядка 10^{-7} см (крупные неорганические ионы, органические молекулы типа антрацена, акридина и др.). Макромолекулы (включая олигомеры) пленкой не пропускаются. Время установления осмометрического равновесия – 3 суток. Установлено, что среднечисловая молекулярная масса для сополимеров достаточно высока – данные приведены в табл. 2.

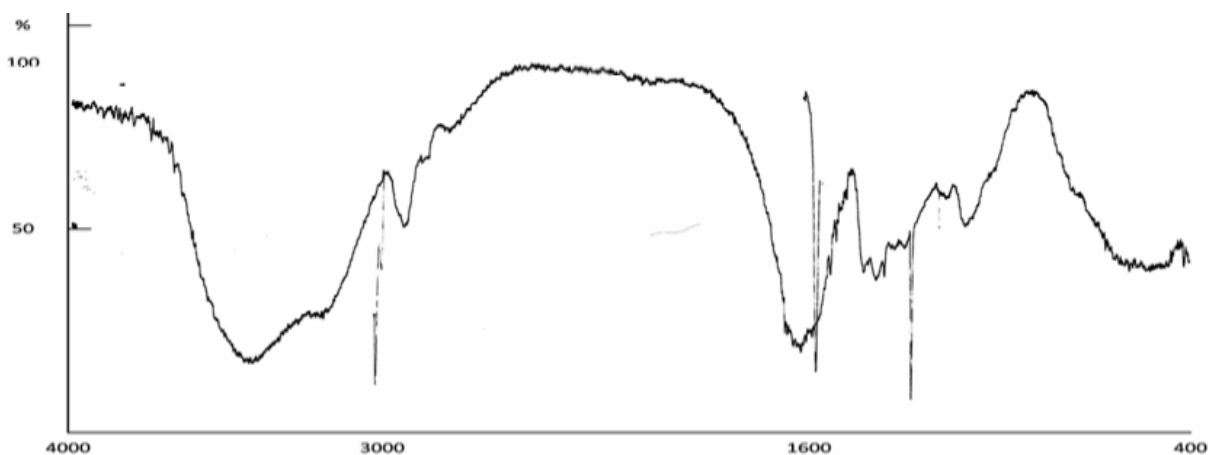


Рис. 1. ИК спектр сополимера АА и 2-(2-фурил)-5-(2-нафтил) 1,3-оксазола

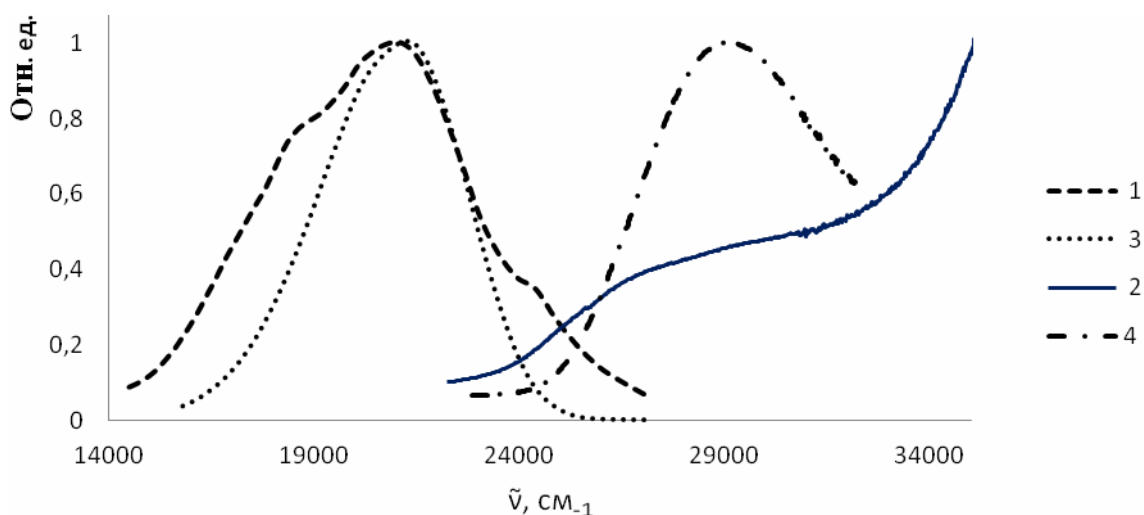


Рис. 2. Спектр поглощения (4) и люминесценции (3) 4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидроксибензилиден)анилина; спектр поглощения (2) и люминесценции (1) для сополимера АА и 4-(1,5-дифенил-2-пиразолин-3-ил)-(3-аллил-2-гидроксибензилиден) анилин

Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных сополимеров (в таблетках КВг) измеряли на спектрометре IR-75. Электронные спектры поглощения водных растворов сополимеров и метанольных МЛ измеряли на спектрофотометре «Hitachi-3210», спектры флуоресценции – на спектрофотометре «Hitachi-4010» (длина волны возбуждения выбирались в максимуме полосы поглощения изучаемого соединения).

Оптимизация условий полимеризации и сополимеризации. В круглодонной колбе на 100 мл в 50 мл растворителя (диоксан, этилацетат, ацетон, нитрометан, изопропанол, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и др.) растворяли 2 г акриламида и после полного его растворения добавляли 100 мг инициатора полимеризации (ДАК или ПБ). Реакционную смесь нагревали на водяной бане (100°C) или над сеткой ($t_{\text{кип}}$ раствора – $t_{\text{кип}}$ растворителя и стенки реакционного сосуда

имеющие существенно более высокую температуру) до интенсивного выпадения осадка (для реакции с участием ПБ – 1 час). Полученный осадок фильтровали на воронке Бюхнера, промывали 5 мл растворителя, сушили в темном месте (Данные оптимизации приведены в табл. 1).

Общая методика синтеза сополимеров*. В колбу вместимостью 50 мл помещали R-ацетофенон в 20 мл метанола и нагревали с обратным холодильником на сетке. При полном растворении R-ацетофенона к раствору добавляли 10 мл фурфурола (или другого альдегида) и 1-4 мл 20 % водного гидроксида натрия до появления мути. Полученный раствор охлаждали и оставляли на 24 часа. Выпавший осадок фильтровали, перекристаллизовывали и сушили.

В колбу вместимостью 50 мл помещали 2 г полученного α,β -ненасыщенного соединения в 20 мл метанола. Смесь нагревали с обратным холодильником на сетке до полного растворения, после чего к раствору добавляли с 10% избытком фенилгидразин солянокислый. После его растворения смесь охлаждали и приливали 5-7 мл 20 % гидроксида натрия. Выпавший осадок фильтровали, перекристаллизовывали из этилацетата или метанола и сушили.

Соединение VIII получали кислотным гидролизом соедин. III и последующим взаимодействием продукта гидролиза с 2-гидрокси-3-аллилбензальдегидом.

В колбу вместимостью 100 мл растворяли 0.2 г полученного замещенного 2-пиразолина (или замещенного оксазола [2]) в 50 мл этилацетата, к раствору добавляли 0.8 г акриламида и 0,2 г перекиси бензоила. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником на воздушной бане в течение 1 часа 30 минут. Осадки фильтровали, сушили. Общие характеристики полученных соединений приведены в табл. 2.

Выводы

1. На основе мономеров, имеющих способные к полимеризации кратные связи или 2-фурильные радикалы, 2-пиразолинового ряда (1-1-фенил-3-арил-5-фурил-2-пиразолины и другие соединения, имеющие различные непредельные радикалы) и 5-арил-2-(2-фурил)-1,3-оксазолов путем радикальной сополимеризации с акриламидом получены образцы сополимеров, содержащие элементарные звенья AA и флуоресцирующих производных 2-пиразолина, а также производных 1,3-оксазола. Проведены измерения спектрально-люминесцентных характеристик мономеров и сополимеров.

2. Методом мембранной осмометрии определены среднечисловые молекулярные массы синтезированных сополимеров AA, которые изменяются в пределах от $1,5 \cdot 10^4$ до $1,4 \cdot 10^5$.

3. ИК спектры МЛ согласуются с их предлагаемым строением. ИК спектры сополимеров имеют спектральную кривую близкую к ПАА, добавки флуоресцирующих элементарных звеньев вносят малые, но заметные изменения в суммарную ИК кривую.

4. Флуоресценция сополимеров подтверждает наличие в них гетероциклических фрагментов – замещенных 2-пиразолина, 1,3-оксазола. Полученные сополимеры являются эффективными водорастворимыми люминофорами.

Литература

1. Шкумат А.П. Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами. VIII. Водорастворимые сополимеры акриламида и N-замещенных амидов малеиновой кислоты. // Вісник Харківського національного університету. 2011. № 976. Хімія. Вип. 20(43). – с. 74-83.
2. 2-(2-фурил) и 2-(2-тиенил)-5-ариллоксазолы. Шкумат А.П., Паценкер Л.Д., Адонина Н.В. [и др.] // Украинский химический журнал.- 1987.-Т. 53, № 5.- С. 529-533.

References

1. Shkumat A.P. Poisk novykh ljuminoforov s zadannymi fiziko-khimicheskimi i khimicheskimi svojstvami. VIII. Vodorastvorimye sopolimery akrilamida i N-zameshhennykh amidov maleinovykh kisloty. // Visnik KHarkivs'kogo nacional'nogo universitetu. 2011. № 976. Khimija. Vip. 20(43). - s. 74-83.

* В синтезе части образцов СП принимала участие студ. Панталева Ю.В.

2. 2-(2-furil) i 2-(2-tienil)-5-arilokszazy. Shkumat A.P., Pacenker L.D., Adonina N.V. [i dr.] // Ukrainskijj khimicheskijj zhurnal.- 1987.-Т. 53, № 5.- S. 529-533.

Поступила в редакцію 24 июля 2012 г.

А. П. Шкумат. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. IX. Нові водорозчинні кополімери акриламіда.

Синтезована нова серія водорозчинних кополімерів акриламід з люмінофорами, що містять ненасичені фрагменти (2-фурил-, -C=C- зв'язки). Кополімери отримали взаємодією мономерів у середовищі етилацетату (ініціатор – пероксид бензоїлу). Вивчені ІЧ-спектри, спектри люмінесценції і поглинання кополімерів.

Ключові слова: поліакриламід, кополімери, люмінофори, синтез, УФ-спектри, спектри флуоресценції, ІЧ-спектри, молекулярна маса, осмометрія.

A. P. Shkumat. The search of new luminophores with predetermined physical and chemical properties. IX. New water-soluble co-polymers of acrylamide.

A new series of water-soluble co-polymers of the acrylamide with luminophores containing the unsaturated fragment (the 2-furyl and C=C bonds) have been synthesized. The polymerization was carried out in the ethylacetate with the benzoyl peroxide as the initiator. IR, luminescence, and absorption spectra of co-polymers have been studied.

Key words: polyacrylamide, co-polymers, luminophores, synthesis, absorption spectra, fluorescence spectra, IR spectra, molecular mass, osmometry.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.354.5+544.163.2+544.353.2:3

ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО И ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СМЕСЯХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Б. А. Мареха^{1,2}, О. Н. Калугин¹, А. Идрисси², М. Бриа²

Рассмотрена стратегия исследования различных типов межчастичных взаимодействий (ион-ионных, ион-молекулярных и межмолекулярных) и явлений (ионная ассоциация и сольватация) в бинарных смесях ионных жидкостей (ИЖ) с молекулярными растворителями. Для исследования локализованных взаимодействий, сопряженных с перераспределением электронной плотности, логично использовать комбинацию спектральных методов (ЯМР, ИК, КР) и квантово-химических расчетов совместно с теорией «Атомы в молекулах» QTAIM. Для изучения ненаправленных многочастичных взаимодействий, статистической микроструктуры и микродинамики, представляется целесообразным комплементарное использование методов рассеяния (рентгеновских лучей и нейтронов), диффузионных методов (ЯМР-диффузия, квазиупругое рассеяние нейтронов) и молекулярно-динамического моделирования.

На примере смесей ИЖ с 1-бутил-3-метилимидазолием и ацетонитрила установлено, что специфические катион-анионные взаимодействия определяются структурой аниона и локализованы на имидазольном кольце катиона. Соотношение коэффициентов самодиффузии катиона и аниона инвертирует с изменением состава и сложным образом связано с ион-ионными ассоциативными равновесиями.

Ключевые слова: ионная жидкость, 1-бутил-3-метилимидазолий-катион, молекулярный растворитель, ацетонитрил, ИК и КР-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, квантово-химические расчеты, молекулярно-динамическое моделирование, диффузия.

Введение

За последнее десятилетие ионные жидкости (ИЖ), которые представляют собой низкотемпературные расплавы солей, превратились из перспективных функциональных материалов в объекты, которые рутинно используются в лабораторной практике и на многотоннажных химических производствах [1-5]. Следует также отметить широкое разнообразие областей применения ИЖ: от растворителей для проведения органических реакций и растворения биополимеров до функциональных материалов на основе магнитных ИЖ. Такой прогресс в масштабах и областях применения ИЖ связан с исключительным набором свойств этих веществ (пренебрежимо низкое давление насыщенных паров, широкий интервал жидкого состояния, термическая и электрохимическая устойчивость и другие), а также колоссальным числом возможных комбинаций противоионов, что позволяет подбирать ИЖ практически под любой заданный набор свойств.

Совокупность существующих представлений об ИЖ и системах на их основе в настоящее время носит главным образом эмпирический характер и не имеет под собой обоснованного теоретического толкования на микроскопическом (атомарном) уровне. В частности, для электрохимических применений, в которых ИЖ являются электролитом-переносчиком заряда, они используются в смесях с молекулярными растворителями, привычными для электрохимии: ацетонитрилом (AN), пропиленкарбонатом (PC), γ -бутиролактоном (γ -BL) и другими [6-10]. Это позволяет, прежде всего, снизить вязкость бинарных систем на основе ИЖ и облегчить практическое обращение с ними (вязкость ИЖ на 1.5-2 порядка выше вязкости молекулярных растворителей). В многочисленных работах [7, 8, 11-13] было показано, что зависимость вязкости бинарных смесей ИЖ-молекулярный растворитель от состава в шкале мольных долей молекулярного растворителя имеет обратный экспоненциальный характер, т.е. резкое увеличение

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

² Университет Лилль-1 – Науки и Технологии, Научный городок, Вильнёв д'Аск 59655, Франция

вязкости наблюдается лишь при высоких содержаниях ИЖ. В то же время, зависимость удельной электропроводности таких смесей (ключевой эксплуатационной характеристики, с точки зрения электрохимического применения) от состава обнаруживает максимум в области 10-20 мольных процентов ИЖ [6]. Положение максимума и значение величины электропроводности в нём зависят от природы ИЖ и молекулярного растворителя. Последнее связывают с образованием ионных ассоциатов, как нейтральных, которые не вносят вклад в проводимость раствора, так и крупных заряженных ассоциатов, которые имеют значительно меньшую подвижность по сравнению с индивидуальными ионами [6, 14].

Полноценное понимание этих явлений, необходимое для рационального применения подобных систем на практике, невозможно без детального представления о межчастичных взаимодействиях, характерных для каждого состава бинарной смеси ИЖ-молекулярный растворитель.

В настоящей работе сделана попытка проанализировать основные типы межчастичных взаимодействий в бинарных системах на основе ИЖ и молекулярных растворителей.

Подробно рассмотрены современные экспериментальные методы и методы молекулярного моделирования, используемые для исследования (а) специфических анизотропных взаимодействий в смесях ИЖ с молекулярными жидкостями, связанных с перераспределением электронной плотности, (б) коллективных, в первую очередь, динамических (транспортных) свойств.

Возможности подобного комплементарного подхода продемонстрированы на примере смесей солей 1-бутил-3-метилмидазолия ($Bmim^+$) и ацетонитрила.

Межчастичные взаимодействия в смесях ИЖ с молекулярными растворителями

Смеси ИЖ с молекулярными растворителями можно рассматривать как растворы электролитов, структура и свойства которых определяются балансом таких типов взаимодействий, как "катион-анион", "катион-катион" и "анион-анион", которые обуславливают существование ионных ассоциатов и агрегатов высоких порядков типа $[Cat_n An_m]^{-0/+}$, а также взаимодействий "катион-растворитель", "анион-растворитель", и "растворитель-растворитель". Специфика бинарных смесей на основе ИЖ в этом контексте заключается в том, что входящие в их состав ионы многоатомны и, как правило, асимметричны, в результате чего упомянутые выше взаимодействия следует рассматривать как анизотропные, подразумевающие преимущественную локализацию на каком-либо молекулярном фрагменте ("взаимодействующем центре" или "сайте"). Другой отличительной особенностью этих систем по сравнению с классическими растворами электролитов является полная смешиваемость ИЖ со многими молекулярными растворителями, что позволяет получать смеси, соответствующие как раствору ИЖ в молекулярном растворителе, так и смеси, соответствующие раствору молекулярного растворителя в ИЖ.

Межчастичные взаимодействия в смесях двух жидкостей различной природы при различных составах этих смесей можно представить как постепенный переход от одной чистой жидкости через раствор второй жидкости в первой к раствору первой жидкости во второй и в итоге к чистой второй жидкости. В таком способе представления проблемы постановка вопроса сводится к следующему: каким составам соответствуют указанные выше области и какие межчастичные взаимодействия являются определяющими в них.

В чистых дипольных апротонных жидкостях основным структурным мотивом является антипараллельная ориентация молекулярных диполей и определяющим взаимодействием принято считать диполь-дипольное, определенный вклад вносят и квадрупольные взаимодействия [15-18].

Для чистых ионных жидкостей до настоящего времени нет единого целостного представления об их структуре, в силу косвенной природы применяемых методов. Распространенной является точка зрения, согласно которой в жидком состоянии структура имидазолиевых ИЖ определяется сильными межкатионными кулоновскими взаимодействиями, которые относительно быстро экранируются при удалении от центрального иона (т.е. являются достаточно локальными) [19, 20]. Значительный вклад вносит также трехмерная сетка водородных связей между противоионами, прочность и структура которой определяется природой (поляризуемостью, поляризующим действием, размером и т.д.) аниона [21-23].

Исходя из упомянутых выше представлений о структуре чистых компонентов, для соответствующих смесей можно ожидать два основных явления, в которых может проявляться пере-

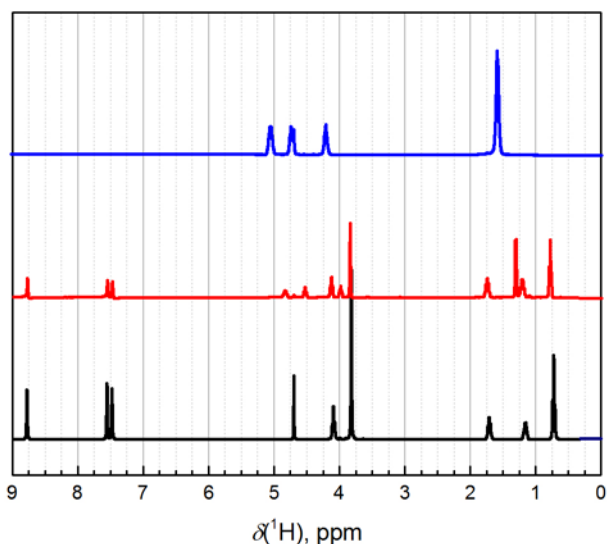


Рис. 1. Спектры ^1H -ЯМР для чистых жидкостей BmimTfO (черный) и PC(синий), а также для их эквимольной смеси (красный), полученные при 300 К на приборе Bruker Avance II 400. Смещение сигналов при смешении двух жидкостей по-разному выражено для разных типов сигналов.

методов, позволяющих выявить подобные эффекты следует выделить ЯМР спектроскопию и колебательную спектроскопию (ИК и КР). Метод ЯМР-спектроскопии дает возможность получить информацию об изменении электронного микроокружения каждого химически неэквивалентного ядра (пример изменения спектров ^1H -ЯМР в зависимости от состава приведен на рис. 1), о взаимном расположении некоторых ядер. Методы колебательной спектроскопии позволяют исследовать изменение характера колебаний молекулярного фрагмента и связанные с

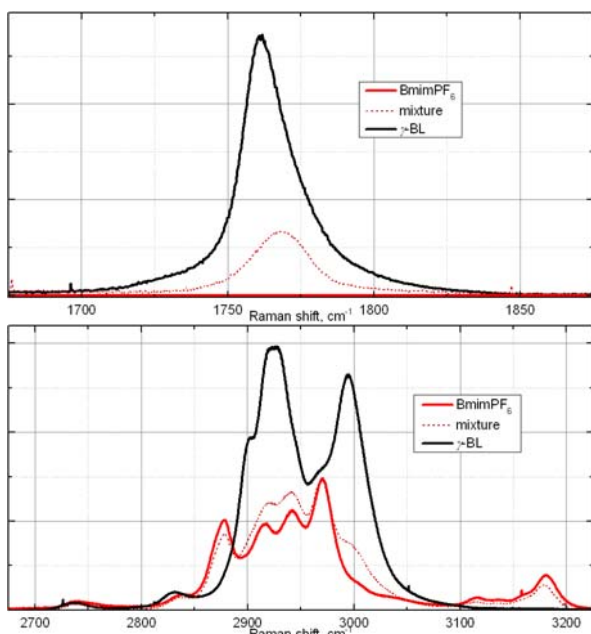


Рис. 2. КР-спектры в области валентных колебаний C=O группы (верхний) и валентных колебаний алифатических и ароматических C-H связей (нижний) для чистых жидкостей BmimPF₆ (красная сплошная линия) и γ -BL (черная сплошная линия), а также для эквимольной смеси (бордовая пунктирная линия).

распределение баланса возможных межчастичных взаимодействий при смене состава. Это ионная ассоциация/агрегация и ионная сольватация. При переходе от чистой ИЖ к чистому растворителю эти явления можно толковать как постепенное разрушение крупных ионных агрегатов (базовых структурных единиц чистых ИЖ) на меньшие, вплоть до ионных пар, и в очень разбавленных растворах полная диссоциация на "свободные" ионы. Взаимодействие растворителя с ИЖ можно представить комбинацией двух вкладов: специфического (проявление локализованных межчастичных взаимодействий) и неспецифического (ион-дипольного и дисперсионного).

Явления ионной ассоциации и сольватации на микроскопическом уровне проявляются в перераспределении электронной плотности на соответствующих сайтах взаимодействия, а следовательно и в изменении соответствующих силовых констант. Среди известных в настоящее время экспериментальных Явления ионной ассоциации и сольватации на микроскопическом уровне проявляются в перераспределении электронной плотности на соответствующих сайтах взаимодействия, а следовательно и в изменении соответствующих силовых констант. Среди известных в настоящее время экспериментальных изменений дипольного момента/поляризуемости/силовых констант, изменения в микроокружении сигнальных молекулярных фрагментов (примеры изменения КР спектров для колебаний в молекулярных фрагментах, вовлеченных в межчастичные взаимодействия, в зависимости от состава бинарной смеси ИЖ-молекулярный растворитель приведены на рис. 2).

Рассматриваемые два явления также находят отражение в "статистической" микроструктуре таких бинарных смесей, особенно в микроструктуре ионной подсистемы. Так, можно ожидать упорядоченное распределение противоионов в структуре ионных ассоциатов при высоких значениях степени ассоциации, а также упорядоченную ориентацию молекул растворителя вблизи ионов в случае специфической ионной сольватации. В настоящий момент экспериментально исследовать "статистическую" микроструктуру на различных временных и пространственных масштабах можно лишь при помощи дифракционных методов (различные методы дифракции рентгеновских лучей и нейтронов), недос-

татком которых является дороговизна и труднодоступность, а также сложность обработки экспериментальных данных. В то же время эти методы являются единственными "прямыми" методами исследования микроструктуры конденсированных сред в терминах пространственных корреляционных функций, например, функций радиального распределения.

Важную информацию об изменении характера межчастичных взаимодействий при изменении состава рассматриваемых бинарных смесей способны дать методы, характеризующие микроскопическую динамику и коэффициенты переноса (электропроводность, вязкость, коэффициент диффузии). Упомянутые в предыдущих абзацах методы можно назвать "структурными", поскольку они не учитывают в явном виде движение создающих сигнал частиц. В то же время информация об относительной скорости перемещения тех или иных частиц в совокупности с представлением о том, в состав каких надмолекулярных образований входят эти частицы, может являться достаточной базой для построения модели определяющих межчастичных взаимодействий и соответствующей микроструктуры. Среди современных экспериментальных методов, изучающих диффузию в конденсированных средах на микроскопическом уровне, следует выделить ЯМР-диффузометрию (NMR-diffusometry, DOSY) и квазиупругое рассеяние нейтронов (QENS) [24-32]. Оба этих метода сопряжены как со сложностями в обработке экспериментальных данных, так и с методическими сложностями в постановке эксперимента.

Несмотря на широкий набор экспериментальных подходов, направленных на выявление особенностей межчастичных взаимодействий в бинарных смесях ИЖ с молекулярными растворителями, как было указано выше, большинство из них являются косвенными методами, которым присущи определенные сложности в интерпретации. Современные методы *молекулярного моделирования* способны разрешить эти проблемы, а также дополнить картину данными, недоступными для экспериментальных методов. С точки зрения рассматриваемых явлений, эффектов и систем, комплементарными к предложенным экспериментальным методам, несомненно, следует назвать *квантово-химические расчеты*, сопряженные с современными методами анализа распределения электронной плотности, а также методы *молекулярно-динамического (МД) моделирования*.

Квантово-химические методы позволяют охарактеризовать распределение электронной плотности в стационарных состояниях (как правило, в энергетических минимумах) без привлечения упрощений и модельных соображений. Получаемые таким образом результаты можно интерпретировать в рамках различных теорий, среди которых особого внимания заслуживает квантовая теория «Атомов в молекулах» (QTAIM) [33, 34], как наиболее теоретически обоснованная и обладающая достаточной долей наглядности. Ограничением являются условия (как правило, при температуре абсолютного нуля и без влияния эффектов среды), а также размер систем, которые можно исследовать в таком подходе на современных вычислительных ресурсах — это молекулярные и небольшие надмолекулярные образования.

Методы молекулярно-динамического моделирования позволяют исследовать системы большего размера (тысячи и более атомов), а также при конечной температуре с явным учетом теплового движения на протяжении времени "наблюдения" (сотни пикосекунд — десятки наносекунд), тем самым позволяя накапливать информацию, усредненную по ансамблю частиц. В случае квантового молекулярно-динамического моделирования возможно даже максимально теоретически обоснованно учесть все эффекты взаимодействия, но вычислительная стоимость этого метода накладывает значительные ограничения на размеры изучаемых систем и доступные времена моделирования (сотни атомов, десятки пикосекунд). В классическом МД моделировании при упрощении описания взаимодействий далеко не всегда удается достигнуть времен моделирования, соответствующих реальным экспериментальным временам наблюдения.

Бинарные системы на основе Bmim^+ в ацетонитриле: пример комплементарного применения экспериментальных и теоретических методов исследования

Как свидетельствует литературный обзор, ИЖ на основе Bmim^+ с анионами тетрафторобората (BF_4^-), гексафторофосфата (PF_6^-), трифторометилсульфоната (CF_3SO_3^- , TfO^-) и бис(трифторометилсульфонил)имида ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, TFSI^-) рассматриваются как одни из наиболее перспективных для разработки и оптимизации современных накопителей электрической энергии (литий-ионные аккумуляторы [7, 9, 35-37] и суперконденсаторы [6, 38-43]). Выбор

ацетонитрила как растворителя обусловлен его широким применением в электрохимии [44], а также тем фактом, что в смесях ИЖ с АН наблюдается существенный рост удельной проводимости [45], способствующий практическому применению указанных ИЖ. Структурные формулы молекулярного растворителя и ионов, составляющих использованные ИЖ, приведены на рис. 4.

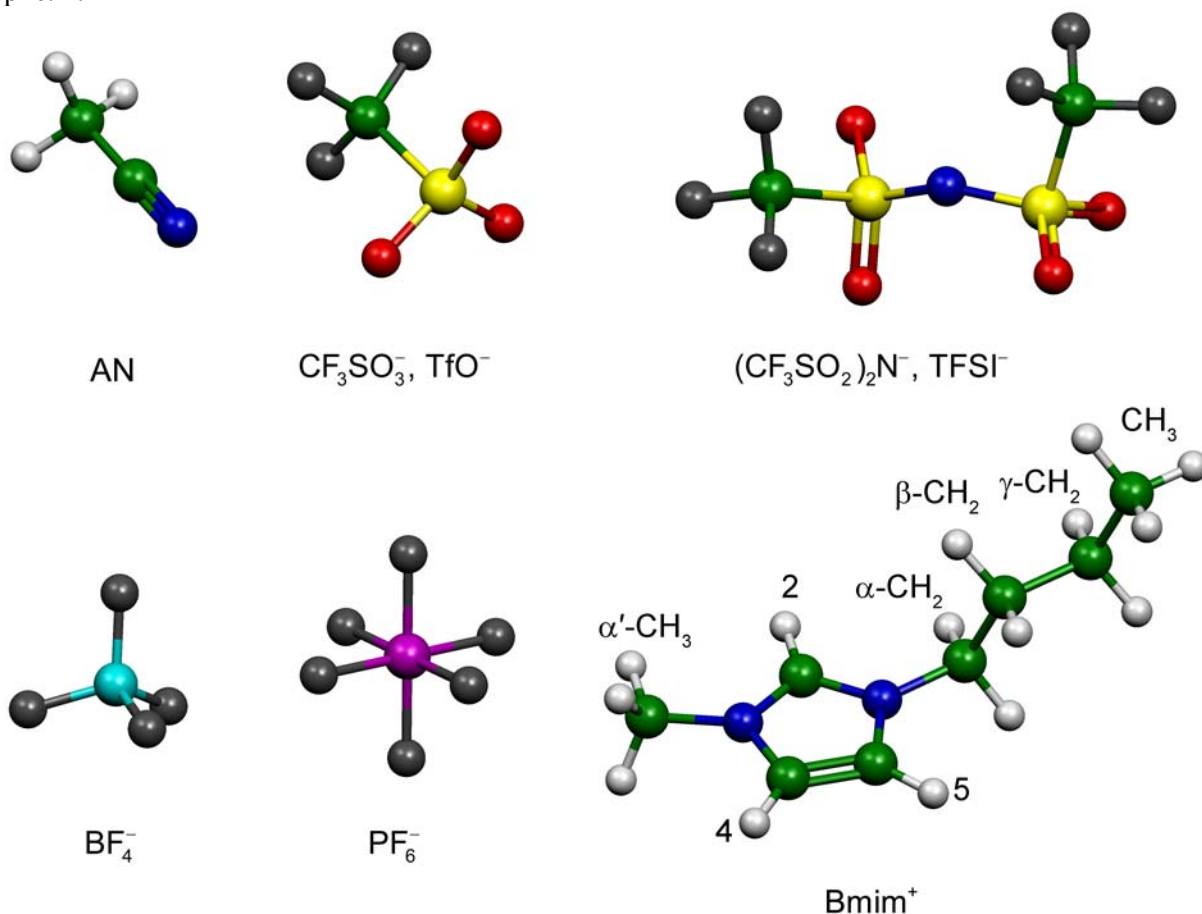


Рис. 4. Структурные формулы и условные обозначения групп атомов объектов исследования.

Как видно из рисунка 5, при разбавлении всех ИЖ растворителем химические сдвиги всех групп протонов монотонно увеличиваются. При этом монотонный ход этого изменения соблюдается вплоть до очень низких концентраций (~ 1 мольн. %, что примерно соответствует молярной концентрации 0.01 моль дм⁻³) для ионных жидкостей BmimTFSI и BmimPF₆, тогда как для BmimTfO и для BmimBF₄ в случае кольцевых протонов наблюдается насыщение и даже экстремум (особенно заметно для сигналов 2H).

Этот эффект можно объяснить, если предположить, что в самой разбавленной части исследованного концентрационного диапазона определяющим явлением является диссоциация наименьших ионных ассоциатов (ионных пар) на "свободные ионы", причем для BmimTfO и BmimBF₄ это сопряжено с разрывом слабых водородных связей между имидазольными атомами водорода и электроотрицательными атомами аниона. Характер зависимостей на рисунке 5 показывает, что в случае BmimTfO эти взаимодействия практически полностью локализованы у атома 2H, тогда как для BmimBF₄ они примерно равнозначны для всех атомов имидазольного кольца, но преимущественно локализованы у атома 2H.

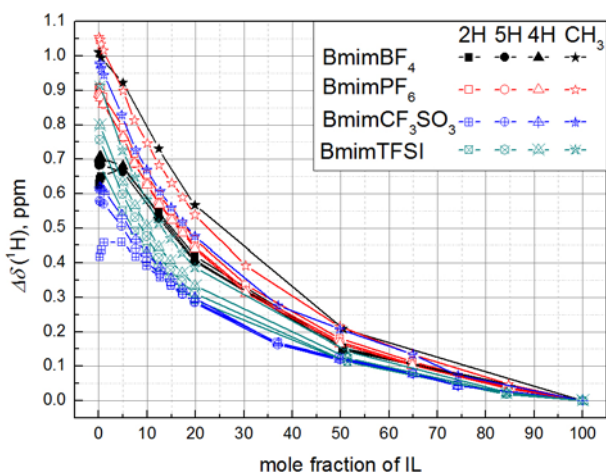


Рис. 5. Концентрационная зависимость изменений (по отношению к чистым ИЖ) химических сдвигов сигналов некоторых групп протонов катиона $Vmim^+$ в смесях ИЖ с AN

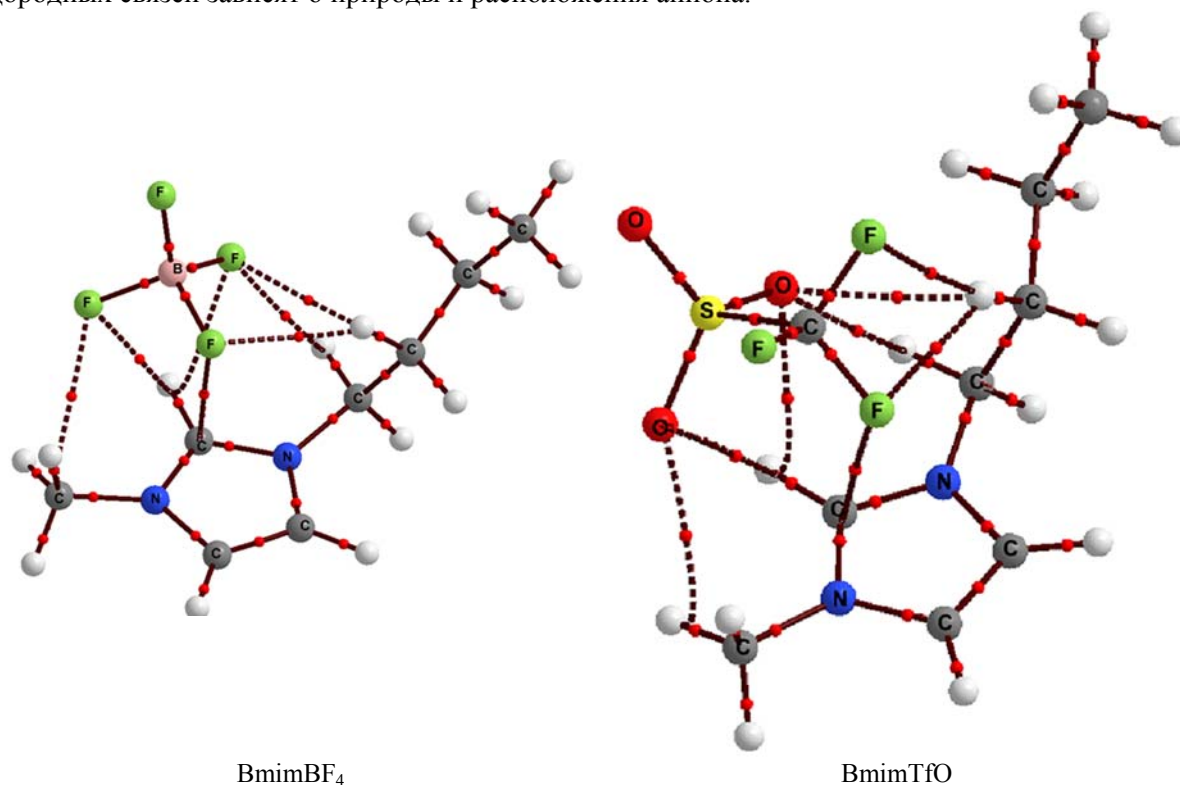
BF_4^- может образовывать водородные связи со всеми имидазольевыми протонами и близлежащими алкильными протонами. Модель для асимметричного аниона TfO^- предполагает, что сульфатная группа локализована у протона 2H, а трифторметильная группа может занимать различные положения над кольцом и в результате образовывать слабые водородные связи с $\alpha\text{-CH}_2$ и $\alpha'\text{-CH}_3$ протонами. В случае $VmimTFSI$ и $VmimPF_6$ никаких межмолекулярных контактов типа H-F не наблюдается даже при такой высокой концентрации, где можно ожидать наличие значительного количества ионных ассоциатов (как минимум ионных пар). Таким образом, для последних двух ИЖ можно ожидать очень низкую степень ассоциации даже в достаточно концентрированных растворах или же время жизни данных ассоциатов слишком мало, чтобы соответствующие эффекты были зафиксированы методом ЯМР.

Таблица 1. Качественные результаты $^1H\text{-}^{19}F$ NOESY эксперимента для смесей ИЖ с AN состава 12.5 мольн. % ИЖ (~ 1.7 моль dm^{-3})

ИЖ	Тип протона			
	2H	4H	5H	$\alpha\text{-CH}_2/\alpha'\text{-CH}_3$
$VmimBF_4$	"средний контакт"			
$VmimPF_6$	-			
$VmimTfO$	-			"средний контакт"

Совокупность приведенных выше экспериментальных результатов можно подкрепить результатами квантово-химических расчетов оптимальной геометрии изолированных ионных пар соответствующих ИЖ, а также анализом соответствующего распределения электронной плотности в рамках подхода QTAIM (рис. 6). Во всех оптимизированных структурах ионных пар анион располагается вблизи имидазольевого кольца. В случае симметричных и/или крупных анионов с диффузным распределением электронной плотности конфигурации с различным расположением аниона (вблизи атомов 2,4,5, над и под кольцом) достаточно близки по энергиям и могут наблюдаться в достаточном количестве при комнатной температуре. Напротив, небольшие или асимметричные анионы с локализованным отрицательным зарядом дают единственную энергетически выгодную конфигурацию, в которой наиболее отрицательно заряженные атомы располагаются в непосредственной близости от атома 2H [46-48]. В терминах теории QTAIM существуют общепринятые критерии образования слабых водородных связей [49]: наличие критической точки связи, значение электронной плотности в которой находится в пределах 0.002-0.035 а.е., а лапласиана электронной плотности – в пределах 0.024-0.139 а.е., увеличение заряда атома водорода и общий перенос заряда между донором и акцептором. Природа таких водородных связей определяется как преимущественно электростатическая. Для всех рассматриваемых ИЖ по результатам QTAIM-анализа наблюдаются слабые водородные связи

между атомами водорода имидазолевого кольца, а также прилегающих алкильных атомов водорода и электроотрицательными атомами противоионов. Количество и прочность этих водородных связей зависят от природы и расположения аниона.

VmimBF₄

VmimTfO

Рис. 6. Молекулярные графы, полученные в результате QTAИМ анализа [50], для наиболее энергетически выгодных структур VmimBF₄ и VmimTfO, рассчитанных на уровне теории M06-2x/aug-cc-pVDZ в программном пакете Gaussian 09 [51]. Пути водородных связей показаны пунктиром, а критические точки связей – маленькими красными сферами.

Метод ЯМР позволяет также исследовать диффузию молекулярных образований, содержащих магнитно активные ядра. Так нами для смесей VmimPF₆ с AN была исследована диффузия анионов (по наблюдаемому ядру ³¹P), а также катиона и растворителя (по наблюдаемому ядру ¹H). Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии всех этих частиц достаточно хорошо описывается экспоненциальной функцией в шкале мольных долей ИЖ, однако больший интерес представляет анализ концентрационных зависимостей относительных коэффициентов диффузии, представленный на рис. 7. Отчетливо видно, что данная зависимость для пары растворитель-катион имеет два различных "концентрационных режима" – вплоть до мольной доли ИЖ 20% данное соотношение коэффициентов диффузии не зависит от состава, т.е. движение катионов и молекул растворителя замедляется одинаково при увеличении содержания ИЖ, тогда как в концентрированных растворах это соотношение монотонно возрастает, т.е. движение катиона замедляется в значительно большей степени. Имеющиеся в наличии данные о диффузии аниона не позволяют сделать аналогичный вывод о скорости его диффузии по отношению к растворителю.

Интересно отметить, что в разбавленных растворах анион движется быстрее катиона ($D(\text{PF}_6^-)/D(\text{Vmim}^+) > 1$), что согласуется с их относительными размерами в соответствии с законом Стокса, тогда как в концентрированных растворах и в чистых ИЖ катион движется быстрее аниона. Одним из возможных объяснений данного поведения таких систем, которое также высказывалось в литературе [52], является то, что в концентрированных растворах и в чистых ИЖ основными структурными единицами являются крупные ионные агрегаты, в том числе и заряженные. Среди последних преобладают отрицательно заряженные – обогащенные анионами, тогда как катионы преимущественно входят в состав меньших агрегатов или существуют в "свободном" виде. В результате в наблюдаемую диффузию аниона при таких составах смесей

основной вклад вносит диффузия крупных ионных агрегатов, которые в силу своих значительных размеров и массы движутся медленнее образований, обогащенных катионами.

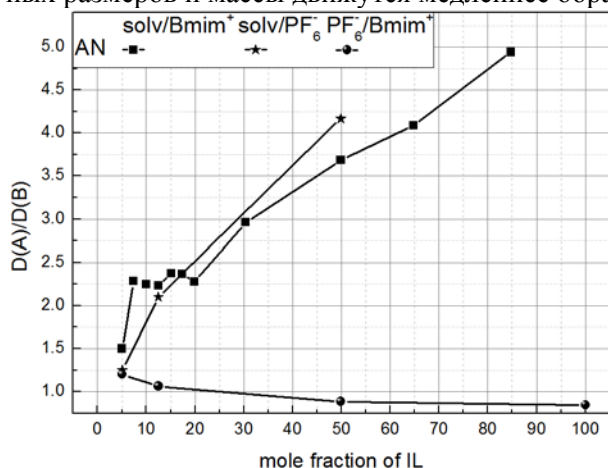


Рис. 7. Концентрационная зависимость отношения коэффициентов диффузии частиц различного типа в смесях BmimPF₆ с AN

В данной работе приведены лишь избранные результаты комплементарного применения различных экспериментальных и теоретических подходов к поставленной проблеме. Среди упомянутых во второй части, но не затронутых в примерах методов остались методы колебательной спектроскопии, молекулярно-динамического моделирования и различные методы рассеяния.

Смеси имидазолиевых ИЖ с молекулярными растворителями достаточно давно изучаются методами ИК и КР спектроскопии [53-60], однако эти исследования преимущественно сфокусированы на смесях ИЖ с водой и другими водородносвязанными жидкостями. Следует также отметить, что наблюдаемые спектрально эффекты весьма незначительны и выводы о том, связано ли

наблюдаемое спектральное изменение с появлением новой полосы или с простым сдвигом исходных полос, невозможны без привлечения таких современных методов анализа спектральных данных, как анализ главных компонент (PCA), двумерная корреляционная спектроскопия и родственных им методов [53, 59, 60].

Как было упомянуто выше, методы квантовой молекулярной динамики чрезвычайно ресурсозатратны, что делает их практически неприменимыми к данным системам с учетом их очень медленной релаксации [61, 62]. В то же время на уровне классического молекулярно-динамического моделирования существует обширная научная дискуссия о необходимости и способе учета поляризации и снижения эффективного заряда ионов [45, 63-68]. Таким образом, даже существующие результаты классического моделирования смесей имидазолиевых ИЖ с AN следует трактовать с оглядкой на все допущения, использованные при построении модели взаимодействий.

Методы рассеяния, в силу дороговизны и сложности организации эксперимента, не так часто применялись к ИЖ и их смесям с молекулярными растворителями [24, 69-71]. Как правило, данные работы используют метод малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) и фокусируются на смесях, в которых при некоторых составах наблюдаются микрогетерогенности. Работ, в которых была бы исследована непосредственно микроструктура и динамика частиц в таких системах, нам неизвестно. С другой стороны, такой мощный метод исследования микродинамики частиц как квазиупругое рассеяние нейтронов (QENS) мог бы дать чрезвычайно ценную информацию о характерных временных шкалах трансляционного и вращательного движения различных типов частиц (ионов и молекул).

Выводы

На основании детального анализа характера межчастичных взаимодействий в бинарных смесях ИЖ с молекулярными растворителями сформулирована стратегия исследования подобного рода систем, позволяющая получать достоверную информацию как об анизотропных специфических взаимодействиях, так и о неспецифических универсальных ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействиях. В основу стратегии положена идея о комплементарном использовании экспериментальных методов и методов молекулярного моделирования.

В данной работе на примере смесей солей 1-бутил-3-метилимидазолия с AN показана возможность комплементарного применения экспериментальных и теоретических методов (методов молекулярного моделирования) для изучения межчастичных взаимодействий и их влияния на свойства этих смесей в зависимости от состава.

В частности показано, что катион-анионные взаимодействия определяются природой аниона и локализованы на имидазольном кольце катиона. При этом сольватационные эффекты носят скорее неспецифический характер как для катиона, так и для аниона.

Диффузия катиона и аниона при изменении состава изменяются по-разному, концентрационные диапазоны различных диффузионных режимов не соответствуют концентрационным диапазонам различных ассоциатов.

Литература / References

1. Hallett J. P., Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2 // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. Iss. 5. – P. 3508-3576.
2. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K. I., Kuwabata S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. Iss. 11. – P. 1196-1221.
3. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications // *Appl. Catal., A: General.* – 2010. – V. 373. Iss. 1-2. – P. 1-56.
4. Giernoth R. Task-specific ionic liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. Iss. 16. – P. 2834-2839.
5. Patel D. D., Lee J.-M. Applications of ionic liquids // *Chem. Rec.* – 2012. – V. 12. Iss. 3. – P. 329-355.
6. Stoppa A., Hunger J., Buchner R. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – V. 54. Iss. 2. – P. 472-479.
7. Wang H., Liu S., Huang K., Yin X., Liu Y., Peng S. BMIMBF₄ ionic liquid mixtures electrolyte for Li-ion batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V. 7. Iss. 2. – P. 1688-1698.
8. Rizzuto A. M., Pennington R. L., Sienerth K. D. Study of the BMIM-PF₆: acetonitrile binary mixture as a solvent for electrochemical studies involving CO₂ // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56. Iss. 14. – P. 5003-5009.
9. Chagnes A., Diaw M., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 145. Iss. 1. – P. 82-88.
10. Trivedi S., Sarkar A., Pandey S. Solvatochromic absorbance probe behavior within 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + propylene carbonate: preferential solvation or solvent-solvent interaction? // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 147. Iss. 1. – P. 36-42.
11. Wang J., Tian Y., Zhao Y., Zhuo K. A volumetric and viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone and N, N - dimethylformamide // *Green Chem.* – 2003. – V. 5. Iss. 5. – P. 618-622.
12. Li W., Zhang Z., Han B., Hu S., Xie Y., Yang G. Effect of water and organic solvents on the ionic dissociation of ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. Iss. 23. – P. 6452-6456.
13. Zafarani-Moattar M. T., Majdan-Cegincara R. Viscosity, density, speed of sound, and refractive index of binary mixtures of organic solvent + ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52. Iss. 6. – P. 2359-2364.
14. Stoppa A., Hunger J., Hefter G., Buchner R. Structure and dynamics of 1-N-alkyl-3-N-methylimidazolium tetrafluoroborate + acetonitrile mixtures // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. Iss. 25. – P. 7509-7521.
15. Wright D., El-Shall M. S. Monte Carlo simulation of acetonitrile clusters [CH₃CN]_N, N=2–256: melting transitions and even/odd character of small clusters (N=2–9), heat capacities, density profiles, fractal dimension, intracuster dimerization, and dipole orientation // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100. Iss. 5. – P. 3791-3802.
16. Cabaleiro-Lago E. M., Hermida-Ramón J. M., Peña-Gallego A., Martínez-Núñez E., Fernández-Ramos A. Intermolecular interactions and cooperative effects in acetonitrile clusters. An ab initio molecular orbital study // *J. Mol. Struct. – THEOCHEM.* – 2000. – V. 498. Iss. 1-3. – P. 21-28.
17. Mennucci B., da Silva C. O. A quantum mechanical strategy to investigate the structure of liquids: the cases of acetonitrile, formamide, and their mixture // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. Iss. 22. – P. 6803-3813.

18. Nigam S., Majumder C. Growth pattern and electronic properties of acetonitrile clusters: a density functional study // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 128. Iss. 21. – P. 214307.
19. Angenendt K., Johansson P. Ionic liquid structures from large density functional theory calculations using mindless configurations // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. Iss. 48. – P. 20577-20582.
20. Tokuda H., Tsuzuki S., Susan M. A. B. H., Hayamizu K., Watanabe M. How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. Iss. 39. – P. 19593-19600.
21. Avent A. G., Chaloner P. A., Day M. P., Seddon K. R., Welton T. Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1994. – 23. – P. 3405-3413.
22. Bonhôte P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. Iss. 5. – P. 1168-1178.
23. Consorti C. S., Suarez P. A. Z., de Souza R. F., Burrow R. A., Farrar D. H., Lough A. J., Loh W., da Silva L. H. M., Dupont J. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. Iss. 10. – P. 4341-4349.
24. Aoun B., Goldbach A., Gonzalez M. A., Kohara S., Price D. L., Saboungi M.-L. Nanoscale heterogeneity in alkyl-methylimidazolium bromide ionic liquids // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. Iss. 10. – P. 104509.
25. Triolo A., Mandanici A., Russina O., Rodriguez-Mora V., Cutroni M., Hardacre C., Nieuwenhuyzen M., Bleif H.-J., Keller L., Ramos M. A. Thermodynamics, structure, and dynamics in room temperature ionic liquids: the case of 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. Iss. 42. – P. 21357-21364.
26. Russina O., Beiner M., Pappas C., Russina M., Arrighi V., Unruh T., Mullan C. L., Hardacre C., Triolo A. Temperature dependence of the primary relaxation in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. Iss. 25. – P. 8469-8474.
27. Mamontov E., Luo H., Dai S. Proton dynamics in N,N,N',N'-tetramethylguanidinium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide protic ionic liquid probed by quasielastic neutron scattering // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 113. Iss. 1. – P. 159-169.
28. Kofu M., Someya T., Tatsumi S., Ueno K., Ueki T., Watanabe M., Matsunaga T., Shibayama M., Sakai V. G., Tyagi M., Yamamuro O. Microscopic insights into ion gel dynamics using neutron spectroscopy // *Soft Matter.* – 2012. – V. 8. Iss. 30. – P. 7888-7897.
29. Hoarfrost M. L., Tyagi M., Segalman R. A., Reimer J. A. Proton hopping and long-range transport in the protic ionic liquid [Im][TFSI], probed by pulsed-field gradient NMR and quasi-elastic neutron scattering // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. Iss. 28. – P. 8201-8209.
30. De Roche J., Gordon C. M., Imrie C. T., Ingram M. D., Kennedy A. R., Lo Celso F., Triolo A. Application of complementary experimental techniques to characterization of the phase behavior of [C16mim][PF₆] and [C14mim][PF₆] // *Chemistry of Materials.* – 2003. – V. 15. Iss. 16. – P. 3089-3097.
31. Aoun B., González M. A., Ollivier J., Russina M., Izaola Z., Price D. L., Saboungi M.-L. Translational and reorientational dynamics of an imidazolium-based ionic liquid // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. Iss. 17. – P. 2503-2507.
32. Triolo A., Russina O., Arrighi V., Juranyi F., Janssen S., Gordon C. M. Quasielastic neutron scattering characterization of the relaxation processes in a room temperature ionic liquid // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. Iss. 16. – P. 8549-8557.
33. Bader R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. Iss. 5. – P. 893-928.
34. Bader R. F. W. Atoms in molecules // *Acc. Chem. Res.* – 1985. – V. 18. Iss. 1. – P. 9-15.
35. Umebayashi Y., Mitsugi T., Fukuda S., Fujimori T., Fujii K., Kanzaki R., Takeuchi M., Ishiguro S.-I. Lithium ion solvation in room-temperature ionic liquids involving bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion studied by Raman spectroscopy and DFT calculations // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. Iss. 45. – P. 13028-13032.
36. Chagnes A., Allouchi H., Carré B., Lemordant D. Thermal analysis of γ -butyrolactone + 1-butyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids mixtures // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. Iss. 15-16. – P. 1419-1427.

37. Angenendt K., Johansson P. Ionic liquid based lithium battery electrolytes: charge carriers and interactions derived by density functional theory calculations // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. Iss. 24. – P. 7808-7813.
38. Huang J., Sumpter B. G., Meunier V. A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbon materials, and electrolytes // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14. Iss. 22. – P. 6614-6626.
39. Noda A., Hayamizu K., Watanabe M. Pulsed-Gradient Spin-Echo ¹H and ¹⁹F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. Iss. 20. – P. 4603-4610.
40. Shim Y., Kim H. J. Nanoporous carbon supercapacitors in an ionic liquid: a computer simulation study // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. Iss. 4. – P. 2345-2355.
41. Singh R., Monk J., Hung F. R. A computational study of the behavior of the ionic liquid [BMIM+][PF6-] confined inside multiwalled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. Iss. 36. – P. 15478-15485.
42. Feng G., Qiao R., Huang J., Dai S., Sumpter B. G., Meunier V. The importance of ion size and electrode curvature on electrical double layers in ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. Iss. 3. – P. 1152.
43. Merlet C., Rotenberg B., Madden P. A., Taberna P.-L., Simon P., Gogotsi Y., Salanne M. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes // *Nature Materials.* – 2012. – V. 11. Iss. 4. – P. 306-310.
44. Izutsu K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions.* – Weinheim: John Wiley & Sons, 2010. – 432 p.
45. Chaban V. V., Voroshylova I. V., Kalugin O. N., Prezhdo O. V. Acetonitrile boosts conductivity of imidazolium ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. Iss. 26. – P. 7719-7727.
46. Hunt P. A., Kirchner B., Welton T. Characterising the electronic structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. Iss. 26. – P. 6762-6775.
47. Hunt P. A., Gould I. R. Structural characterization of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair using ab initio methods // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. Iss. 6. – P. 2269-2282.
48. Kirchner B. Ionic liquids from theoretical investigations, in *Topics in Current Chemistry / Ionic Liquids.* – Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. – P. 213-262.
49. Koch U., Popelier P. L. A. Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. Iss. 41. – P. 9747-9754.
50. Keith T. A. AIMAll (Version 10.05.04). 2010.
51. 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.
52. Chen W.-T., Hsu W.-Y., Lin M.-Y., Tai C.-C., Wang S.-P., Sun I. W. Isolated BMI+ cations are more than isolated PF6- anions in the room temperature 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMI-PF6) ionic liquid // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2010. – V. 57. Iss. 6. – P. 1293-1298.
53. López-Pastor M., Ayora-Cañada M. J., Valcárcel M., Lendl B. Association of methanol and water in ionic liquids elucidated by infrared spectroscopy using two-dimensional correlation and multivariate curve resolution // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. Iss. 22. – P. 10896-10902.
54. Buffeteau T., Grondin J., Danten Y., Lassègues J.-C. Imidazolium-based ionic liquids: quantitative aspects in the far-infrared region // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. Iss. 22. – P. 7587-7592.

55. Umebayashi Y., Jiang J.-C., Lin K.-H., Shan Y.-L., Fujii K., Seki S., Ishiguro S.-I., Lin S. H., Chang H.-C. Solvation and microscopic properties of ionic liquid/acetonitrile mixtures probed by high-pressure infrared spectroscopy // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 131. Iss. 23. – P. 234502.
56. Garcia H. C., de Oliveira L. F. C., Nicolau B. G., Ribeiro M. C. C. Raman spectra of acetonitrile in imidazolium ionic liquids // *J. Raman Spectrosc.* – 2010. – V. 41. Iss. 12. – P. 1720-1724.
57. Andanson J.-M., Jutz F., Baiker A. Supercritical CO₂/ionic liquid systems: what can we extract from infrared and raman spectra? // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. Iss. 30. – P. 10249-10254.
58. Singh T., Kumar A. Cation–anion–water interactions in aqueous mixtures of imidazolium based ionic liquids // *Vib. Spectrosc.* – 2011. – V. 55. Iss. 1. – P. 119-125.
59. Zhang L., Xu Z., Wang Y., Li H. Prediction of the solvation and structural properties of ionic liquids in water by two-dimensional correlation spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. Iss. 20. – P. 6411-6419.
60. Aleksa V., Kausteklis J., Klimavicius V., Gdaniec Z., Balevicius V. Raman and NMR spectroscopy study of liquid crystalline ionogel phase in ionic liquid/H₂O mixtures: the states of water // *J. Mol. Struct.* – 2011. – V. 993. Iss. 1–3. – P. 91-96.
61. Spickermann C., Thar J., Lehmann S. B. C., Zahn S., Hunger J., Buchner R., Hunt P. A., Welton T., Kirchner B. Why are ionic liquid ions mainly associated in water? A Car–Parrinello study of 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride water mixture // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. Iss. 10. – P. 104505.
62. Marekha B. A., Kalugin O. N., Idrissi A., Trachevskii V. V. Microscopic structure of ion pairs formed by [Bmim+BF₄-] and [Bmim+TfO-] // *Book of abstracts of 'Molecular association in fluid phases and at fluid interfaces. EMLG/JMLG Annual Meeting 2012'*. – Eger, Hungary, 5-9 September, 2012. – P. 39.
63. Maginn E. J. Atomistic simulation of the thermodynamic and transport properties of ionic liquids // *Acc. Chem. Res.* – 2007. – V. 40. Iss. 11. – P. 1200-1207.
64. Wu X., Liu Z., Huang S., Wang W. Molecular dynamics simulation of room-temperature ionic liquid mixture of [bmim][BF₄] and acetonitrile by a refined force field // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. Iss. 14. – P. 2771-2779.
65. Chaban V. Polarizability versus mobility: atomistic force field for ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. Iss. 35. – P. 16055-16062.
66. Chaban V. V., Prezhdo O. V. A new force field model of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and acetonitrile mixtures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. Iss. 43. – P. 19345-19354.
67. Chaban V. V., Voroshylova I. V., Kalugin O. N. A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. Iss. 17. – P. 7910-7920.
68. Chaban V., Voroshylova I. V., Kalugin O. The phenomenological account for electronic polarization in ionic liquid // *ECS Trans.* – 2011. – V. 33. Iss. 28. – P. 43-55.
69. Shimomura T., Fujii K., Takamuku T. Effects of the alkyl-chain length on the mixing state of imidazolium-based ionic liquid-methanol solutions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. Iss. 38. – P. 12316-12324.
70. Singh T., Kumar A. Aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions: effect of alkyl chain length, cations, and anions // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. Iss. 27. – P. 7843-7851.
71. Takamuku T., Honda Y., Fujii K., Kittaka S. Aggregation of imidazolium ionic liquids in molecular liquids studied by small-angle neutron scattering and NMR // *Anal. Sci.* – 2008. – V. 24. Iss. 10. – P. 1285-1290.

Поступила в редакцию 14 июня 2012 г.

Б. А. Мареха, О. М. Калугін, А. Ідріссі, М. Бріа. Проблеми експериментального та теоретичного дослідження міжчастинкових взаємодій у сумішах імідазолієвих іонних рідин з молекулярними розчинниками.

Розглянуто стратегію дослідження різних типів міжчастинкових взаємодій (іон-іонних, іон-молекулярних та міжмолекулярних) та явищ (іонна асоціація та сольватація) у бінарних сумішах іонних рідин (ІР) з молекулярними розчинниками. Для дослідження локалізованих взаємодій, спряжених з перерозподілом електронної густини, логічно використовувати комбінацію спектральних методів (ЯМР, ІЧ, КР) та квантово-хімічних розрахунків сумісно з теорією "Атоми в молекулах" QТАІМ. Для вивчення ненаправлених багаточастинкових взаємодій, статистичної мікроструктури та мікродинаміки, вбачається доцільним комплексне використання методів розсіяння (рентгенівських променів та нейтронів), дифузійних методів (ЯМР-дифузія, квазіпружне розсіяння нейтронів) та молекулярно-динамічного моделювання.

На прикладі сумішей ІЖ з 1-бутил-3-метилімідазолієм та ацетонітрила встановлено, що специфічні катіон-аніонні взаємодії визначаються структурою аніона та локалізовані на імідазолієвому кільці катіона. Співвідношення коефіцієнтів самодифузії катіона та аніона інвертує зі зміною складу та складним чином пов'язане з іон-іонними асоціативними рівновагами.

Ключові слова: іонна рідина, 1-бутил-3-метилімідазолій-катіон, молекулярний розчинник, ацетонітрил, ІЧ та КР-спектроскопія, ЯМР-спектроскопія, квантово-хімічні розрахунки, молекулярно-динамічне моделювання, дифузія.

B. A. Marekha, O. N. Kalugin, A. Idrissi, M. Bria. Problems of experimental and theoretical investigation of interparticle interactions in mixtures of imidazolium ionic liquids with molecular solvents.

A strategy to investigate various types of interparticle interactions (ion-ion, ion-molecular and intermolecular ones) and phenomena (ionic association and solvation) in binary mixtures of ionic liquids (ILs) with molecular solvents is discussed. In order to study localized interactions coupled with electron density redistribution it is reasonable to use a combination of spectral methods (NMR, IR, Raman) and quantum chemical calculations together with 'Atoms in molecules' theory QТАІМ. To examine nondirectional multiparticle interactions, statistical microstructure and microdynamics it seems reasonable to use in a complementary way scattering methods (X-rays and neutrons), diffusion methods (NMR-diffusion, quasi-elastic neutron scattering) and molecular dynamics simulation.

By the example of mixtures of ILs with 1-butyl-3-methylimidazolium and of acetonitrile it has been found that specific cation-anion interactions are determined by the structure of anion and are localized at imidazolium ring of cation. Ratio of self-diffusion coefficients of cation and anion is inverted as the composition changes and it depends in a complex manner on ion-ion association equilibria.

Key words: ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium cation, molecular solvent, acetonitrile, IR and Raman spectroscopy, NMR spectroscopy, quantum chemical calculations, molecular dynamics simulations, diffusion.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 544.35

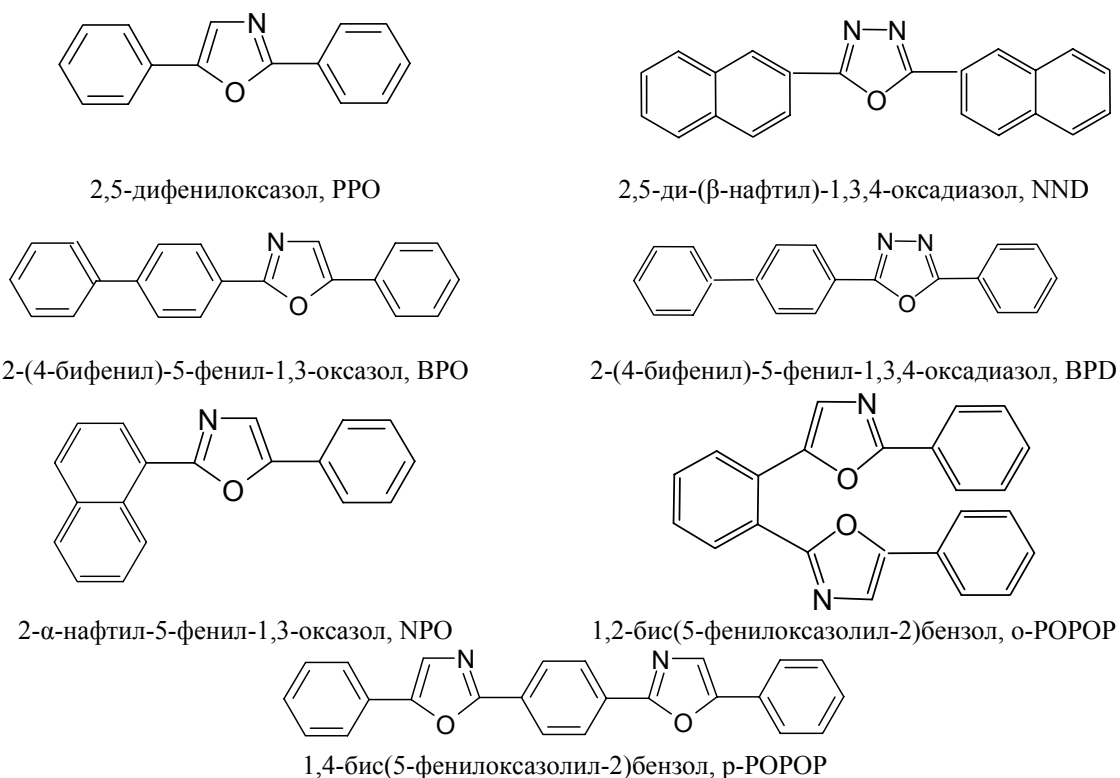
ВРЕМЯ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛА И ОКСАДИАЗОЛА В СИСТЕМАХ ВОДА-ЭТАНОЛ И ВОДА-АЦЕТОН**О. Н. Лукавенко, С. В. Ельцов**

Определены времена жизни возбужденного состояния люминофоров: 2,5 дифенил-1,3-оксазола (PPO), 2 (4 бифенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (BPD), 2,5 ди-(β-нафтил)-1,3,4 оксадиазола (NND), 2-(4-бифенил)-5-фенил-1,3-оксазола (BPO), 2-α-нафтил-5-фенил-1,3-оксазола (NPO), 1,4 бис(5-фенилоксазолил-2)бензола (p-POPOP) и 1,2-бис(5-фенилоксазолил-2)бензола (o-POPOP) в бинарных смесях вода-этанол и вода-ацетон при 298.15 К. Установлено, что для большинства из исследованных люминофоров времена жизни возбужденного состояния меняются незначительно при переходе от органического растворителя к воде. Проведен многопараметрический корреляционный анализ зависимости времён жизни возбужденного состояния люминофоров от параметров полярности среды в смешанных растворителях. Установлено, что существует корреляция только между зависимостями времени жизни орто- и пара POPOP, а также BPO, с параметром растворимости Гильдебранда или параметром Райхардта.

Ключевые слова: время жизни возбужденного состояния, оксазол, оксадиазол, смешанные бинарные растворители, сольватация, параметры полярности, энергия образования полости, параметр Райхардта.

Введение

Соединения ряда оксазола и оксадиазола зарекомендовали себя как эффективные люминофоры, которые находят широкое применение в жидких и пластмассовых сцинтилляторах, в лазерах на красителях, а также в качестве флуоресцентных зондов и меток в медицине и биологии [1-3]. Изучение спектральных свойств, а также сольватации подобных люминофоров в растворителях различной природы представляет большой интерес.

**Рис. 1.** Формулы исследованных соединений.

Настоящая работа посвящена изучению времён жизни возбужденного состояния люминофоров: 2,5-дифенил-1,3-оксазола (PPO), 2-(4-бифенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (BPD), 2,5-ди-(β-нафтил)-1,3,4-оксадиазола (NND), 2-(4-бифенил)-5-фенил-1,3-оксазола (BPO), 2-α-нафтил-5-фенил-1,3-оксазола (NPO), 1,4-бис(5-фенилоксазоллил-2)бензола (p-POPOP) и 1,2-бис(5-фенилоксазоллил-2)бензола (o-POPOP) в системах вода-этанол и вода-ацетон.

Целью исследования является выявление закономерностей влияния природы и состава смешанных растворителей вода-этанол и вода-ацетон на времена жизни возбужденного состояния данных люминофоров.

Настоящая работа является продолжением работ, опубликованных нами ранее [4, 5], и посвящена изучению зависимости времени жизни возбужденного состояния производных оксазола и оксадиазола от параметров полярности растворителя в системах вода-этанол и вода-ацетон. Формулы исследованных соединений приведены на рис. 1.

Экспериментальная часть

Этиловый спирт и ацетон очищали по стандартным методикам [6]. Чистоту полученных растворителей определяли денсиметрически и спектрофотометрически, она составляла $x \geq 0.995$.

Для приготовления водно-органических смесей использовали бидистиллированную воду, растворы готовили весовым методом.

PPO (2,5-дифенил-1,3-оксазол), использованный в работе, был синтезирован и очищен в НИИ химии при ХНУ имени В.Н.Каразина. BPO (2-(4-бифенил)-5-фенил-1,3-оксазол), BPD (2-(4-бифенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол), NPO (2-α-нафтил-5-фенил-1,3-оксазол), NND (2,5-ди-(β-нафтил)-1,3,4-оксадиазол), и o-POPOP (1,2-бис(5-фенилоксазоллил-2)бензол) были синтезированы и очищены в институте Монокристаллов НАНУ. Эти реактивы мы использовали без последующей очистки.

p-POPOP (1,4-бис(5-фенилоксазоллил-2)бензол) квалификации ХЧ был очищен перекристаллизацией из дихлорэтана [7].

Для определения времени жизни возбужденного состояния проводилось измерение затухания флуоресценции на наносекундном импульсном флуориметре [8]. Эксперимент проведен в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, концентрация люминофора была выбрана таким образом, чтобы оптическое поглощение в точках возбуждения (310, 335, 357 нм) не превышало 0.3.

Обработка экспериментальных данных проводилась по программам, входящим в пакет SDL, разработанный проф. А.О.Дорошенко.

Связь времени жизни возбужденного состояния люминофоров с энергией сольватации

Время жизни возбужденного состояния (τ) – это среднее время, в течение которого молекула находилась в возбужденном состоянии до того как вернуться в основное состояние. Величина τ определяется уравнением

$$\tau = 1/k, \quad (1)$$

где k – константа скорости дезактивации возбужденного состояния, которая в общем случае является интегральной величиной, зависящей как от строения молекулы флуорофора, так и внешних условий, в том числе растворителя [9].

Влияние растворителя на время жизни возбужденного состояния определяется величиной межмолекулярных взаимодействий флуорофора, находящегося в возбужденном состоянии, с растворителем. Чем сильнее взаимодействие растворителя с флуорофором в возбужденном состоянии, тем больше время возбужденного состояния. Это справедливо в случае больших квантовых выходов. Если же значение квантового выхода флуоресценции меньше 0.5, то влияние растворителя на значение τ не столь однозначно [9].

В таблице 1 приведены литературные данные по квантовым выходам ряда исследованных люминофоров в различных средах. В таблице 2 приведены определенные нами значения квантового выхода флуоресценции PPO в смесях вода-этанол. Анализ данных таблиц 1 и 2 свиде-

тельствуют о том, что исследованные люминофоры в целом характеризуются весьма высоким значением квантового выхода.

Влияние растворителя на константу скорости химического процесса (k) описывается следующим уравнением [12]:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{\Delta G_{solv,i} - \Delta G_{solv,\#}}{RT}, \quad (2)$$

где k_o – константа скорости процесса в газовой фазе или стандартном растворителе, $\Delta G_{solv,i}$ – сумма энергий Гиббса сольватации исходных веществ, $\Delta G_{solv,\#}$ – энергия Гиббса сольватации переходного состояния.

Таблица 1. Литературные данные по квантовым выходам люминофоров в различных растворителях.

Растворитель	Люминофор				
	РРО	ВРО	ВРД	РОРОР	о-РОРОР
Этанол	0.55 ^[10]	—	—	—	—
Толуол	0.50 ^[10] , 0.51 ^[11] , 0.754 ^[2]	0.6 ^[10]	0.36 ^[10]	0.41 ^[10] , 0.796 ^[2]	0.492 ^[2]
Циклогексан	—	—	—	0.97 ^[3]	—
Метанол	—	—	—	0.94 ^[3]	—
Бензол	—	—	—	0.86 ^[3]	—
Хлороформ	—	—	—	1 ^[3]	—
Октан	0.607 ^[2]	—	—	0.854 ^[2]	0.550 ^[2]
Диметилформамид	—	—	—	—	0.558 ^[2]
Изопропанол	—	—	—	—	0.566 ^[2]
Глицерин	—	—	—	—	0.319 ^[2]

Таблица 2. Квантовые выходы флуоресценции РРО в смесях вода-этанол.

Мольная доля этанола в смеси	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
Квантовый выход флуоресценции	0.49	0.69	0.95	≈ 1	≈ 1	≈ 1	≈ 1	≈ 1	≈ 1	≈ 1	≈ 1

Если считать, что переход из возбужденного состояния в основное происходит в одну стадию без образования активированного комплекса, то уравнение (2) можно записать в виде:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{1}{RT} \Delta G_{solv,e}, \quad (3)$$

где $\Delta G_{solv,e}$ – энергия Гиббса сольватации молекулы в возбужденном состоянии.

Так как, согласно уравнению (1), время жизни возбужденного состояния исследованных люминофоров обратно пропорционально константе скорости процесса перехода из возбужденного состояния в основное, то

$$\ln \frac{1}{\tau} = \ln \frac{1}{\tau_o} - \frac{1}{RT} \Delta G_{solv,e}. \quad (4)$$

где $\tau_o = 1/k_o$ – время жизни возбужденного состояния люминофора в инертном растворителе.

Величина энергии сольватации, входящая в уравнение (4), является суммой нескольких составляющих и при рассмотрении большинства процессов в растворах может быть представлена уравнением [13]:

$$\Delta G_{solv} \approx \Delta G_{el} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{disp}. \quad (5)$$

где ΔG_{el} – электростатическая составляющая взаимодействия растворенного вещества с растворителем; ΔG_{cav} – энергия образования полости в растворителе для размещения в ней молекулы растворенного вещества; ΔG_{disp} – энергия дисперсионного взаимодействия.

Расчет энергии сольватации по точным уравнениям является весьма сложной задачей, а его результаты не всегда согласуются с экспериментальными данными. Поэтому для описания влияния растворителя на физико-химические процессы широкое применение нашли различные эмпирические параметры полярности, которые являются количественной мерой сольватирующей способности растворителей.

В соответствии с принципом линейности свободных энергий [14, 15], энергия сольватации растворенного вещества может быть представлена как сумма произведений значений параметров полярности растворителя на коэффициенты пропорциональности, показывающие вклад данного свойства. Для учета влияния как общих, так и специфических эффектов растворителя на спектральные свойства веществ наиболее часто используются уравнения Камлета–Тафта и Коппеля–Пальма [16-20]. В общей форме эту концепцию можно представить следующим уравнением:

$$Y = Y_0 + A_1\delta_H^2 + A_2E_T^N + A_3\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_4\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + A_5B, \quad (6)$$

где Y – значение исследуемого свойства, зависящее от растворителя; Y_0 – значение исследуемого свойства Y в инертном растворителе; δ_H^2 – квадрат параметра растворимости Гильдебранда; E_T^N – нормализованный параметр Райхардта; B – параметр, характеризующий нуклеофильность растворителя; n и ε – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя, соответственно; $A_1 \dots A_5$ – коэффициенты пропорциональности.

Так как оксазолы и оксадиазолы не являются акцепторами электронной пары при образовании координационных связей с молекулами растворителя, то параметр нуклеофильности растворителя в корреляционные расчеты не включался. В качестве параметра, характеризующего электрофильность растворителя, нами был использован нормализованный параметр Райхардта (E_T^N). Этот параметр учитывает как электрофильную сольватирующую способность растворителя, так и сольватационный вклад полярности/поляризуемости, причем для растворителей, являющихся донорами протона при образовании межмолекулярных водородных связей (в рассматриваемых системах – вода и этанол), первый из указанных вкладов является преобладающим [12].

Так как время жизни возбужденного состояния связано с энергией сольватации по уравнению (4) то, уравнение (6) можно представить в виде:

$$\ln(1/\tau) = \ln(1/\tau_0) + A'_1\delta_H^2 + A'_2E_1 + A'_3\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A'_4\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}. \quad (7)$$

Уравнение (7) в ряде частных случаев достаточно хорошо описывает зависимость времени жизни возбужденного состояния некоторых молекул [4, 5, 21], а анализ величин вкладов параметров полярности растворителя позволяет делать выводы о процессах, протекающих в растворе.

В данной работе уравнение (7) было использовано для выявления параметров полярности растворителя, определяющих зависимость величины $\ln(1/\tau)$ исследуемых люминофоров от состава смешанного растворителя. В ходе расчетов по уравнению (7) проводилось изменение числа параметров полярности растворителя, используемых для описания зависимости времени жизни возбужденного состояния. Это достигалось приравнением одного или нескольких коэффициентов пропорциональности ($A'_i - A'_j$) нулю, что приводило к исключению из рассмотрения вклада в изменение исследуемой величины соответствующего свойства растворителя. Физико-химические параметры смесей вода-этанол при $T = 298.15$ К, необходимые для проведения корреляционного анализа, взяты из работы [4].

Результаты и их обсуждение

Зависимость времени жизни возбужденного состояния люминофоров

Таблица 3. Времена жизни возбужденного состояния и спектральные свойства люминофоров в системах вода-этанол и вода-ацетон при 298.15 К*.

x	вода-этанол; τ_{et} , нс							вода-ацетон; τ_{ac} , нс						
	PPO	BPO	NPO	BPD	NND	POPOP	o-POPOP	PPO	BPO	NPO	BPD	NND	POPOP	o-POPOP
0	1.7	1.37	1.7	1.1	1.56	1.7	–	1.7	1.37	1.7	1.1	1.56	1.7	–
0.05	–	1.28	1.92	1.52	1.65	–	–	–	1.21	1.98	1.49	1.25	–	–
0.1	1.71	1.26	2.01	1.1	1.54	1.42	5.17	1.58	1.16	2	0.97	3.38	1.2	5.22
0.2	1.63	1.19	2.01	0.91	4.05	1.21	5.14	1.53	1.1	2.02	0.9	3.87	1.18	4.97
0.3	1.61	1.16	2.00	0.86	3.85	1.17	4.9	1.39	1.08	1.99	0.89	3.66	1.17	4.65
0.4	1.57	1.13	1.97	0.91	3.86	1.11	4.59	1.47	1.05	1.92	0.89	3.51	1.09	4.39
0.5	1.59	1.16	1.96	0.83	3.85	1.15	4.66	1.43	0.98	1.89	0.82	3.35	1.08	4.17
0.6	1.45	1.09	1.94	0.9	3.73	1.12	4.53	1.26	0.99	1.94	0.86	3.31	1.09	3.92
0.7	1.5	1.12	1.95	0.82	3.70	1.10	4.33	1.25	0.96	1.86	0.74	3.18	1.08	3.79
0.8	1.47	1.1	1.96	0.85	3.64	1.11	4.12	1.30	0.95	1.85	0.75	2.99	1.01	3.62
0.9	1.45	1.07	1.97	0.88	3.55	1.12	4.25	1.28	0.95	1.83	0.76	2.79	1.04	3.44
1.0	1.42	1.03	1.90	0.8	3.53	1.08	4.15	1.17	1	1.78	0.72	2.65	1.03	3.27

* x – мольная доля органического растворителя.

Для многих из исследованных люминофоров времена жизни возбужденного состояния меняются незначительно при переходе от органического растворителя к воде, это видно из данных таблицы 3:

– для PPO в системе вода-этанол $\tau_{et} = 1.4-1.7$ нс, для PPO в системе вода- ацетон $\tau_{ac} = 1.2-1.7$ нс;

– для NPO в системе вода-этанол $\tau_{et} = 1.9-2.0$ нс, для NPO в системе вода- ацетон $\tau_{ac} = 1.7-2.0$ нс;

– для BPO τ_{et} и $\tau_{ac} = 1.0-1.4$ нс;

– для BPD время жизни возбужденного состояния в водно-органических смесях меняется незначительно τ_{et} и $\tau_{ac} = 0.7-0.9$ нс вплоть до растворов, содержащих большое количество воды ($x_{орг} = 0.2$), и только в области, близкой по составу к воде, изменяются сильнее, достигая значений в этаноле и ацетоне 1.0 и 1.5 соответственно;

– для NND время жизни возбужденного состояния в водно-органических смесях также меняется незначительно: $\tau_{et} = 3.5-4$ нс и $\tau_{ac} = 2.6-3.9$ нс, и только в области близкой к воде ($x_{орг} = 0.1$) происходит резкий скачек до $\tau_{et} = 1.5$ нс и $\tau_{ac} = 1.2-1.5$ нс.

Для объяснения установленного для большинства люминофоров резкого изменения времени жизни возбужденного состояния в области состава смешанного растворителя близкого к воде ($x_{орг} \leq 0.1$), можно предположить наличие избирательной сольватации молекул люминофоров органическим компонентом смешанного растворителя.

Ранее нами было установлено, что для орто- и пара-POPOP существует корреляция между временем жизни возбужденного состояния как от параметра растворимости Гильдебранда, так и от нормализованного параметра Райхардта [4, 5], при этом значение коэффициента корреляции R составляет $0.93 \div 0.98$ для o-POPOP и 0.95 для p-POPOP.

Анализ данных по зависимости времен жизни возбужденного состояния других люминофоров (PPO, BPD, NND, BPO, NPO) от параметров полярности растворителя, проведенный на основании уравнения (7), показал, что удовлетворительная корреляция существует только для зависимости времени жизни BPO от параметров полярности δ_H^2 и E_T^N с коэффициентом корреляции от 0.93 до 0.96.

Графики зависимостей времени жизни возбужденного состояния люминофоров от квадрата параметра растворимости Гильдебранда и нормализованного параметра Райхардта в смешанных водно-органических растворителях представлены на рисунках 2 и 3.

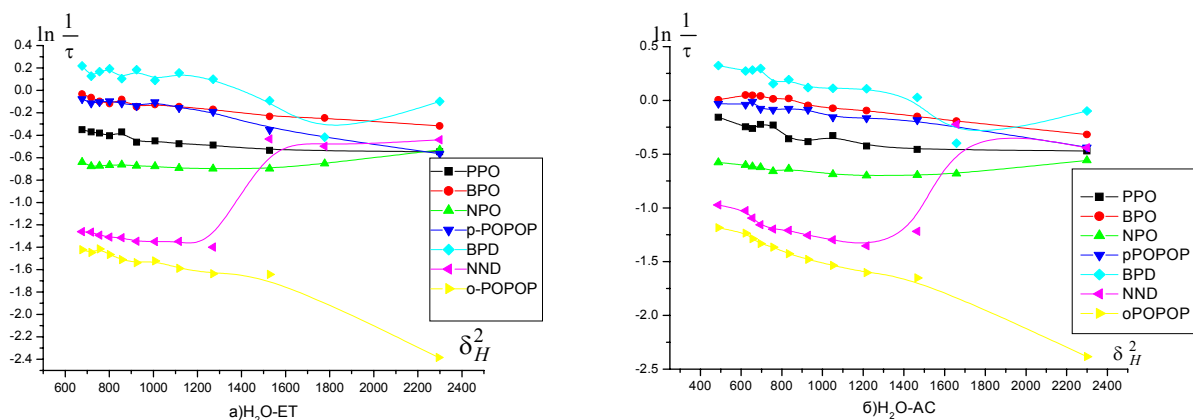


Рис. 2. Зависимость времени жизни возбужденного состояния люминофоров от квадрата параметра растворимости Гильдебранда смешанного растворителя а) - вода-этанол и б) - вода-ацетон.

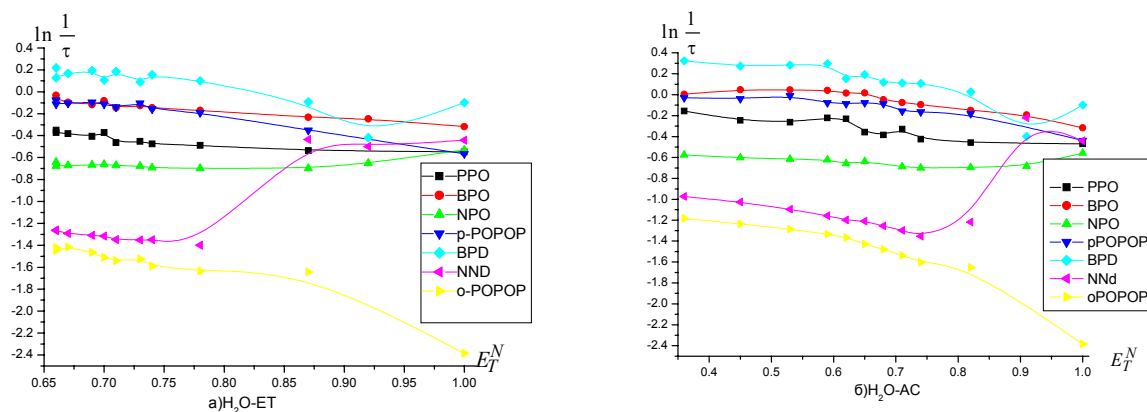


Рис. 3. Зависимость времени жизни возбужденного состояния люминофоров от нормализованного параметра Райхардта смешанного растворителя а) - вода-этанол и б) - вода-ацетон.

Из графиков, приведенных на рис. 2 и 3, видно, что зависимости времени жизни возбужденного состояния молекул PPO, BPD, BPO, NPO и p-POPOP от параметра растворимости Гильдебранда и от параметра Райхардта имеют сходный характер, в то время как вид зависимостей для NND и o-POPOP резко отличается. Для объяснения установленных различий в поведении исследованных люминофоров необходимо привлечение квантово-химических расчетов для изучения электронного строения их молекул.

Литература

1. Pavlopoulos T.G., Hammond P.R. J. Am. Chem. Soc. 1974. Vol.96. No.21. P.6568-6579.
2. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1996. Vol.94. P.15-26.
3. Васильева И.А., Киселева Н.А., Нурмухаметов Р.Н., Чижикова З.А. Оптика и спектроскопия. 2006. Т.101. №2. С.239-246.
4. Lukavenko O.N., Eltsov S.V., Grigorovich A.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. J. Mol. Liq., 2009. Vol.145, No.3. P.167-172.
5. Лукавенко О.Н., Ельцов С.В., Марченко И.Л. Вісник ХНУ. 2011. Хімія. Вип.20(43). №976. С.163-170.

6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители: физические свойства и методы очистки. / Под ред. А. Вайсбергера. М. 1958. 519 с.
7. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Препаративная химия органических люминофоров, Харьков, 1997. 185 с.
8. Григорович А.В. Комплексообразование органических краунсодержащих люминофоров с ионами щелочноземельных металлов в основном и возбужденном состоянии. Дисс... канд. хим. наук. Харьков, 2000. 155 с.
9. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
10. Красовицкий Б.М., Гринев Б.В., Винецкая Ю.М., Богданова Л.И. Спектры органических люминофоров. Атлас. Вып.1. Харьков, 2001. 142 с.
11. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Харьков, 1984. 334 с.
12. Reichardt Chr. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003. 629 p.
13. Tomasi J., Persico M. Chem. Rev. 1994. Vol.94, No.7. P.2027-2094.
14. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.
15. Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H., Tamm K. Chem. Rev. 2004. Vol.104. No.1. P.175-198.
16. Beck S.C., Cramb D.T. J. Phys. Chem. B. 2000. Vol.104, No.12. P.2767-2774.
17. Guzow K., Milewska M., Wiczak W. Spectrochimica Acta Part A. 2005. Vol.61, No.6. P.1133-1140.
18. Бахшиев Н.Г., Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Кириллова А.Ю., Светличный В.Ю. Оптика и Спектроскопия. 2006. Т.100, №5. С.762-770.
19. Gustavsson T., Cassara L., Gulbinas V., Gurzadyan G., Mialocq J.-C., Pommeret S., Sorgius M. J. Phys. Chem. A. 1998. Vol.102, No.23. P.4229-4245.
20. Ren B., Gao F., Tong Z., Yan Y. Chem. Phys. Lett. 1999. Vol.307. P.55-61.
21. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Журнал общей химии. 1986. Т.56, Вып.3. С.657-665.

References

1. Pavlopoulos T.G., Hammond P.R. J. Am. Chem. Soc. 1974. Vol.96. No.21. P.6568-6579.
2. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1996. Vol.94. P.15-26.
3. Vasilyeva I.A., Kiseleva N.A., Nurmuhametov R.N., Chizhikova Z.A. V. J. Opt. Spektrosk. 2006. V.101. №2. P.239-246.
4. Lukavenko O.N., Eltsov S.V., Grigorovich A.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. J. Mol. Liq., 2009. Vol.145, No.3. P.167-172.
5. Lukavenko O.N., Eltsov S.V., Marchenko I.L. Visn. Hark. nac. univ. 2011. Ser. Him. issue 20(43). №976. P. 163-170. [in Russian]
6. Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. Organic solvents: physical properties and purification methods. / A. Weissberger, Ed. Moscow. 1958. [in Russian]
7. B.M. Krasovitskiy, L.M. Afanaciadi. Preparative chemistry of organic luminophores, Kharkov, Folio, 1997. (in Russian)
8. Grigorovich A.V. Complexation of crown-containing organic phosphors with ions of alkaline earth metals in the ground and excited states. Dis ... Candidate. Chem. Sciences. Kharkiv, 2000. 155 p.
9. Terenin A.N. Photonics of dye molecules and related organic compounds. LA Science, 1967. 616 p.
10. Krasovitskiy B.M., Grinev B.V., Vinetskii J.M., Bogdanov L.I. Spectra of organic luminophores Atlas, Volume 1. Kharkiv, 2001. 142 p.
11. Krasovitskiy B.M., Bolotin B.M. Organic luminophores. Kharkiv, 1984. 334 p. [in Russian]
12. Reichardt Chr. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003. 629 p.
13. Tomasi J., Persico M. Chem. Rev. 1994. Vol.94, No.7. P.2027-2094.
14. Fialkov Yu.Ya. Solvent as a tool for chemical process control, Khimiya, Lenin-grad, 1990. 240 p. [in Russian]
15. Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H., Tamm K. Chem. Rev. 2004. Vol.104. No.1. P.175-198.
16. Beck S.C., Cramb D.T. J. Phys. Chem. B. 2000. Vol.104, No.12. P.2767-2774.

17. Guzow K., Milewska M., Wiczak W. Spectrochimica Acta Part A. 2005. Vol.61, No.6. P.1133-1140.
18. Bakhshiev N.G., Gularjan S.K., Dobrecov G.E., Kirillova A.Ju., Svetlichnyj V. J. Opt. Spektrosk. 2006. Vol.100, № 5. P.762-770. [in Russian]
19. Gustavsson T., Cassara L., Gulbinas V., Gurzadyan G., Mialocq J.-C., Pommeret S., Sorgius M. J. Phys. Chem. A. 1998. Vol.102, No.23. P.4229-4245.
20. Ren B., Gao F., Tong Z., Yan Y. Chem. Phys. Lett. 1999. Vol.307. P.55-61.
21. Makitra R.G., Pirig Ya.N., Zh. Obshh. Khim. 1986. Vol.56, №3. P.657-665. [in Russian]

Поступила в редакцию 17 июня 2012 г.

О. М. Лукавенко, С. В. Ельцов. Час життя збудженого стану похідних оксазолу та оксадіазолу у системах вода-етанол та вода-ацетон.

Визначено час життя збудженого стану люмінофорів: 2,5-діфеніл-1,3-оксазолу (PPO), 2-(4-біфеніл)-5-феніл-1,3,4-оксадіазолу (BPD), 2,5-ді-(β-нафтіл)-1,3,4-оксадіазолу (NND), 2-(4-біфеніл)-5-феніл-1,3-оксазолу (BPO), 2-α-нафтіл-5-феніл-1,3-оксазолу (NPO), 1,4-біс(5-фенілоксазоліл-2)бензолу (p-POPOP) та 1,2-біс(5-фенілоксазоліл-2)бензолу (o-POPOP) у бінарних сумішах вода-етанол та вода-ацетон при 298.15 К. Встановлено, що для більшості з вивчених люмінофорів час життя збудженого стану змінюється не значно при переході від органічного розчинника до води. Проведено багатопараметричний кореляційний аналіз залежності часу життя збудженого стану люмінофорів від параметрів полярності змішаних розчинників. Знайдено, що існує тільки кореляція між залежностями часу життя орто- та пара-POPOP, а також BPO, та параметром розчинності Гільдебранда або параметром Райхардта.

Ключові слова: час життя збудженого стану, оксазол, оксадіазол, змішані бінарні розчинники, сольватція, параметри полярності, енергія утворення порожнини, параметр Райхардта.

O. N. Lukavenko, S. V. Eltsov. Lifetimes of the excited state of oxazole and oxadiazole derivatives in mixed water-ethanol and water-acetone solvent systems.

The lifetimes of the excited state of seven luminophores, 2,5-diphenyl-1,3-oxazole (PPO), 2-(4-diphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole (BPD), 2,5-di-(β-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole (NND), 2-(4-diphenyl)-5-phenyl-1,3-oxazole (BPO), 2-α-naphthyl-5-phenyl-1,3-oxazole (NPO), 1,4-bis(5-phenyl-oxazolyl 2)benzene (p-POPOP), and 1,2 bis(5-phenyl-oxazolyl-2)benzene (o-POPOP), have been determined in mixed water-ethanol and water-acetone solvents at 298.15 K. It has been found that for the majority of investigated luminophores lifetimes of the excited state change insignificantly with the transition from organic solvents to water. The multipleparameter correlation analysis of lifetimes of the excited state of luminophores dependence on solvent polarity parameters has been carried out. It has been found that the correlation between the life-time of the excited state of luminophores and parameters of solvent polarity exists only for o-POPOP and p-POPOP, BPO; these parameters are normalized Reichardt parameter and Hildebrand solubility parameter.

Key words: lifetime of excited state, oxazole, oxadiazole, mixed binary solvent, solvation, solvent polarity parameters, energy of cavity formation, Reichardt parameter.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 544.36:544.34+544.77

СВЯЗЫВАНИЕ ДОМПЕРИДОНА МИЦЕЛЛАМИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И БРИДЖ 35

В. В. Варченко, А. М. Одноволова, А. П. Бойченко, Л. П. Логинова

Определены константы ионизации домперидона в среде анионного поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия и неионного – Бридж 35. Установлено, что в среде додецилсульфата натрия с увеличением концентрации поверхностно-активного вещества наблюдается сближение значений констант ионизации. Характер изменения констант ионизации домперидона в мицеллярной среде Бридж 35 указывает на отсутствие простой аналогии между влиянием водно-органических растворителей и мицеллярных растворов неионного поверхностно-активного вещества на протолитические свойства. Исследованы спектральные свойства домперидона в среде додецилсульфата натрия и получена константа связывания протолитической формы домперидона, преобладающей в сильноокислой среде, мицеллами додецилсульфата натрия. Методом горизонтального электрофореза установлены знаки заряда протолитических форм домперидона при различных значениях pH.

Ключевые слова: домперидон, додецилсульфат натрия, Бридж 35, константа ионизации, спектр поглощения, спектр флуоресценции, время жизни, константа связывания.

Введение

Домперидон (5-хлоро-1-[1-[3-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-бензимидазол-1-ил)пропил]пиперидин-4-ил]-1,3-дигидро-2*H*-бензимидазол-2-он) – лекарственное вещество, применяемое при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, антагонист дофаминовых рецепторов (рис. 1).

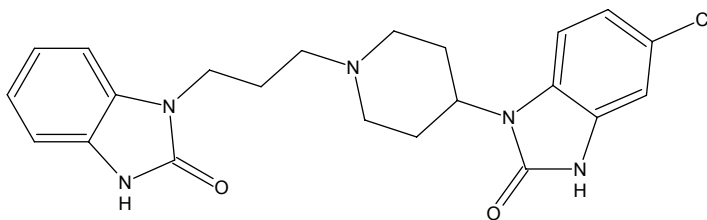


Рис. 1. Графическая формула домперидона

Несмотря на низкую растворимость домперидона в воде, он широко используется во врачебной практике. При этом продолжают попытки увеличить растворимость домперидона за счет использования различных вспомогательных реагентов. В работах [1, 2] используют циклодекстрины, образующие с домперидоном растворимые комплексы. Другой подход к увеличению лекарственной эффективности домперидона заключается в его диспергировании в поливинилпирролидоне [3].

Для доставки лекарственных препаратов в организм также могут использоваться мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), в которых растворимость гидрофобных веществ может значительно возрасти за счет солюбилизации.

Кроме того, мицеллярные растворы ПАВ рассматриваются как наиболее простые модели биологических мембран, что делает их более предпочтительными для исследования лекарственного вещества, чем неводные растворители. Важными характеристиками поведения лекарственного вещества в организме являются константы кислотно-основных равновесий. Однако из-за малой растворимости домперидона его протолитические свойства не изучены в достаточной степени. Литературные данные относительно констант протолитических равновесий домперидона практически отсутствуют, приводится лишь одна константа протонирования по пиперидиновому фрагменту, десятичный логарифм которой равен 7.9 [4], 7.7 [5]. Имеющиеся данные относительно спектральных свойств чаще относятся к среде неводных растворителей [6, 7].

В нашей работе в качестве сред для изучения протолитических и спектральных свойств домперидона использовались мицеллярные растворы ПАВ: неионного (Бридж 35, $(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$) и анионного (додецилсульфат натрия, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$).

Целью работы стало определение констант ионизации домперидона в мицеллярной среде додецилсульфата натрия и Бридж 35, а также исследование его спектральных свойств и связывания мицеллами додецилсульфата натрия.

Экспериментальная часть

Реактивы

Хлороводородная кислота (х. ч.), домперидон (фарм.), додецилсульфат натрия (х. ч.), Бридж 35 (Merck, для синтеза), хлорид натрия (фарм.), стандартные буферные растворы с pH 1.68, 3.56, 4.01, 6.86, 9.18, метанол (х. ч.), фосфатные буферные растворы с pH 3 (фосфорная кислота (ч.), дигидрофосфат калия (ч.д.а)), 5 (дигидрофосфат калия (ч.д.а)), гидрофосфат калия (ч.), 6.9 (стандартный буферный раствор).

Потенциометрические измерения

Потенциометрическое титрование проводили в среде додецилсульфата натрия и Бридж 35. Концентрации домперидона и хлороводородной кислоты в растворах для титрования составляли $1 \cdot 10^{-3}$ М и $3 \cdot 10^{-3}$ М соответственно.

В качестве фонового электролита для поддержания постоянной ионной силы 0.10 М в титруемом растворе и титранте использовали хлорид натрия. Растворы с концентрацией додецилсульфата натрия 0.10, 0.20 и 0.30 М не содержали добавок фонового электролита.

Для приготовления всех растворов использовалась бидистиллированная вода.

Титрование проводили при температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Потенциометрическая ячейка состояла из стеклянного электрода (ЭСЛ-63-07 или ЭСЛ-43-07) и электрода сравнения (ЭВЛ-1М3.1). При титровании в среде додецилсульфата натрия жидкостное соединение осуществляли с помощью солевого мостика, заполненного агар-агаром и нитратом аммония.

Измерения разности потенциалов проводили с помощью компенсационной схемы (pH-метр-милливольтметр, потенциометр, гальванометр, элемент Вестона, источник постоянного тока). За окончательное принималось значение электродвижущей силы, которое изменялось не более чем на 0.2 мВ в течение 2 мин.

Потенциометрическую ячейку калибровали по стандартным буферным растворам с pH 1.68, 3.56 или 4.01, 9.18.

Для расчета констант ионизации на основании результатов потенциометрического титрования использовали программу CLINP 2.1 (<http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>). Использовали область кривой титрования, где степень оттитрованности составляет от 0.2 до 0.8. Полученные в ходе нескольких параллельных титрований значения логарифмов констант усредняли с помощью подхода, предложенного в работе [8], реализованном в программе MATLAB 7.0 (<http://www.mathworks.com/>).

Спектрофотометрические измерения

При спектрофотометрических измерениях растворы содержали постоянную концентрацию домперидона ($5 \cdot 10^{-5}$ М) и различные концентрации додецилсульфата натрия – от 0 до 0.2 М.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-56 при комнатной температуре в кварцевых кюветах с длиной поглощающего слоя 1 см. Спектры регистрировались в диапазоне длин волн от 230 до 340 нм с шагом 2 нм. В качестве раствора сравнения использовали раствор, содержащий все компоненты, что и исследуемый, кроме домперидона.

Флуориметрические измерения

Растворы для спектрофлуориметрических измерений содержали домперидон с концентрацией около $8 \cdot 10^{-6}$ М, концентрацию додецилсульфата натрия изменяли в диапазоне от 0 до 0.10 М. Значение pH 0.5 создавали с помощью хлороводородной кислоты.

Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) при комнатной температуре в кюветах длиной 1 см. Длина волны возбуждения флуоресценции составляла 275 нм.

Времена жизни флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре с временным разрешением – Chronos FD. Обработку данных проводили с помощью программы Vinci – Multidimensional Fluorescence Spectroscopy.

Электрофоретические измерения

Электрофорез был проведен на бумаге в камере для горизонтального электрофореза SE-2, источник питания “Эльф-4”. Напряжение составляло 180 В, время электрофореза 20 мин.

Пробу домперидона для электрофореза готовили растворением вещества в метаноле. Значения pH 3, 5 или 6.9 поддерживали с помощью фосфатных буферных растворов. Пятна домперидона после электрофореза проявляли в иодной камере.

Теоретическая часть

Вещества, нерастворимые или плохо растворимые в воде могут связываться мицеллами ПАВ, вследствие чего их растворимость значительно повышается. Такое свойство мицеллярных систем называют солубилизацией.

Связывание вещества мицеллами можно представить следующей псевдореакцией [9]:



где S_w – вещество в водной фазе, S_m – вещество, связанное мицеллами.

Константу этого процесса называют константой связывания. Для нее можно записать следующее выражение:

$$K_b = \frac{[S_m]_{tot}}{[S_w]_{tot} (c - cmc)}, \quad (2)$$

где $[S_m]_{tot}$ и $[S_w]_{tot}$ – концентрация вещества S в мицеллярной и водной фазах, отнесенные ко всему объему раствора;

c – общая концентрация ПАВ в растворе;

cmc – критическая концентрация мицеллообразования.

Для характеристики процесса связывания также используют концентрационный коэффициент распределения K_{MW} и мольнодолевой коэффициент распределения K_x . Так K_{MW} определяют как отношение концентраций вещества в псевдофазе и в воде:

$$K_{MW} = \frac{[S_m]_{mic}}{[S_w]_{aq}}. \quad (3)$$

K_x – отношение мольной доли растворенного вещества в мицеллярной псевдофазе к его мольной доле в воде:

$$K_x = \frac{x_m}{x_w}. \quad (4)$$

Связь между величинами K_b , K_x и K_{MW} представлена уравнениями (5) и (6):

$$K_x = 55.5 K_b; \quad (5)$$

$$K_{MW} \approx \frac{K_b}{\bar{v}}, \quad (6)$$

где \bar{v} – парциальный мольный объем ПАВ.

В литературе описано большое число методов определения констант связывания [9-20]. В настоящей работе мы использовали методы спектрофотометрии [9, 11], флуориметрии [12, 13] и изменение констант диссоциации с изменением содержания ПАВ в растворе [10].

Расчет констант связывания из данных о константах диссоциации

В мицеллярных растворах ПАВ в условиях неполного связывания протолитические равновесия характеризуют с помощью «кажущейся» константы [10]:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \frac{[HX]_{tot}}{[X]_{tot}}, \quad (7)$$

где $[HX]_{tot}$ и $[X]_{tot}$ – концентрации протонированной и депротонированной форм, выраженные в молях на литр всего раствора; pH_w измеряют в объемной, т. е. водной фазе.

Связь между «кажущейся» константой и константами связывания частиц НХ и Х выражается следующим уравнением:

$$pK_a^a = pK_w + \lg \frac{(K_{b,HX}(c - cmc) + 1)}{(K_{b,X}(c - cmc) + 1)}. \quad (8)$$

Для нахождения констант связывания уравнение (8) линеаризуют в координатах $\frac{1 - 10^{pK_w - pK_a^a}}{c - cmc}$ от $10^{pK_w - pK_a^a}$:

$$\frac{1 - 10^{pK_w - pK_a^a}}{c - cmc} = K_{b,HX} \times 10^{pK_w - pK_a^a} - K_{b,X}. \quad (9)$$

Расчет констант связывания на основании спектрофотометрических данных

Если молярные коэффициенты поглощения частицы в водной фазе и в мицеллярной псевдофазе различны, то можно использовать спектрофотометрический метод определения констант связывания.

Суммарное поглощение в этом случае можно записать следующим образом [9, 11]:

$$A = A_w \frac{[S_w]_{tot}}{[S]_{tot}} + A_m \frac{[S_m]_{tot}}{[S]_{tot}}, \quad (10)$$

где $[S_w]_{tot}$, $[S_m]_{tot}$, $[S]_{tot}$ – концентрации растворенного вещества в водной фазе и мицеллярной фазе, и общая концентрация S соответственно; A_w – поглощение в воде, A_m – поглощение в мицеллярной фазе, при концентрации ПАВ, когда все растворенное вещество связано с мицеллами.

Величина поглощения будет изменяться с изменением концентрации ПАВ до определенного уровня, когда все растворенное вещество будет связано мицеллами.

Проведя некоторые преобразования можно получить из (2) и (10) уравнения, для расчета константы связывания:

$$\frac{A - A_w}{(c - cmc)} = K_{b,S} A_m - K_{b,S} A; \quad (11)$$

$$\frac{1}{A - A_w} = \frac{1}{(A_m - A_w)} + \frac{1}{(A_m - A_w)} \times \frac{1}{K_{b,S}(c - cmc)}. \quad (12)$$

Для уменьшения влияния фонового сигнала вместо величины поглощения иногда используют его вторую производную по длине волны [21-23].

Измерения проводят для растворов, которые содержат постоянную концентрацию солиблизата и возрастающие концентрации ПАВ.

Расчет констант связывания с использованием флуориметрических данных

Флуоресцентные методы определения констант связывания основаны на различиях в характеристиках флуоресценции вещества, связанного и не связанного мицеллами ПАВ. Такими характеристиками могут быть квантовый выход, время жизни флуоресценции, интенсивность флуоресценции и др. [12].

Наблюдаемую интенсивность флуоресценции можно представить выражением (13) [12]:

$$F = f_w [S_w]_{tot} + f_m [S_m]_{tot}, \quad (13)$$

здесь индексы w и m обозначают водную фазу и мицеллярную псевдофазу, а $f = \Phi \cdot \varepsilon$, где Φ – квантовый выход, ε – молярный коэффициент поглощения. Из этого уравнения можно получить уравнения (14) и (15), аналогичные приведенным выше для спектрофотометрического метода:

$$\frac{F - F_w}{(c - cmc)} = K_{b,S} F_m - K_{b,S} F; \quad (14)$$

$$\frac{1}{F - F_w} = \frac{1}{(F_m - F_w)} + \frac{1}{(F_m - F_w)} \cdot \frac{1}{K_{b,S}(c - cmc)}. \quad (15)$$

Время жизни возбужденного состояния вещества S в присутствии мицелл ПАВ определяется как:

$$\tau = \frac{\tau_w + K_{b,S}(c - cmc)\tau_m}{1 + K_{b,S}(c - cmc)}, \quad (16)$$

где τ_w - время жизни в воде,

τ_m - время жизни, при полном связывании вещества мицеллами.

Следует отметить, что уравнение (16) выполняется, если интенсивность флуоресценции в мицеллярной псевдофазе и в водной фазе соизмеримы.

Результаты и обсуждение

Протолитические свойства

На основании литературных данных нельзя сделать вывод о схеме диссоциации домперидона, а также преобладающих формах при определенном значении pH. Константы диссоциации, полученные нами методом потенциометрического титрования в среде додецилсульфата натрия, приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1. Показатели «кажущихся» констант диссоциации домперидона при различных концентрациях ДСН

с(ДСН), моль/л	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
0.032	-	5.29	8.36
0.050	3.1±0.3	5.87±0.11	8.45±0.10
0.070	4.02±0.06	6.23±0.04	8.22±0.04
0.085	4.92±0.10	6.55±0.10	8.30±0.09
0.100	5.56±0.05	6.51±0.06	8.40±0.04
0.20	6.84±0.10	7.44±0.14	8.25±0.10
0.30	7.57±0.17	7.5±0.2	8.12±0.12

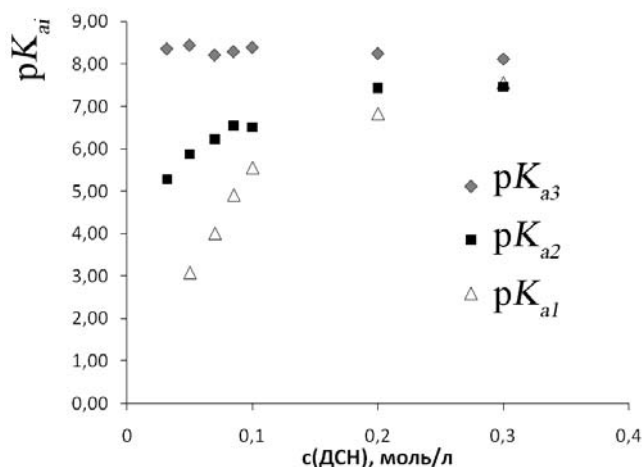


Рис. 2. Значения pK_{ai} домперидона при различных концентрациях додецилсульфата натрия

С увеличением концентрации ПАВ третья константа диссоциации практически не меняется, вторая и первая уменьшаются. Наиболее выраженный эффект наблюдается для первой константы диссоциации. Таким образом, с увеличением концентрации ДСН кислотные свойства ослабевают, что чаще всего наблюдается для катионных кислот в мицеллярной среде анионных ПАВ.

Наблюдаемые эффекты мицеллярной среды ДСН объясняются усилением связывания домперидона мицеллами анионного ПАВ с ростом положительного заряда молекулы.

В среде Бридж 35 (табл. 2) первая и вторая константы диссоциации сближаются и их раздельное определение методом потенциометрического титрования оказалось невозможным.

Мицеллярная среда неионного ПАВ, подобно водно-органическим растворителям, должна стабилизировать менее заряженную из двух протолитических форм. Однако, эта закономерность не наблюдается для общей константы диссоциации по первой и второй ступеням, которая уменьшается с ростом концентрации ПАВ.

Таблица 2. Показатели «кажущихся» констант диссоциации домперидона при различных концентрациях Бридж 35

с(Бридж 35), моль/л	$pK_{a1} + pK_{a2}$	pK_{a3}
0.10	8.15 ± 0.04	5.77 ± 0.02
0.15	8.71 ± 0.05	5.74 ± 0.03
0.20	9.22 ± 0.08	5.68 ± 0.05

Растворимость домперидона в присутствии мицеллярных наноагрегатов ДСН оказалась выше, чем в присутствии Бридж 35: концентрацию $1 \cdot 10^{-3}$ М, необходимую для потенциометрического титрования, удалось создать при концентрации 0.032 М ДСН и лишь при концентрации 0.10 М Бридж 35 (при меньших концентрация ПАВ не наблюдалось полного растворения домперидона).

Схема протолитических равновесий домперидона

В литературе известны данные о протолитических равновесиях структурных фрагментов домперидона – 1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-она (рис. 3) и 1-метилпиперидина. Сведения относительно констант протолитических равновесий 1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-она противоречат друг другу.

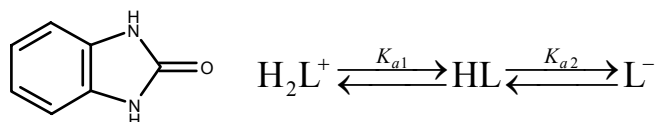


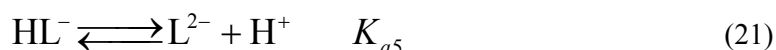
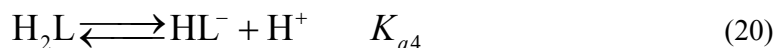
Рис. 3. Графическая формула 1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-она и схема его диссоциации

Так для pK_{a1} в работе [7, 24] приводится значение: -2.24, а в [25] значения 6.70 и 6.43, определенные соответственно методами капиллярного электрофореза и спектрофотометрии. Значение pK_{a2} смещено в щелочную область и имеет значение 11.6 [7]; 11.85 [24]. pK_a протонированной формы метилпиперидина составляет 10.08 [26].

Для определения знака заряда частиц домперидона в водном растворе при pH 3, 5 и 6.9 нами был использован электрофорез на бумаге. Во всех случаях пятно домперидона смещалось к отрицательному электроду, что свидетельствует о положительном заряде ионизированных форм домперидона в этом интервале pH.

Таким образом, для домперидона в растворе характерно несколько протолитических форм, равновесия между которыми можно представить уравнениями 17-21:





На основании данных о константах протолитических равновесий для структурных фрагментов домперидона: 1,3-дигидро-2*H*-бензимидазол-2-она и 1-метилпиперидина можно предположить, что первая и вторая константы диссоциации соответствуют отщеплению ионов водорода от протонированных бензимидазольных фрагментов, а третья – депротонированию пиперидинового фрагмента и образованию нейтральной молекулы домперидона (рис. 4).

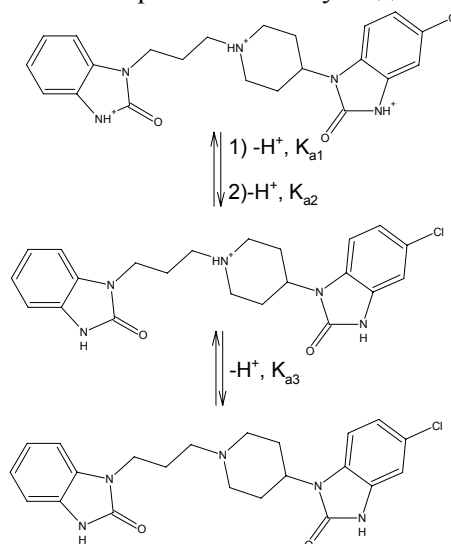


Рис. 4. Схема кислотно-основных превращений домперидона

Константы диссоциации в воде для домперидона определить не удалось, вследствие его малой растворимости. Отсутствие этих данных не позволило оценить константы связывания различных форм домперидона на основании данных об изменении «кажущихся» констант диссоциации с изменением концентрации ПАВ в растворе.

Спектральные свойства домперидона

Наличие в домперидоне двух бензимидазольных колец обуславливает поглощение света молекулой в УФ области. Жесткая структура колец определяет наличие флуоресцентных свойств. Максимум поглощения домперидона в водном растворе находится при длине волны 282-284 нм и не меняется при переходе к 0.10 М раствору ДСН (табл. 3). При увеличении рН раствора в спектре наблюдается bathochromic shift (рис. 5), что соответствует образованию аниона в бензимидазольном фрагменте.

При увеличении содержания ДСН в растворе максимум поглощения не изменяется, а кажущийся молярный коэффициент меняется незначительно (рис. 6), что не позволяет использовать эти данные для расчета константы связывания.

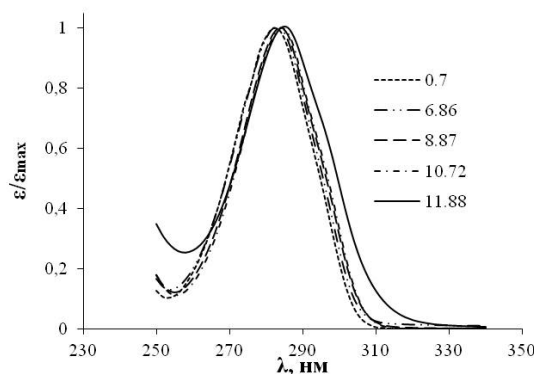
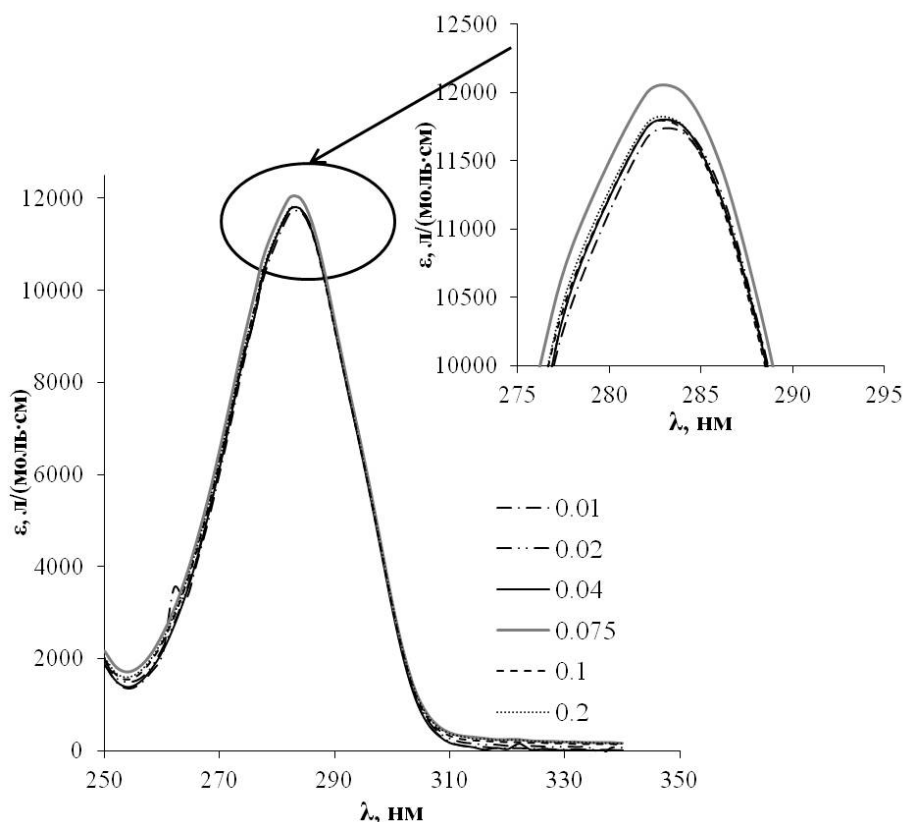


Рис. 5. Нормализованные спектры поглощения домперидона в зависимости от рН при постоянной концентрации додецилсульфата натрия 0.10 М

Таблица 3. Значение λ_{\max} при различных значениях pH объемной фазы

pH	λ_{\max} , нм
0.7	282
6.86	284
8.87	284
10.72	284
11.88	285


Рис. 6. Спектры поглощения домперидона в зависимости от концентрации додецилсульфата натрия при pH раствора 6.9

На рис. 7 приведены спектры флуоресценции домперидона при pH объемной фазы 0.5 и различных концентрациях додецилсульфата натрия. Максимум флуоресценции находится при длине волны 311 нм и не изменяется с изменением концентрации ПАВ. Интенсивность флуоресценции меняется немонотонно с изменением концентрации ДСН. Как и в случае спектрофотометрического метода, оценить константу связывания, используя данные об интенсивности флуоресценции оказалось невозможным.

В таблице 4 приведены величины времени жизни возбужденного состояния флуоресценции при pH=0.5 и различных концентрациях ДСН.

При переходе от водного к мицеллярному раствору наблюдается резкое возрастание времени жизни флуоресценции и ее монотонное увеличение с ростом концентрации ПАВ.

Для нахождения K_b , линеаризуем уравнение (16) в координатах $\frac{\tau - \tau_w}{c - cmc}$ от τ (рис. 8):

$$\frac{\tau - \tau_w}{c - cmc} = K_b \tau_m - K_b \tau. \quad (22)$$

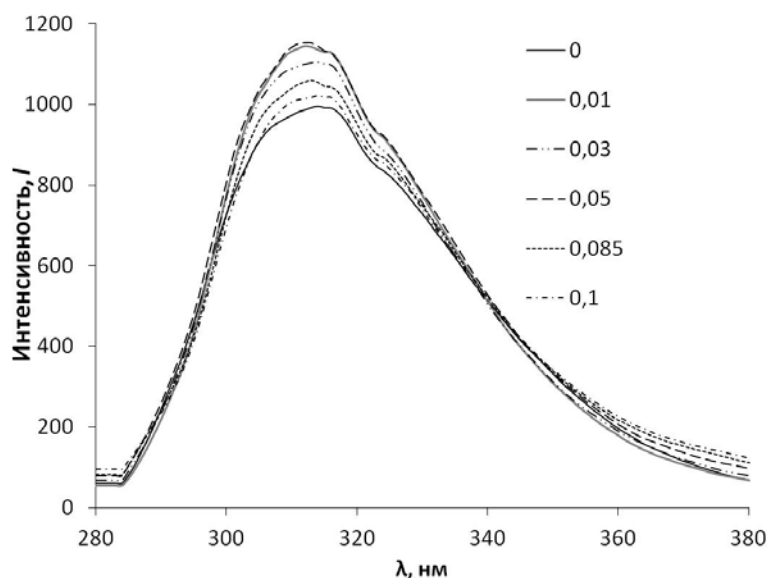


Рис. 7. Спектры флуоресценции домперидона в зависимости от концентрации додецилсульфата натрия, рН = 0.5

Таблица 4. Время жизни возбужденного состояния протонированной формы домперидона, преобладающей в сильнокислой среде (рН 0.5), при различном содержании додецилсульфата натрия

с(ДСН), моль/л	$\tau_{\text{ср}}$, нс
0	0.29
0.02	1.58
0.03	2.02
0.05	2.27
0.07	2.60
0.085	2.66
0.1	2.88

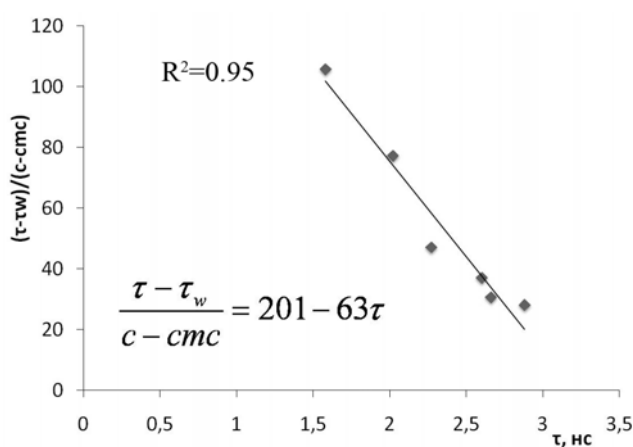


Рис. 8. Зависимость $\frac{\tau - \tau_w}{c - c_{mс}}$ от τ .

Тогда, значение константы связывания, полученное из уравнения (22) составляет 63 ± 20 . Таким образом, для определения констант связывания домперидона пригодным оказалось только использование данных о времени жизни возбужденного состояния при изменении concentra-

ции ПАВ. При этом невысокое значение константы связывания H_5L^{3+} не соответствует сильному влиянию мицеллярной среды анионного ПАВ на pK_{al} (табл. 1). Возможно, это связано с различной природой констант связывания, определяемых по изменению констант диссоциации и по измерению времени жизни возбужденного состояния протонированной формы домперидона.

Выводы

Мицеллы додецилсульфата натрия сильнее сольбилизируют домперидон, чем мицеллы Бридж 35 за счет сильного электростатического взаимодействия. В мицеллярной среде ДСН уменьшаются вторая и особо резко первая константа диссоциации с ростом концентрации ДСН, тогда как третья практически не изменяется. В среде Бридж 35 не удается определить раздельно константы диссоциации по первой и второй ступеням. Константа связывания протолитической формы домперидона, преобладающей в сильнокислой среде, мицеллами ДСН составляет 63. В присутствии мицелл ПАВ растворимость домперидона увеличивается более чем в 400 раз по сравнению с водной средой.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Л.Д. Паценкеру, а также сотрудникам Института сцинтиляционных материалов НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины за возможность проведения флуоресцентных измерений.

Литература

1. Preparation and characterization of domperidone- β -cyclodextrin complexes prepared by kneading method / Gaurav Swami, Koshy M K, Manisha Pandey, Shubhini A Saraf // *International Journal of Advances in Pharmaceutical Sciences*. – 2010. – Vol. 1. – P. 68-74.
2. Preparation and characterization of domperidone inclusion complexes with cyclodextrin: influence of preparation method / D. S. Ghodke, P. D. Nakhat, P. G. Yeole [et al.] // *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. – 2009. – V. 8. – No. 3. – P. 145-151.
3. Dissolution enhancement of domperidone using water soluble carrier by solid dispersion technology / D. N. Venkatesh, S. Sangeetha, M.K. Samanta [et al.] // *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology*. – 2008. – V. 1. – No. 3. – P. 221-226.
4. Jadoul A. Electrically enhanced transdermal delivery of domperidone / A. Jadoul, V. Pr at // *International Journal of Pharmaceutics*. – 1997. – Vol. 154. – P. 229-234.
5. Kogej T., Database mining for pKa prediction / T. Kogej, S. Muresan – *Curr. Drug Discovery Technol.* – 2005. – Vol. 2. – P. 221-229.
6. Baeyens W. Fluorescence properties of domperidone and its determination in pharmaceutical preparations / W. Baeyens, P. De Moerloose // *Analytica Chimica Acta*. – 1979. – Vol. 110. – P. 261-270.
7. Cignitti M. UV spectroscopic study and conformational analysis of domperidone / M. Cignitti, M. Cotta Ramusino, L. Rufini // *Journal of Molecular Structure*. – 1995. – Vol. 350. – P. 43-47.
8. Объединение оценок параметров, полученных в нескольких сериях спектрофотометрических или потенциометрических измерений / А. А. Бугаевский, Л. Е. Никишина, А. В. Мутич [и др.] // *Укр. хим. журнал*. – 1990. – Т. 56. – С. 775-778.
9. Sepulveda L. Interactions of neutral molecules with ionic micelles / L. Sepulveda, E. Lissi, F. Quina // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1986. – V. 25. – P. 1-57.
10. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах: монография / [Н. О. Мчедлов-Петросян]. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.
11. Partition coefficients of β -blockers in bile salt/lecithin micelles as a tool to assess the role of mixed micelles in gastrointestinal absorption / B. de Castro, P. Gameiro, C. Guimar es [et al.] // *Biophysical Chemistry*. – 2001. V. – 90. – P. 31-43.

12. Santos N. C. Quantifying molecular partition into model systems of biomembranes: an emphasis on optical spectroscopic methods / N. C. Santos, M. Prieto, M. A. R. B. Castanho // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 2003. – V. 1612. – P. 123-135.
13. Singh T.S. Fluorescence properties of trans-ethyl-p-(dimethylamino) cinnamate in presence of bile acid host / T.S. Singh, S. Mitra // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2009. – V. 96. – P. 193-200.
14. On the evaluation of partition constants in micellar solutions from fluorescence quenching data employing water soluble fluorophores / E. A. Lissi, M. V. Encinas, J. Alvarez, C. Borsarelli // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1993. – V. 160. – P. 472-474.
15. Pagliero D. Use of Cr(phen)₃³⁺ as luminescence probe to study the binding constants of phenols to micelles of SDS / D. Pagliero, A. Campanella, G. A. Argüello. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – V. 177. – P. 248-252.
16. ¹⁹F NMR spectrometric determination of the partition coefficients of some fluorinated psychotropic drugs between phosphatidylcholine bilayer vesicles and water / A. A. Omran, K. Kitamura, Sh. Takegami [et al.] // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2002. – V. 30. – P. 1087-1092.
17. Fluorimetric and solubility studies of nadolol and atenolol in SDS micelles / B. de Castro, P. Gameiro, C. Guimarães [et al.] // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 1998. – V. 18. – P. 573-577.
18. Goto A. The distribution of alkyl paraben in aqueous sodium lauryl sulfate micellar solutions / A. Goto, F. Endo // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1978. – V. 66. – No. 1. – P. 26-32.
19. Shih L. B. Raman spectroscopic determination of solubilization equilibria in surfactant solutions / L. B. Shih, R. W. Williams // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90(8). – P. 1615-1620
20. Kaneshina Sh. Transfer of anesthetics and alcohols into ionic surfactant micelles in relation to depression of Krafft point and critical micelle concentration, and interfacial action of anesthetics / Sh. Kaneshina, H. Kamaya, I. Ueda // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1981. – V. 83(2). – P. 589-598.
21. Kitamura K. Second derivative spectrophotometric determination of partition coefficients of phenothiazine derivatives between human erythrocyte ghost membranes and water / K. Kitamura, T. Goto, T. Kitade // *Talanta*. – 1998. – V. 46. – P. 1433-1438.
22. Manuel M. Partitioning of 1-pyrenesulfonate into zwitterionic and mixed zwitterionic/anionic fluid phospholipid bilayers / M. Manuel, J. Martins // *Chemistry and Physics of Lipids*. – 2008. – V. 154. – P. 79-86.
23. Derivative spectrophotometry as a tool for the determination of drug partition coefficients in water/dimyristoyl-L- α -phosphatidylglycerol (DMPG) liposomes / C. Rodrigues, P. Gameiro, S. Reis [et al.] // *Biophysical Chemistry*. – 2001. – V. 94. – P. 97-106.
24. Mishra A. K. Prototropic equilibria in the lowest excited singlet state of 2-hydroxybenzimidazole (2-(3H)-benzimidazolone) / A. K. Mishra, S. K. Dogra // *Journal of Photochemistry*. – 1985. – Vol. 29. – P. 435-444.
25. Jerez G. Determination of thermodynamic pK_a values of benzimidazole and benzimidazole derivatives by capillary electrophoresis / G. Jerez, G. Kaufman, Prystai M., Schenkeveld S., Donkor K.K. // *J. Sep. Sci.* – 2009. – Vol. 32. – P. 1087-1095.
26. Searles S. Hydrogen Bonding and Basicity of Cyclic Imines / Scott Searles, Milton Tamres, Frank Block, Lloyd A. Quarterman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – Vol. 78 (19) – P. 4917-4920.

References

1. Preparation and characterization of domperidone- β -cyclodextrin complexes prepared by kneading method / Gaurav Swami, Koshy M K, Manisha Pandey, Shubhini A Saraf // *International Journal of Advances in Pharmaceutical Sciences*. – 2010. – Vol. 1. – P. 68-74.
2. Preparation and characterization of domperidone inclusion complexes with cyclodextrin: influence of preparation method / D. S. Ghodke, P. D. Nakhat, P. G. Yeole [et al.] // *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. – 2009. – V. 8. – No. 3. – P. 145-151.
3. Dissolution enhancement of domperidone using water soluble carrier by solid dispersion technology / D. N. Venkatesh, S. Sangeetha, M.K. Samanta [et al.] // *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology*. – 2008. – V. 1. – No. 3. – P. 221-226.

4. Jadoul A. Electrically enhanced transdermal delivery of domperidone / A. Jadoul, V. Pr at // *International Journal of Pharmaceutics*. – 1997. – Vol. 154. – P. 229-234.
5. Kogej T., Database mining for pKa prediction / T. Kogej, S. Muresan – *Curr. Drug Discovery Technol.* – 2005. – Vol. 2. – P. 221-229.
6. Baeyens W. Fluorescence properties of domperidone and its determination in pharmaceutical preparations / W. Baeyens, P. De Moerloose // *Analytica Chimica Acta*. – 1979. – Vol. 110. – P. 261-270.
7. Cignitti M. UV spectroscopic study and conformational analysis of domperidone / M. Cignitti, M. Cotta Ramusino, L. Rufini // *Journal of Molecular Structure*. – 1995. – Vol. 350. – P. 43-47.
8. Ob`edinenie ocenok parametrov, poluchenny'h v neskol'kih seriyah spektrofotometricheskikh ili potenciometricheskikh izmereniy / A. A. Bugaevskiy, L. E. Nikishina, A. V. Mutin [i dr.] // *Ukr. him. jurnal.* - 1990. - Vol. 56. - P. 775-778.
9. Sepulveda L. Interactions of neutral molecules with ionic micelles / L. Sepulveda, E. Lissi, F. Quina // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1986. – V. 25. – P. 1-57.
10. Differencirovanie sily' organicheskikh kislot v istinny'h i organizovanny'h rastvorah: monografiya / [N. O. Mchedlov-Petrosyan]. - H.: HNU imeni V.N. Karazina, 2004. - 326 p.
11. Partition coefficients of β -blockers in bile salt/lecithin micelles as a tool to assess the role of mixed micelles in gastrointestinal absorption / B. de Castro, P. Gameiro, C. Guimar es [et al.] // *Biophysical Chemistry*. – 2001. V. – 90. – P. 31-43.
12. Santos N. C. Quantifying molecular partition into model systems of biomembranes: an emphasis on optical spectroscopic methods / N. C. Santos, M. Prieto, M. A. R. B. Castanho // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 2003. – V. 1612. – P. 123-135.
13. Singh T.S. Fluorescence properties of trans-ethyl-p-(dimethylamino) cinnamate in presence of bile acid host / T.S. Singh, S. Mitra // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2009. – V. 96. – P. 193-200.
14. On the evaluation of partition constants in micellar solutions from fluorescence quenching data employing water soluble fluorophores / E. A. Lissi, M. V. Encinas, J. Alvarez, C. Borsarelli // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1993. – V. 160. – P. 472-474.
15. Pagliero D. Use of Cr(phen)₃³⁺ as luminescence probe to study the binding constants of phenols to micelles of SDS / D. Pagliero, A. Campanella, G. A. Arg uello. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – V. 177. – P. 248-252.
16. ¹⁹F NMR spectrometric determination of the partition coefficients of some fluorinated psychotropic drugs between phosphatidylcholine bilayer vesicles and water / A. A. Omran, K. Kitamura, Sh. Takegami [et al.] // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2002. – V. 30. – P. 1087-1092.
17. Fluorimetric and solubility studies of nadolol and atenolol in SDS micelles / B. de Castro, P. Gameiro, C. Guimar es [et al.] // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 1998. – V. 18. – P. 573-577.
18. Goto A. The distribution of alkyl paraben in aqueous sodium lauryl sulfate micellar solutions / A. Goto, F. Endo // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1978. – V. 66. – No. 1. – P. 26-32.
19. Shih L. B. Raman spectroscopic determination of solubilization equilibria in surfactant solutions / L. B. Shih, R. W. Williams // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90(8). – P. 1615-1620
20. Kaneshina Sh. Transfer of anesthetics and alcohols into ionic surfactant micelles in relation to depression of Krafft point and critical micelle concentration, and interfacial action of anesthetics / Sh. Kaneshina, H. Kamaya, I. Ueda // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1981. – V. 83(2). – P. 589-598.
21. Kitamura K. Second derivative spectrophotometric determination of partition coefficients of phenothiazine derivatives between human erythrocyte ghost membranes and water / K. Kitamura, T. Goto, T. Kitade // *Talanta*. – 1998. – V. 46. – P. 1433-1438.
22. Manuel M. Partitioning of 1-pyrenesulfonate into zwitterionic and mixed zwitterionic/anionic fluid phospholipid bilayers / M. Manuel, J. Martins // *Chemistry and Physics of Lipids*. – 2008. – V.154. – P. 79-86.
23. Derivative spectrophotometry as a tool for the determination of drug partition coefficients in water/dimyristoyl-L- α -phosphatidylglycerol (DMPG) liposomes / C. Rodrigues, P. Gameiro, S. Reis [et al.] // *Biophysical Chemistry*. – 2001. – V.94. – P. 97-106.

24. Mishra A. K. Prototropic equilibria in the lowest excited singlet state of 2-hydroxybenzimidazole (2-(3H)-benzimidazolone) / A. K. Mishra, S. K. Dogra // Journal of Photochemistry. – 1985. – Vol. 29. – P. 435-444.
25. Jerez G. Determination of thermodynamic pKa values of benzimidazole and benzimidazole derivatives by capillary electrophoresis / G. Jerez, G. Kaufman, Prystai M., Schenkeveld S., Donkor K.K. // J. Sep. Sci. – 2009. – Vol. 32. – P. 1087-1095.
26. Searles S. Hydrogen Bonding and Basicity of Cyclic Imines / Scott Searles, Milton Tamres, Frank Block, Lloyd A. Quarterman // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78 (19) – P. 4917–4920.

Поступила в редакцію 19 июня 2012 г.

В. В. Варченко, О. М. Одноволова, О. П. Бойченко, Л. П. Логинова. Зв'язування домперідону міцелами додецилсульфату натрію та Бридж 35.

Визначені константи іонізації домперідона в середовищі аніонної поверхнево-активної речовини – додецилсульфата натрію і неіонної – Бридж 35. Встановлено, що у середовищі додецилсульфату натрію зі зростанням концентрації поверхнево-активної речовини спостерігається зближення значень констант іонізації. Характер зміни констант іонізації в міцелярному середовищі Бридж 35 вказує на відсутність простої аналогії між впливом водно-органічних розчинників і міцелярних розчинів неіонної поверхнево-активної речовини на протолітичні властивості. Досліджені спектральні властивості домперідона в середовищі додецилсульфату натрію і отримана константа зв'язування протолітичної форми домперідона, що переважає в сильноокислому середовищі, міцелами додецилсульфату натрію. Методом горизонтального електрофорезу встановлені знаки заряду протолітичних форм домперідона при різних значеннях рН.

Ключові слова: домперідон, додецилсульфат натрію, Бридж 35, константа іонізації, спектр поглинання, спектр флуоресценції, час життя, константа зв'язування.

V. V. Varchenko, A. M. Odovolova, A. P. Boichenko, L. P. Loginova. Binding of the domperidone by micelles of sodium dodecylsulfate and Brij 35.

The ionization constants of the domperidone are determined in the presence of the anionic surfactant, sodium dodecylsulfate, and nonionic surfactant, Brij 35. In the medium of the sodium dodecylsulfate the convergence of the values of ionization constants with the increase of the surfactant concentration is observed. The behaviour of ionization constants of the domperidone in the micellar medium of Brij 35 revealed no simple analogy for the influence of water-organic solvents and micellar solutions of nonionic surfactants on the protolytic properties. Spectral properties of domperidone are investigated in the presence of sodium dodecylsulfate and the constant is obtained for binding of the the protolytic form of the domperidone prevalent in a strong-acid medium by the micelles of sodium dodecylsulfate. The signs of charge of protolytic forms of domperidone are determined at different values of pH by the horizontal electrophoresis.

Key words: domperidone, sodium dodecylsulfate, Brij 35, ionization constant, absorption spectrum, fluorescence spectrum, lifetime, binding constant.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 543.554.4.+543.421/.424

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЫ НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ДОМПЕРИДОНА

О. С. Чернышёва, А. М. Одноволова

В мицеллярной среде додецилсульфата натрия и цетилпиридиний хлорида методами рН-метрического титрования и спектрофотометрии предпринята попытка определить константы депротонирования бензимидазолоновых фрагментов нейтральной формы домперидона. Установлено, что домперидон не устойчив в щелочной среде в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ. Предложена схема щелочного гидролиза домперидона в мицеллярной среде ионогенных поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: домперидон, додецилсульфат натрия, цетилпиридиний хлорид, константа депротонирования, поглощение.

Введение

Домперидон – (5-хлоро-1-(1-[3-(2,3-дигидро-2-оксо-1Н-бензимидазол-1-ил)пропил]-4-пиперидинил)-1,3-дигидро-2Н-бензимидазол-2-он) – противорвотное лекарственное средство, нормализующее деятельность органов желудочно-кишечного тракта. Этот препарат метаболизируется в печени под действием ее ферментов, а его распространение в организме происходит благодаря липидному бислою клеточных оболочек [1]. Домперидон является основным действующим веществом таких лекарственных препаратов, как «Мотониум», «Дамелиум», «Домстал», «Мотилак», «Мотилиум», «Пассажикс» и т.д., которые активно используются во врачебной практике. Поэтому существует необходимость контроля качества субстанции - домперидон. Для этого на данный момент разработано множество методик хроматографического анализа, в которых в качестве подвижной фазы используются дорогостоящие и высокотоксичные реагенты [2-7].

В настоящее время активно развивается мицеллярная жидкостная хроматография, где подвижной фазой являются мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), модифицированные добавками алифатических спиртов и кислот [8]. В качестве ПАВ в таких системах наиболее часто используются додецилсульфат натрия (ДСН), цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) и Бридж 35 [9]. Такая подвижная фаза более безопасна для здоровья человека, является менее дорогостоящей и уникальной средой для проведения различных реакций [9, 10].

Уникальность мицеллярных растворов заключается в том, что их структура подобна биологическим микроагрегатам, поэтому их рассматривают как биоподобные среды (биомиметики) [11]. Именно поэтому применение мицеллярных растворов для исследований точнее моделирует взаимодействие многих веществ с биологическими мембранами.

Константы протолитических равновесий являются одними из наиболее важных характеристик, определяющих поведение веществ в жидких средах, в том числе и биологических. Исследованиями свойств домперидона занимаются еще с 1979 года [12]. Однако константы протолитических реакций для него до сих пор мало изучены и практически все известные исследования проведены в среде неводных растворителей, что, по-видимому, связано с его малой растворимостью в воде.

Таким образом, на сегодняшний день, исследование протолитических равновесий домперидона в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ является актуальной проблемой для химиков и биохимиков.

Ранее были получены значения констант протонирования нейтральной формы домперидона по бензимидазолоновым и пиперидиновому фрагментам (рис. 1) в мицеллярных средах ДСН и неионного ПАВ - Бридж 35 [13].

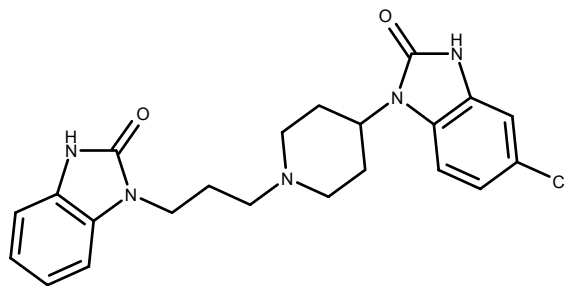


Рис. 1. Структурная формула лекарственного препарата домперидон

Целью данной работы стало выявление влияния мицеллярной среды поверхностно-активных веществ на равновесия депротонирования бензимидазолоновых фрагментов нейтральной формы домперидона.

Домперидон обладает амфотерными свойствами. Это соединение является донором двух и акцептором трех ионов водорода, т.е. может существовать в растворе в виде шести протолитических форм с зарядом от +3 до -2. Однако в литературе приводится лишь значение $pK_a = 7.7$ домперидона по пиперидиновому фрагменту, полученное экспериментально в водной среде [14]. Ранее были предприняты попытки прогнозировать значения показателей констант протонирования пиперидинового фрагмента домперидона по методу «отпечатков пальцев» с удовлетворительным результатом $pK_a = 8.27 \pm 0.55$ [14].

Кроме того, для бензимидазона (рис. 2) в литературе имеются данные о показателях констант протолитических равновесий в водных средах: $pK_H = -2.24$ соответствует протонированию по карбонильной группе, а отщеплению протона от NH группы соответствует значение $pK_a = 11.6$, определенное спектрофотометрически, и значение $pK_a = 11.85$ определенное методом флуориметрического титрования [15,16].

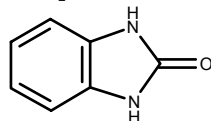
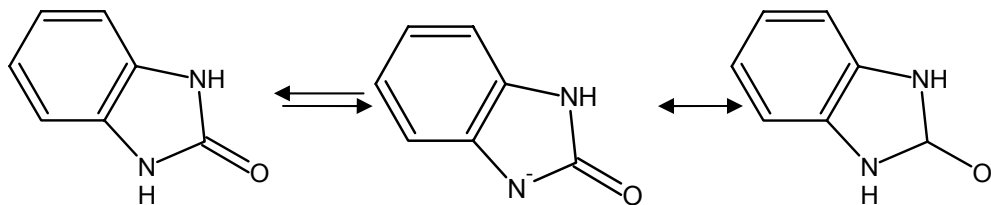


Рис. 2. Структурная формула 2-(3H)-бензимидазона

Согласно исследованиям, проведенным в статье [16], депротонирование 2-(3H)-бензимидазона по амидной группе сопровождается таутомерным превращением:



Благодаря наличию двух бензимидазолоновых фрагментов домперидон поглощает в ультрафиолетовой области. Максимум поглощения домперидона лежит в области длин волн 283–291 нм в зависимости от использованного растворителя [12].

2-Гидроксibenзимидазольная группа является флуорофором. Для домперидона в этаноле в зависимости от pH среды изменяется длина волны максимума возбуждения флуоресценции при pH 10.95 – $\lambda_{\max}^{\text{ex}} = 283$ нм и длина волны максимума испускания флуоресценции – $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 325$ нм; при pH 12.00 – $\lambda_{\max}^{\text{ex}} = 285$ нм и $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 328$ нм [12].

Для определения домперидона используют флуориметрический [12], и спектрофотометрический [17,18] методы анализа, высокоэффективную жидкостную [2-7,19] и тонкослойную хроматографию [20], вольтамперометрию [21].

Экспериментальная часть

В качестве среды для исследований нами были выбраны 0.05 моль/л мицеллярные растворы анионного ПАВ – додецилсульфата натрия и катионного ПАВ – цетилпиридиний хлорида. Ионную силу поддерживали постоянной на уровне 0.1 моль/л добавками хлорида натрия. В таких средах растворимость домперидона повышается за счет сольubilизации мицеллами ПАВ. Это позволяет обеспечить достаточные концентрации домперидона для исследований потенциометрическим и спектрофотометрическим методами.

Потенциометрическое титрование проводили, измеряя э.д.с. по компенсационной схеме против насыщенного элемента Вестона II класса (потенциометр Р-307, рН-метр-милливольтметр рН-121 как нуль-инструмент), при температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в атмосфере азота. Потенциометрическая ячейка состояла из стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 и полужелезного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Для предупреждения образования малорастворимого додецилсульфата калия жидкостное соединение в цепи с переносом осуществляли с помощью солевого мостика, заполненного раствором 1 моль/л NaNO_3 в агар-агаровом геле. Ячейку градуировали по стандартным буферным растворам с рН 6.86, 9.18 и 12.45.

Для приготовления растворов использовалась свободная от карбонатов бидистиллированная вода (удельная электропроводность $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Коммерческие препараты гидроксида натрия и хлорида натрия квалификации х.ч. и ч.д.а. соответственно, цетилпиридиний хлорида моногидрата $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (содержание основного вещества 99.0-101.0 %), н-додецилсульфата натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ производства фирмы Merck и домперидона квалификации фарм. использовали без дополнительной очистки. В качестве титранта использовали раствор гидроксида натрия с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Исходный раствор NaOH , свободный от карбонатов, готовили и хранили по методике, описанной в работе [22], и стандартизовали по навескам адипиновой кислоты с индикатором фенолфталеином. Концентрация домперидона в титруемом растворе составляла $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, объем титруемого раствора - 20 мл.

Спектры поглощения растворов домперидона снимали на спектрофотометре СФ-56 (ЗАО ОКБ Спектр, Россия) в кварцевых кюветах длиной 1 см при комнатной температуре. Концентрация домперидона в исследуемых растворах составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН среды создавали при помощи глицинового буфера, а ионную силу поддерживали добавками хлорида натрия с учетом вклада компонентов буферной смеси. В качестве раствора сравнения использовался раствор, содержащий все компоненты, что и исследуемый, кроме домперидона. Спектры снимали в диапазоне длин волн 230–340 нм с шагом 2 нм. Проверка спектрофотометра производилась по растворам хромата калия [23].

Результаты и их обсуждение

При проведении потенциометрического титрования в мицеллярных средах ДСН и ЦПХ, содержащих домперидон, раствором гидроксида натрия выяснилось, что при добавлении NaOH рН титруемого раствора сначала повышался, а затем понижался, т.е. кривые титрования имели аномальную зависимость (рис. 3).

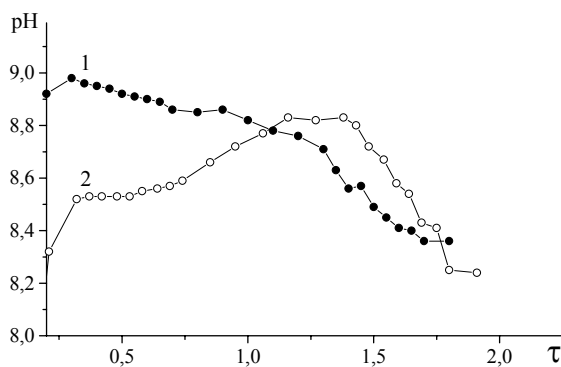
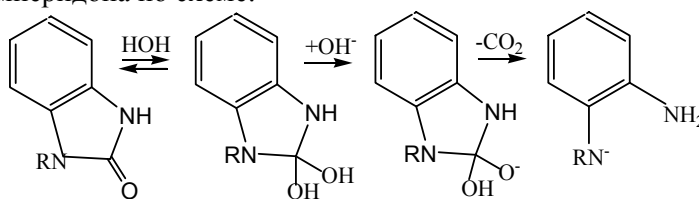


Рис. 3. Зависимость рН титруемого раствора домперидона от степени оттитрованности (τ) в среде мицелл ДСН (1) и ЦПХ (2).

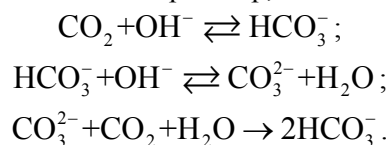
При титровании домперидона в присутствии анионных мицелл ДСН уже при степени оттитрованности 0.3 рН титруемого раствора падает с прибавлением щелочи, а для катионных мицелл ЦПХ аномальная зависимость начинает проявляться при степени оттитрованности 1.4. Отличая между кривыми титрования в среде анионного и катионного ПАВ можно объяснить электростатическими взаимодействиями анионной формы домперидона, образующейся при титровании, и мицелл катионного ПАВ.

Такие зависимости свидетельствуют о неустойчивости домперидона при взаимодействии с гидроксидом натрия в присутствии мицелл ПАВ и не позволяют определить его константы депротонирования. В литературе есть сведения, что при разработке методик анализа лекарственных субстанций препарата домперидон, чистое вещество подвергалось так называемым «стресс» условиям - воздействию кислоты, основания и пероксида водорода [6, 24-26]. Данные, представленные в этих статьях, хорошо согласуются между собой и свидетельствуют об устойчивости домперидона в кислой и щелочной областях рН в водных растворах.

Мы предполагаем, что в присутствии ПАВ происходит щелочной гидролиз бензимидазольных фрагментов домперидона по схеме:



На первой стадии идет присоединение молекулы воды с образованием диола, который в щелочной среде претерпевает депротонирование с образованием неустойчивого аниона, способного к декарбоксилированию с образованием ортофенилендиаминового производного. Выделившийся при этом углекислый газ далее взаимодействует с гидроксид-ионами с образованием гидрокарбонат-ионов, которые и подкисляют раствор, по схеме:



Поскольку известно, что водно-спиртовые среды по своим сольватирующим свойствам подобны мицеллярным, и чтобы подтвердить или исключить участие мицелл ПАВ в качестве катализатора щелочного гидролиза бензимидазольных фрагментов домперидона, мы провели аналогичное титрование, но в водно-этанольной среде. Полученная кривая титрования не имела аномальной зависимости (рис. 4). Следовательно, можно говорить об участии мицелл ПАВ как катализатора реакции гидролиза.

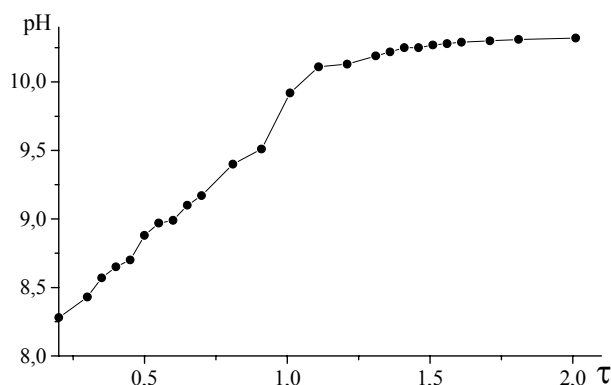


Рис. 4. Зависимость рН титруемого раствора домперидона от степени оттитрованности (τ) в среде вода-этанол (70 % об.).

При проведении спектрофотометрических исследований мы также обнаружили факты, свидетельствующие в пользу неустойчивости домперидона при взаимодействии с гидроксидом натрия в присутствии мицелл ПАВ.

Спектры поглощения домперидона в мицеллярных растворах 0.05 моль/л ЦПХ при переменных значениях рН приведены на рис. 5, а значения кажущегося молярного коэффициента поглощения ($\epsilon = \epsilon_w x_w + \epsilon_m x_m$, w - водная фаза, m - мицеллярная псевдофаза) и длины волн в максимуме поглощения в табл. 1.

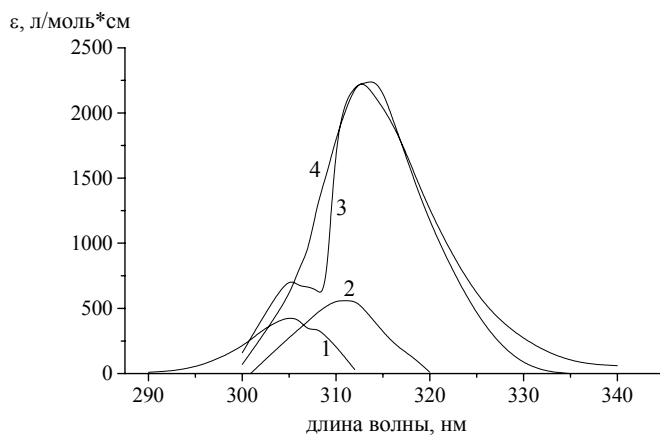


Рис. 5. Спектры поглощения домперидона в мицеллярных растворах 0.05 моль/л ЦПХ при рН 6.17 (1), 9.35 (2), 10.34 (3), 12.22 (4).

Таблица 1. Значения кажущегося молярного коэффициента поглощения (ϵ) и λ_{max} домперидона в мицеллярных растворах 0.05 моль/л ЦПХ при переменных значениях рН

рН	λ_{max} , нм	ϵ , л/(моль·см)
6.17	305	428.80
9.35	310-312	558.44
10.43	305	737.93
	313	2233.75
12.22	314	2253.69

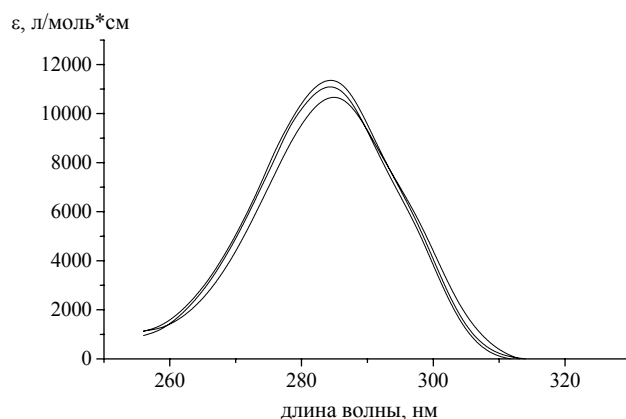


Рис. 6. Спектры поглощения домперидона в мицеллярных растворах 0.05 моль/л ДСН в диапазоне рН от 9.95 до 12.71.

Раствор домперидона с рН=6.17 готовился без добавления глицинового буфера и имел максимум поглощения при 305 нм (рис. 5), что существенно отличается от данных полученных для водных сред (282-284 нм [17]). При повышении рН растворов наблюдается появление двух максимумов поглощения, при рН=10.34 уже видим два четких самостоятельных максимума,

один из них при длине волны 305 нм, что соответствует самому домперидону, а другой - при 313 нм, что, вероятно, соответствует продукту щелочного гидролиза. При рН=12.22 наблюдается только один максимум поглощения находящийся при 314 нм и соответствующий продукту гидролиза. Кажущийся молярный коэффициент поглощения изменяется значительно с увеличением рН среды.

Спектры поглощения домперидона в мицеллярных растворах 0.05 моль/л ДСН имели иной характер. Максимум поглощения домперидона находился при длине волны 284 нм в интервале рН от 9.95 до 12.71, а значения кажущегося молярного коэффициента поглощения вначале увеличивались с ростом рН среды, а затем уменьшались (рис. 6). Вероятно, в присутствии мицелл анионного ПАВ реакция гидролиза домперидона под действием гидроксида натрия протекает при более низких значениях рН, чем в присутствии мицелл ЦПХ, поэтому на спектрах поглощения мы не наблюдаем двух максимумов.

Выводы

В среде катионных и анионных мицелл ПАВ методами потенциометрического титрования и спектрофотометрии определить константы депротонирования домперидона не удаётся. Установлено, что домперидон не устойчив в щелочной среде в присутствии мицелл ПАВ, которые выступают в роли катализатора щелочного гидролиза. Предложена схема щелочного гидролиза домперидона в мицеллярной среде ионогенных ПАВ. Спектры молекулярного поглощения домперидона в присутствии мицелл ДСН не изменяются с ростом рН среды, а в среде мицелл ЦПХ наблюдается bathochromic сдвиг спектров домперидона относительно водных сред.

Литература

1. Jadoul A. Electrically enhanced transdermal delivery of domperidone / A. Jadoul, V. Pr at // *International Journal of Pharmaceutics*. – 1997. – Vol. 154. – P. 229-234.
2. Patel B.H. HPLC analysis for simultaneous determination of rabeprazole and domperidone in pharmaceutical formulation / B.H. Patel, M.M. Patel, J.R. Patel, B.N. Suhagia // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2007. – Vol. 30. – 439-445.
3. Patel B. Simultaneous determination of omeprazole and domperidone in capsules by RP-HPLC and densitometric HPTLC / B. Patel, M. Patel, J. Patel, B. Suhagia // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2007. – Vol. 30. – 1749–1762.
4. Smit M.J. Rapid and sensitive liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the quantitation of domperidone in human plasma / M.J. Smit, F.C.W. Sutherland, H.K.L. Hundt [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 949. – P. 65-70.
5. Yi W. Liquid chromatography-electrospray quadrupole linear ion trap mass spectrometric method for quantitation of domperidone in chinese healthy volunteers / W. Yi, C. Yang, Zh. Yun-hui [et al.] // *Chem. Res. Chinese U*. – 2007. – Vol. 23 (4). – 408-411.
6. Shabir Gh.A. Development and validation of a stability-indicating LC method for the determination of domperidone, sorbic acid, and propylparaben in pharmaceutical formulations / Gh.A. Shabir // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2010. – Vol. 33. – P. 1802-1813.
7. Patel B.H. Determination of pantoprazole, domperidone and itopride in pharmaceutical products by reversed phase liquid chromatography using single mobile phase / B.H. Patel, B.N. Suhagia, M.M. Patel, J.R. Patel // *Chromatographia*. – 2007. – Vol. 65. – P. 743-748.
8. Бойченко А.П. Алифатические карбоновые кислоты как новые модификаторы для разделения 2,4-динитрофенильных производных аминокислот методом мицеллярной жидкостной хроматографии / А.П. Бойченко, А.Ю. Куликов, Л.П. Логинова // *Вестник Харьков. нац. ун-та. Химия*. – 2006. № 731, вып. 14(37). – С. 101-111.
9. Boichenko A.P. Micellar liquid chromatography (Review). Part 1. Fundamentals, retention models and optimization of separation / A.P. Boichenko, L.P. Loginova, A.U. Kulikov // *Методы и объекты химического анализа*. – 2007. – Т.2, №2. – С. 92-116.
10. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. II. Органические вещества. / Под ред. Лазарева Н.В., Левиной Э.Н. Л.: Химия, 1976.

11. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития / С.Н. Штыков // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, вып. 7. – С. 679-686.
12. Baeyens W. Fluorescence properties of domperidone and its determination in pharmaceutical preparations / W. Baeyens, P. De Moerloose // *Anal. Chim. Acta.* – 1979. – Vol. 110. – P. 261-270.
13. Однволова А.М. Влияние мицеллярной среды поверхностно-активных веществ на кислотно-основные и спектральные свойства домперидона / А.М. Однволова, В.В. Варченко, А.П. Бойченко, Л.П. Логинова // Тези доп. III Всеукр. наук. конф. студ. та асп. «Хімічні Каразінські читання-2011» Харків. – 2011. – С. 55.
14. Kogej T. Database Mining for pKa Prediction / T. Kogej, S. Muresan // *Current Drug Discovery Technologies* – 2005. – Vol. 2. – P. 221 - 229.
15. Cignitti M. UV spectroscopic study and conformational analysis of domperidone / M. Cignitti, M. Cotta Ramusino, L. Rufini // *Journal of Molecular Structure.* – 1995. – Vol. 350. – P. 43-47.
16. Mishra A.K. Prototropic equilibria in the lowest excited singlet state of 2-hydroxybenzimidazole (2-(3H)-benzimidazolone) / A.K. Mishra, S.K. Dogra // *Journal of Photochemistry.* – 1985. – Vol. 29. – P. 435-444.
17. Salem M.Y. Simultaneous determination of domperidone maleate and cinnarizine in a binary mixture using derivative ratio spectrophotometry and classical least squares calibration / M.Y. Salem, M.G. El-Bardicy, M.F. El-Tarras, E.S. El-Zanfally // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.* – 2002. – Vol. 30. – P. 21-33.
18. Al-khamis Kh.I. Spectrophotometric determination of domperidone using δA method / Kh.I. Al-khamis, M.E.M. Hagga, H.A. Al-khamees, M. Al-awadi // *Analytical Letters.* – 1990. – Vol. 23 (3). – P. 451-460.
19. Jain D. Simultaneous estimation of tramadol hydrochloride, paracetamol and domperidone by RP-HPLC in tablet formulation / D. Jain, R.N. Kachave, R.N. Bhadane // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies.* – 2010. – Vol. 33. – P. 786-792.
20. Chitlange S.S. Stability-indicating TLC-densitometric method for estimation of dexrabeprazole and domperidone in pharmaceutical dosage form / S.S. Chitlange, A.I. Mulla, G.R. Pawbake, S.B. Wankhede. // *Preparative Biochemistry and Biotechnology.* – 2010. – Vol. 40. – P. 337 – 346.
21. El-Shahawi M.S. Analysis of domperidone in pharmaceutical formulations and wastewater by differential pulse voltammetry at a glassy-carbon electrode / M.S. El-Shahawi, S.O. Bahaffi, T. El-Mogy // *Anal Bioanal Chem.* – 2007. – Vol. 387. – P. 719-725.
22. Кольтгоф И.М. Количественный анализ / И.М. Кольтгоф, Е.Б. Сендэл. – М: Гсударственное научно-техническое издательство химической литературы, 1938. – 712 с.
23. Бабко А.К. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура / А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. – М: Химия, 1968. – 388 с.
24. Karunakaran K. Development and Validation of a Stability-Indicating RP-HPLC Method for Simultaneous Determination of Paracetamol, Tramadol HCl and Domperidone in a Combined Dosage Form / K. Karunakaran, G. Navaneethan, K.P. Elango // *Tropical Journal of Pharmaceutical Research.* – 2012. – Vol. 11, №1. – P. 99-106.
25. Thanikachalam S. Stability-Indicating HPLC Method for Simultaneous Determination of Pantoprazole and Domperidone from their Combination Drug Product / S. Thanikachalam, M. Rajappan, V. Kannappan // *Chromatographia.* – 2008. – Vol. 67. – P. 41-47.
26. Krishnaiah V. Development and validation of HPLC method for simultaneous determination of omeprazole and domperidone / V. Krishnaiah, Y.V. Rami Reddy // *Der Pharma Chemica.* 2012. Vol. 4, №1. – P. 455-459.

References

1. Jadoul A. Electrically enhanced transdermal delivery of domperidone / A. Jadoul, V. Pr at // *International Journal of Pharmaceutics.* – 1997. – Vol. 154. – P. 229-234.
2. Patel B.H. HPLC analysis for simultaneous determination of rabeprazole and domperidone in pharmaceutical formulation / B.H. Patel, M.M. Patel, J.R. Patel, B.N. Suhagia // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies.* – 2007. – Vol. 30. – 439-445.

3. Patel B. Simultaneous determination of omeprazole and domperidone in capsules by RP-HPLC and densitometric HPTLC / B. Patel, M. Patel, J. Patel, B. Suhagia // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2007. – Vol. 30. – 1749–1762.
4. Smit M.J. Rapid and sensitive liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the quantitation of domperidone in human plasma / M.J. Smit, F.C.W. Sutherland, H.K.L. Hundt [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 949. – P. 65-70.
5. Yi W. Liquid chromatography -electrospray quadrupole linear ion trap mass spectrometric method for quantitation of domperidone in chinese healthy volunteers / W. Yi, C. Yang, Zh. Yun-hui [et al.] // *Chem. Res. Chinese U.* – 2007. – Vol. 23 (4). – 408-411.
6. Shabir Gh.A. Development and validation of a stability-indicating LC method for the determination of domperidone, sorbic acid, and propylparaben in pharmaceutical formulations / Gh.A. Shabir // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2010. – Vol. 33. – P. 1802-1813.
7. Patel B.H. Determination of pantoprazole, domperidone and itopride in pharmaceutical products by reversed phase liquid chromatography using single mobile phase / B.H. Patel, B.N. Suhagia, M.M. Patel, J.R. Patel // *Chromatographia*. – 2007. – Vol. 65. – P. 743-748.
8. A.P. Boychenko, A.YU. Kulikov, L.P. Loginova // *Visn. Hark. Univ.*, 2006, № 731, Ser. Him., issue 14(37). - P. 101-111. [ISSN 0453-8048 (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2006/15.pdf>] [in Russian]
9. Boichenko A.P. Micellar liquid chromatography (Review). Part 1. Fundamentals, retention models and optimization of separation / A.P. Boichenko, L.P. Loginova, A.U. Kulikov // *Metody' i ob'ekty' himicheskogo analiza*. – 2007. – T.2, №2. – С. 92-116.
10. Vredny'e vesh'estva v promy'shlennosti. Spravochnik dlya himikov, injenerov i vrachey. T. II. Organicheskie vesh'estva. / Pod red. Lazareva N.V., Levinoy E.N. L.: Himiya, 1976. [in Russian]
11. Shty'kov S.N. // *Jurn. analit. himii*. - 2000. - T. 55, issue 7. - P. 679-686. [in Russian]
12. Baeyens W. Fluorescence properties of domperidone and its determination in pharmaceutical preparations / W. Baeyens, P. De Moerloose // *Analytica Chimica Acta*. – 1979. – Vol. 110. – P. 261-270.
13. A.M. Odnovolova, V.V. Varchenko, A.P. Boychenko, L.P. Loginova // *Tezi dop. III Vseukr. nauk. konf. stud. ta asp. «Hi'mi'chni' Karazi'ns'ki' chitannya-2011» Harki'v*. - 2011. - P. 55. [in Russian]
14. Kogej T. Database Mining for pKa Prediction / T. Kogej, S. Muresan // *Current Drug Discovery Technologies* – 2005. – Vol. 2. – P. 221 - 229.
15. Cignitti M. UV spectroscopic study and conformational analysis of domperidone / M. Cignitti, M. Cotta Ramusino, L. Rufini // *Journal of Molecular Structure*. – 1995. – Vol. 350. – P. 43-47.
16. Mishra A.K. Prototropic equilibria in the lowest excited singlet state of 2-hydroxybenzimidazole (2-(3H)-benzimidazolone) / A.K. Mishra, S.K. Dogra // *Journal of Photochemistry*. – 1985. – Vol. 29. – P. 435-444.
17. Salem M.Y. Simultaneous determination of domperidone maleate and cinnarizine in a binary mixture using derivative ratio spectrophotometry and classical least squares calibration / M.Y. Salem, M.G. El-Bardicy, M.F. El-Tarras, E.S. El-Zanfally // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2002. – Vol. 30. – P. 21-33.
18. Al-khamis Kh.I. Spectrophotometric determination of domperidone using δA method / Kh.I. Al-khamis, M.E.M. Hagga, H.A. Al-khamees, M. Al-awadi // *Analytical Letters*. – 1990. – Vol. 23 (3). – P. 451-460.
19. Jain D. Simultaneous estimation of tramadol hydrochloride, paracetamol and domperidone by RP-HPLC in tablet formulation / D. Jain, R.N. Kachave, R.N. Bhadane // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2010. – Vol. 33. – P. 786-792.
20. Chitlange S.S. Stability-indicating TLC-densitometric method for estimation of dexrabepazole and domperidone in pharmaceutical dosage form / S.S. Chitlange, A.I. Mulla, G.R. Pawbake, S.B. Wankhede. // *Preparative Biochemistry and Biotechnology*. – 2010. – Vol. 40. – P. 337 – 346.
21. El-Shahawi M.S. Analysis of domperidone in pharmaceutical formulations and wastewater by differential pulse voltammetry at a glassy-carbon electrode / M.S. El-Shahawi, S.O. Bahaffi, T. El-Mogy // *Anal Bioanal Chem*. – 2007. – Vol. 387. – P. 719-725.

22. I.M. Kolthoff, E.B. Sandell. Textbook of quantitative inorganic analysis, New York: The Macmillan comp., 1938.
23. A.K. Babko, A.T. Pilipenko. Fotometricheskiy analiz. Obsch'ie svedeniya i apparatura. - M: Himiya, 1968. - 388 s. [in Russian]
24. Karunakaran K. Development and Validation of a Stability-Indicating RP-HPLC Method for Simultaneous Determination of Paracetamol, Tramadol HCl and Domperidone in a Combined Dosage Form / K. Karunakaran, G. Navaneethan, K.P. Elango // Tropical Journal of Pharmaceutical Research. – 2012. – Vol. 11, №1. – P. 99-106.
25. Thanikachalam S. Stability-Indicating HPLC Method for Simultaneous Determination of Pantoprazole and Domperidone from their Combination Drug Product / S. Thanikachalam, M. Rajappan, V. Kannappan // Chromatographia. – 2008. – Vol. 67. – P. 41-47.
26. Krishnaiah V. Development and validation of HPLC method for simultaneous determination of omeprazole and domperidone / V. Krishnaiah, Y.V. Rami Reddy // Der Pharma Chemica. 2012. Vol. 4, №1. – P. 455-459.

Поступила в редакцию 21 июня 2012 г.

О. С. Чернишова, О. М. Однволова. Вплив мицелярного середовища на протолітичні рівноваги домперідону.

В мицелярному середовищі додецилсульфату натрію та цетилпіридиній хлориду методами рН-метричного титрування та спектрофотометрії спробовано визначити константи депротонування бензімідазолонних фрагментів нейтральної форми домперідону. Встановлено, що домперідон нестійкий у лужному середовищі в присутності мицел поверхнево-активних речовин. Запропоновано схему лужного гідролізу домперідону в мицелярному середовищі іоногенних поверхнево-активних речовин.

Ключові слова: домперідон, додецилсульфат натрію, цетилпіридиній хлорид, константа депротонування, поглинання.

O. S. Chernyshova, A. M. Odnovolova. The effect of micellar medium on the protolytic equilibria of domperidone.

The attempt to determine deprotonation constants for benzimidazolone fragments of the neutral form of domperidone was made in the micellar medium of sodium dodecyl sulfate and cetylpyridinium chloride by pH-metric titration and spectrophotometry. It was found that domperidone is unstable in the alkaline medium in the presence of micelles of surfactants. The scheme of alkaline hydrolysis of domperidone in the micellar medium of ionic surfactants was proposed.

Key words: domperidone, sodium dodecyl sulfate, cetylpyridinium chloride, the dissociation constant, absorption.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 547.426

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ В ВОДНО-ГЛИЦЕРИНОВЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ – ОТОГРЕВЕ

А. Т. Ходько*

Методами визуального наблюдения макропрепарата, криомикроскопии и сопоставления полученных данных с литературными по электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование системы “вода – глицерин” в концентрации 20 и 45 об.%. Показано, что при их охлаждении - отогреве наблюдается критическое состояние, вызываемое фазовым переходом 2-го рода и конденсационный фазовый переход 1-го рода, в результате которых система претерпевает ликвацию и образуется двухфазная аморфная дисперсная система. Признаков кристаллизации в изученных условиях не выявлено. При температуре жидкого азота система представляет собой двухфазное стекло.

Ключевые слова: фазовые переходы, ликвация, кристаллизация, критическое состояние, стеклование, дисперсная система.

Исследование фазовых и агрегатных (физических) состояний водных растворов глицерина, широко используемого в качестве криопротектора, представляет значительный теоретический и практический интерес для криобиологии.

Преобладающей точкой зрения на сегодня является представление, что система “вода-глицерин” в замороженном состоянии содержит кристаллическую и аморфную составляющие в различных соотношениях, зависящих от химических составов и режимов охлаждения [10]. Вместе с тем, из данных литературы [22 Т.2 стр.61] известно, что при отсутствии в системе твердых фаз в ней может происходить процесс жидкостного фазового разделения, в результате чего ниже температуры фазового перехода система состоит из двух насыщенных жидких растворов, несмешивающихся между собой. Этот процесс, как и кристаллизация, сопровождается выделением тепла вследствие понижения свободной энергии системы [24 Т.3 стб.703]. При дальнейшем охлаждении одна из образовавшихся жидких фаз, согласно правилу фаз Гиббса, может закристаллизоваться и в этом случае такое трехфазное равновесие конденсированных фаз называется монотектическим; оно по своей природе аналогично эвтектическому. Однако, на практике зачастую система не претерпевает кристаллизации, оставаясь аморфной [15]. При дальнейшем охлаждении такая система, в конечном счете, образует двухфазное стеклообразное тело [1,21].

Для получения информации о фазовых и агрегатных состояниях водно-глицериновых растворов использовали визуальное наблюдение и световую микроскопию. Микроскопию проводили на конфокальном микроскопе LSM-510 META (“Carl Zeiss”) в оптическом режиме на отогреве системы сквозь прозрачные стенки пакета.

Полученные результаты сопоставляли с литературными данными по термическому анализу и электронной микроскопии водно-глицериновых систем.

Для приготовления растворов использовали глицерин (ДСТУ 4544: 2006), очищенный в отделе криопротекторов ИПКиК НАН Украины, и бидистиллированную воду. Концентрации растворов составляли 20 и 45 (об.%).

Образцы растворов объемом 1,5 см³ помещались в пакеты из полиимидно-фторопластовой пленки (ТУ 6-19-226-89) размером 36×70 мм и герметизировались методом сварки [3].

Охлаждение изучаемых образцов осуществляли путем прямого погружения в жидкий азот и в его парах.

Целью настоящей работы являлось установление природы фазовых переходов, фазовых и физических состояний в водно-глицериновых растворах 20 и 45 процентной объемной концентрации при охлаждении-отогреве в диапазоне температур от комнатной до температуры жидкого азота.

* *Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, г. Харьков*

При прямом погружении в жидкий азот 20% раствора глицерина наблюдалось образование твердого непрозрачного продукта молочно-белого цвета. При отогреве он постепенно переходил в пластичное (определяемое на ощупь) и далее в жидкое состояние, приобретая первоначальный прозрачный вид.

Замороженный раствор глицерина 45% концентрации образовывал в данных условиях прозрачный твердый продукт, в котором наблюдалась выраженная сеть трещин. При нагревании на воздухе при комнатной температуре визуально наблюдался процесс, по внешнему виду напоминающий каплю, сбегаящуюся от периферии к центру и который, вероятно, связан с изменением показателя преломления. После этого исчезала сеть трещин, что указывает на возобновление в системе трансляционной молекулярной подвижности, т.е. переход стеклоподобной структуры в переохлажденную жидкость. В последующем, также от периферии к центру, началось интенсивное помутнение системы, занимавшее 1-1,5 мин. В итоге образовывалось молочно-белое пластичное тело, которое при дальнейшем отогреве разжижалось, сохраняя белый цвет при отсутствии прозрачности, и далее быстро возвращаясь к исходному прозрачному виду.

При микроскопии на отогреве замороженных образцов обеих концентраций отчетливо видна двухфазность системы, в которой дисперсная фаза имеет вид искаженных капель (рис. 1а, 2б). В процессе нагрева на воздухе замороженной системы 45% концентрации наблюдается потемнение поля зрения с образованием хорошо различимых черных округлых образований (рис. 2а, стрелка а), одновременное их появление во всем поле зрения говорит о кооперативном характере наблюдаемого явления [18 Т.2 С.457].

Наряду с черными образованиями на рис. 1б (стрелка а), наблюдаются волны на поверхности капель жидкости (стрелка б).

На рис. 1а обращают на себя внимание не только сосредоточенные в зоне II черные участки в дисперсной фазе, формы которых близки к округлым (стрелка а), но и новообразования в зоне I в виде светлых, округлых, меньших размеров, чем черные, внешне похожие на поры (стрелка б). На рис. 1в хорошо просматривается согласованность структурно-фазовых границ (стрелка а), что в сочетании с отсутствием морфологически четких углов, ребер и сглаженностью контуров частиц дисперсной фазы говорит не в пользу их кристаллической природы.

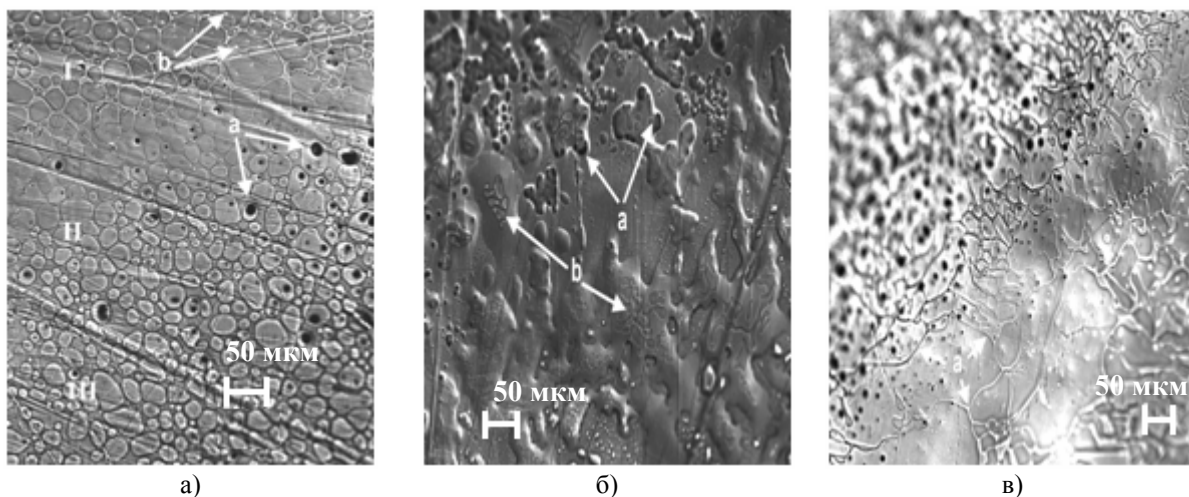


Рис. 1. Морфология 20% раствора глицерина при отогреве.

При просмотре в динамике отогрева образца 45% концентрации наблюдалось образование в системе капель и их последующее слияние – коалесценция. Этот процесс сопровождался появлением и исчезновением по мере слияния капель темных участков. Черные округлые образования на рис. 2а (стрелка а) это укрупнившиеся путем слияния капли - проявление начальной стадии процесса коалесценции – флокуляции [19].

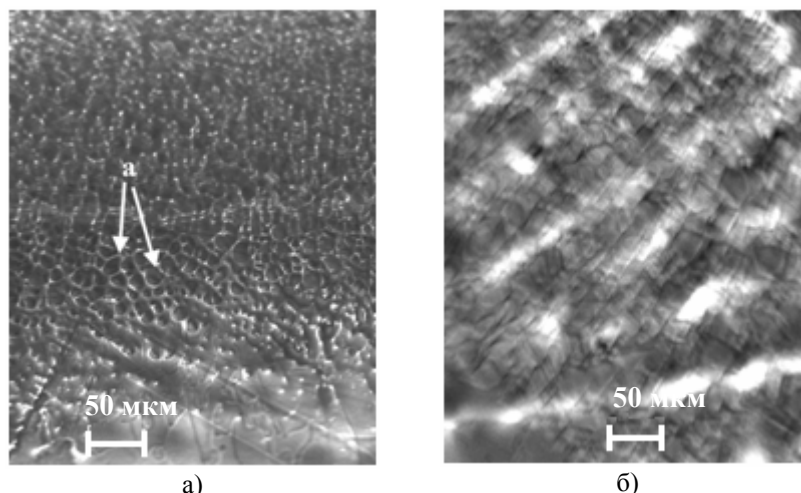


Рис. 2. Морфология 45% раствора глицерина при отогреве.

Описанные явления характерны для системы, находящейся в окрестности критического состояния, т.е. такого состояния при котором в двухфазной системе сосуществующие фазы становятся тождественными по всем своим свойствам. За пределами этого состояния сосуществование фаз невозможно, границы исчезают, и система становится однофазной (гомогенной). На фазовой диаграмме критическим состояниям отвечают окрестности экстремума купола фазового разделения при конкретном значении критической температуры смешения (растворения). Критическое состояние это предельный случай двухфазного равновесия и наблюдается только при равновесии изотропных фаз [22 Т.3 стб.1074] и, следовательно, оно невозможно в системе жидкость-кристалл. Вблизи критического состояния значение межфазного натяжения стремится к нулю, поэтому в этих условиях могут скачкообразно образовываться системы, состоящие из множества капель (эмульсии, пены). Такие системы образуются самопроизвольно и являются термодинамически стабильными в узком интервале значений варьируемых параметров [8,22]. Критические явления в данной системе сопровождают фазовый переход I рода, природа которого подтверждается наличием пика поглощения тепла при отогреве системы на ДСК термограмме водно – глицеринового раствора рис.3 (кривая е, стрелка 4) [10]. При этом нужно учитывать, что само критическое состояние вызывается особым видом фазового перехода II рода – переходом температуры системы через критическую точку раствора, который не имеет собственного теплового эффекта, происходит непрерывно и сопровождается аномальным возрастанием флуктуационных явлений [18 Т.5 С. 272].

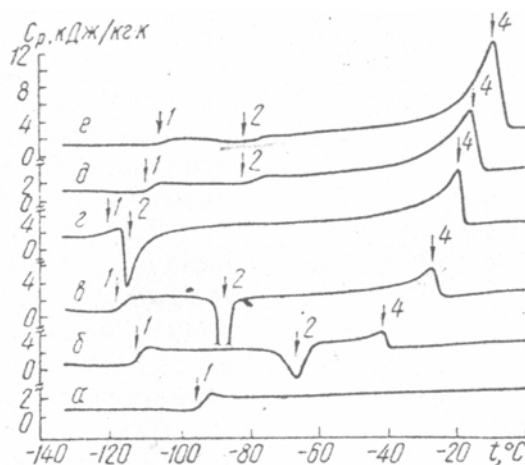


Рис. 3. Калориметрическая запись теплоглощения при отогреве водно-глицериновых растворов различных концентраций (в массовых долях):
 а – 0,912; б – 0,633; в – 0,563; г – 0,508; д – 0,392; е – 0,301 глицерина [10].

Таким образом, можно предположить, что в данной системе имеет место сопровождаемый критическими явлениями, конденсационный фазовый переход I рода, приводящий к образованию микрокапельных агрегатов [11]. Иными словами процесс жидкостного фазового разделения реализуется в результате сочетания последовательно происходящих в растворе фазовых переходов II и I рода.

Теплота фазового перехода в этом случае обусловлена изменением поверхностной энергии, связанной с укрупнением частиц дисперсной фазы.

Необходимо отметить, что на сегодняшний день нет единого термина для обозначения процессов жидкостного фазового разделения. В технологии стекла его принято обозначать термином – ливкация, и условно делить на две стадии - химического распада и жидкостной перекоденсации [1]. Вероятно, целесообразно придерживаться этого термина и когда речь будет идти о криоконсервировании, поскольку при азотной температуре, как будет показано выше, изученные системы стеклообразны. Критическое состояние наблюдается во время первой стадии, когда в системе происходит появление новой фазы, а вторая соответствует конденсационному фазовому переходу I рода, ведущего к укрупнению частиц новообразованной фазы.

Черные пятна в вогнутых участках дисперсной фазы на рис.1а можно объяснить образованием тонких жидких черных пленок в результате сближения противоположных стенок частиц дисперсной фазы, вызванной адаптацией площади фазовой поверхности к изменяющемуся объему. При этом происходит самопроизвольный массоперенос вещества с фазовой поверхности в ее объем [7]. При нагреве двухфазной системы, по мере приближения температуры к значению верхней критической температуры смешения (растворения), величины удельных объемов сосуществующих фаз будут сближаться и по достижении которой станут, тождественны [14]. Ясно, что в этом случае объем более плотной фазы, которой в данном случае является дисперсионная среда, будет возрастать, что визуально трудно зафиксировать. Напротив, объем дисперсной фазы будет уменьшаться, что вызовет деформацию ее фазовой поверхности в основном в виде появления вогнутых округлых участков, которые хорошо заметны при криомикроскопии.

Тонкие жидкие черные пленки в них, вероятно, образуются по механизму крейзинга в адсорбционноактивных средах (ААС), который является одним из проявлений эффекта Ребиндера. Крейзинг – один из видов пластической деформации полимеров, особенностью которого есть появление высокоориентированных фибриллярных структур, имеющих нанометрическую размерность. Образование таких структур может визуально свидетельствовать о межмолекулярной ассоциации в системе. Прорыв этих пленок приводит к образованию поры (рис.1) с последующим самопроизвольным стягиванием ее краев (залечиванием) [5, 6, 7].

На этом же снимке заметно увеличение линейных размеров частиц от зоны III к зоне I, что можно объяснить температурным градиентом в системе. В зоне I температура ближе к значению критической температуры смешения, чем в зонах II, III и, следовательно, межфазное натяжение меньше, что и приводит к расплыванию капель эмульсии под действием силы земного притяжения или Архимедовой силы, прижимающей их к верхней стенке контейнера при всплытии (обратная седиментация), что и имеет место в данном случае. Более темные контуры частиц дисперсной фазы в зонах II и III по сравнению с зоной I, вероятно, связаны с наличием в системе межфазного слоя [7] и изменениями в нем при повышении температуры.

Темные пятна на рис. 1 б, образующиеся при коалесценции (стрелка а), это, вероятно, тонкие, черного цвета пленки дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы, называемыми каналами Гиббса-Плато [23]. Конгруэнтность контуров частиц в эмульсии на рис.1в (стрелка а) это также следствие низкого межфазного натяжения.

При просмотре последовательного ряда микрофотографий процесса отогрева 45% водного раствора глицерина было замечено двукратное потемнение поля зрения при наблюдении в проходящем свете. Это можно объяснить явлением критической опалесценции, при которой резко возрастает интенсивность молекулярного светорассеяния, когда возникают сильные флуктуации концентрации вблизи критического состояния [23]. Индикатриса (диаграмма направленности) светорассеяния при этих условиях указывает на практически полное отражение света в сторону его источника [18 Т.2 С.526]. Этим же явлением объясняется видимый черный цвет капель в нижней части рис. 2а где температура ближе по значению к критической, чем в верхней. При наблюдении процесса в отраженном свете они будут, наоборот, казаться очень свет-

лыми. Соответственно, отмечается разновременность наступления критической опалесценции у каждой из фаз в исследованном образце, что связано с различием их химического состава по концентрации.

Наблюдаемые волны на поверхности одной из фаз рис. 1б (стрелка б) обусловлены процессом растекания вещества одной фазы по поверхности другой по мере приближения температуры системы к значению критической температуры смешения (растворения), при которой фазовая несмешиваемость исчезает и система становится гомогенной.

В биологических объектах имеются прямые аналоги наблюдаемым процессам. Описанное потемнение клеток при охлаждении в [16], вероятнее всего, обусловлено теми же причинами, так как протоплазма клеток представляет собой студнеобразный водный раствор полимера [15], и указывает на процессы жидкостного фазового разделения (ликвации) внутри клеток. Они, наверняка, вносят свой вклад в криоповреждения, но по опыту криоконсервирования - во многих случаях не летальны.

Из [10] рис.3 известно, что на ДСК-термограмме отогрева системы “вода-глицерин” имеется только один пик теплопоглощения. Эти данные свидетельствуют, что в исследованных системах есть только один тип фазового перехода I рода. Сопоставляя это с вышесказанным, можно прийти к заключению, что этим фазовым переходом является жидкостное фазовое разделение - ликвация. В случае если бы в системе происходила бы еще и кристаллизация, что термодинамически возможно, то на термограмме отогрева наблюдались бы два пика поглощения тепла.

Эволюция описанных систем по мере охлаждения путем прямого погружения в жидкий азот происходит в следующей последовательности: для 20% раствора глицерина: истинный раствор → дисперсная система с непрерывной фазой, называемой коацерват (при спиновальном механизме ликвации) [15] → двухфазный студень (гель) → двухфазное стеклообразное тело. При отогреве: упруго-хрупкое непрозрачное стеклообразное тело постепенно превращается в пластичный студень, непрерывная фаза распадается, образуя свободнодисперсную систему - эмульсию, которая при достижении системой верхней критической температуры смешения (растворения) проходит через критическое состояние, вновь становится однофазным истинным раствором [19]. В коллоидной химии процесс образования свободнодисперсной системы из геля обозначается термином – пептизация [20]. Он проявляется в зоне I на рис.1а в виде появления промежутков между частицами дисперсной фазы, которых нет в зонах II и III, где частицы находятся в коагуляционном контакте. Это обуславливает свойства гелей как твердообразных тел [22], а также имеет место в высококонцентрированных спумоидных (пенообразных) эмульсиях [8], как в данном случае. Для 45% раствора глицерина при охлаждении: истинный раствор → прозрачное стеклообразное тело. При отогреве: прозрачное стеклообразное тело → переохлажденная прозрачная жидкость → концентрированная эмульсия (вследствие возобновляющейся жидкостной переконденсации) [1] → критическая эмульсия → истинный раствор.

Образование из 45% раствора при быстром охлаждении прозрачного стеклообразного тела можно объяснить малыми размерами частиц дисперсной фазы образующихся при охлаждении. При отогреве размеры этих частиц увеличиваются в результате стремления системы к понижению поверхностной энергии, реализуемой путем коагуляции, что визуально определяется по помутнению системы, которое проявляется даже при высоких скоростях отогрева в кипящей воде. В таком случае теплота конденсационного фазового перехода выделяется в основном после возобновления трансляционной молекулярной подвижности при отогреве (рис.3, кривая г, стрелка 2). Результаты электронной микроскопии водно – глицериновых растворов при охлаждении путем прямого погружения в жидкий азот подтверждают двухфазность системы еще на этапе охлаждения [10]. При охлаждении этой же системы над зеркалом азота помутнение происходит уже на этапе охлаждения, так как благоприятны условия для роста частиц дисперсной фазы, что приводит к более значительному светорассеянию и светоотражению.

При отогреве замороженных систем “вода-глицерин” изученных концентраций отмечается всплытие твердой фазы, что указывает на уменьшение плотности ее при замерзании. При смешении воды и глицерина происходит уменьшение объема образовавшегося раствора по сравнению с суммарным объемом исходных компонентов – контракция [22 Т.1 стб.1145]. Ликвация это процесс противоположный смешению [4] и, соответственно, идущий с увеличением объема системы.

На рис. 2б отмечено образование так называемых “графических форм”, когда частицы дисперсной фазы образуют слои внешне напоминающие кирпичную кладку, т.е. в системе имеется определенный макроскопический дальний порядок [13]. С точки зрения структурообразования в дисперсных системах она представляет собой образованную по коагуляционному механизму высококонцентрированную (гелеобразную) лиофильную эмульсию [8]. Такие образования рассматривают как периодические коллоидные структуры второго типа [18,9], обладающие квазикристаллическими свойствами. При рентгеноструктурном анализе они наряду с аморфным гало образуют на рентгенограмме кольца [12,17]. Образующие такую эмульсию капли изометричны т.е. имеют неправильную форму, что облегчает образование коагуляционных контактов между частицами дисперсной фазы [18].

По результатам анализа наблюдений и сопоставления их с данными литературы сделаны следующие выводы:

1. В исследованных образцах водно–глицериновых растворов при охлаждении-отогреве в описанных режимах имеет место последовательное сочетание фазовых переходов II и I рода, в результате чего система претерпевает ликвацию и образуется двухфазная жидкостная дисперсная система.

2. Признаков кристаллизации индивидуальных компонентов и раствора в исследованных системах при охлаждении до температуры жидкого азота не выявлено.

3. Во всем температурном диапазоне – от комнатной до температуры жидкого азота система “наследует” структуру соответствующих водно – глицериновых растворов, сохраняя жидкое фазовое состояние.

4. Образующееся стеклообразное тело является двухфазным за счет термофиксации продуктов ликвации в системе “ вода – глицерин ”, его плотность меньше плотности жидкости, из которой он образован.

5. Замороженная система может обладать объемной упорядоченностью в пределах аморфного состояния, которая присуща некоторым типам высококонцентрированных дисперсных систем.

Автор выражает благодарность к.б.н. Миксону К.Б. за полезные советы.

Литература

1. Андреев И.С. и др. Явления ликвации в стеклах. – Л.: Наука, 1974. 220с.
2. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука. Гл. ред. физ. мат. лит., 1987. –272 с.
3. Богданчикова О.А., Киреев В.А., Ходько А.Т., Компаниец А.М. Эффективность криоконсервантов на основе комбинаций криопротекторов при различных режимах замораживания //Пробл. криобиологии. –2010. –т.20, №4–С. 443–451.
4. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 2– М.: Мир,1988–336с.
5. Волынский А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах //Природа. –2006. – № 11. – С. 11 – 18.
6. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 232с. – ISBN 5 – 9221 – 0600 -7.
7. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Залечивание межфазной поверхности в полимерных системах //Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2009, том 51, №10, С. 1783 – 1816.
8. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Издательство “Лань”, 2004. –336 с.
9. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. – Л.: Химия, 1971. –192с.
10. Зинченко А.В., Манк В.В., Овчаренко Ф.Д. и др. Строение и фазовые состояния водно-глицериновых растворов //Доклады АН УССР – сер. Б. – 1982. –№8. –с.38–42.
11. Иванов А.О., Новик Е.В. Фазовое расслоение ферроколлоидов. Роль Ван – Дер – Ваальсового взаимодействия//Коллоидный журнал. –2007. – т. 69, № 3. – С. 332 – 341.
12. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Государственное издательство технико-теоретической литературы// Москва 1952 Ленинград 588с.
13. Китайгородский А.И. Порядок и беспорядок в мире атомов. – М.: Наука, 1977. –176 с.
14. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. – М: Наука, 1976. – 584 с.

15. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. – М.: Химия, 1981. – 272с.
16. Розанов Л.Ф., Высеканцев И.П., Петренко Т.Ф. и др. Чувствительность клеток переви- ваемой клеточной линии СПЭВ и грибов *Candida albicans* к процессам вне- и внутри- клеточной кристаллизации //Пробл. криобиологии. – 2004. – №3. –с. 18-25.
17. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968. – 536с.
18. Физическая энциклопедия. Научное издательство “Большая российская энциклопе- дия”. – М. 1994.
19. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. Для вузов. – Л.: Химия, 1984. –368 с.
20. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – М.: Химия, 1988. – 464с.
21. Химическая технология стекла и ситаллов. Под ред. д.т.н. проф. Павлушкина Н.М. – М.: Стройиздат. 1983. 432с.
22. Химическая энциклопедия. Научное издательство “Большая российская энциклопе- дия”– М. 1995.
23. Щукин Е.Д. Коллоидная химия. Учебн. для университетов и химико-технолог. Вузов. – М.: Высш. Шк., 2004. – 445с.
24. Энциклопедия полимеров М., “Советская энциклопедия”, 1972.

References

1. Andreev I.S. i dr. Yavleniya likvacii v steklah. - L.: Nauka, 1974. 220s.
2. Anisimov M.A. Kriticheskie yavleniya v jidkostyah i jidkih kristallah. - M.: Nauka. Gl. red. fiz. mat. lit., 1987. -272 s.
3. Bogdanchikova O.A., Kireev V.A., Hod'ko A.T., Kompaniec A.M. Effektivnost' kriokonser- vantov na osnove kombinaciy krioprotektorov pri razlichnyh rejimah zamorajivaniya //Probl. kriobiologii. -2010. -t.20, №4-S. 443-451.
4. Vest A. Himiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya. Chast' 2- M.: Mir, 1988-336с.
5. Volynskiy A.L. E`ffekt Rebindera v polimerah //Priroda. -2006. - № 11. - S. 11 -.
6. Volynskiy A.L., Bakeev N.F. Strukturnaya samoorganizaciya amorfny'h polimerov. - M.: FIZMATLIT, 2005. - 232s. - ISBN 5 - 9221 - 0600 -7.
7. Volynskiy A.L., Bakeev N.F. Zalechivanie meifaznoy poverhnosti v polimernyh sistemah //Vy'sokomolekulyarny'e soedineniya, Seriya A, 2009, tom 51, №10, S. 1783 - 1816.
8. Gel'fman M.I., Kovalevich O.V., Yustratov V.P. Kolloidnaya himiya. - SPb.: Izdatel'stvo «Lan'», 2004. -336 s.
9. Efremov I.F. Periodicheskie kolloidny'e struktury'. - L.: Himiya, 1971. -192s.
10. Zinchenko A.V., Mank V.V., Ovcharenko F.D. i dr. Stroenie i fazovy'e sostoyaniya vodno- glicerinovyy'h rastvorov //Doklady' AN USSR - ser. B. - 1982. -№8. -s.38-42.
11. Ivanov A.O., Novik E.V. Fazovoe rassloenie ferrokolloidov. Rol' Van - Der - Vaal'sovogo vzaimodeystviya//Kolloidny'y jurnal. -2007. - t. 69, № 3. - S. 332 - 341.
12. Kitaygorodskiy A.I. Rentgenostrukturny'y analiz melkokristallicheskih i amorfny'h tel. Gosu- darstvennoe izdatel'stvo tehniko-teoreticheskoy literatury/// Moskva 1952 Leningrad 588s.
13. Kitaygorodskiy A.I. Poryadok i besporyadok v mire atomov. - M.: Nauka, 1977. -176 s.
14. Landau L.D. Lifshic E.M. Statisticheskaya fizika. CHast' 1. - M: Nauka, 1976. - 584 s.
15. Papkov S.P. Ravnovesie faz v sisteme polimer-rastvoritel'. - M.: Himiya, 1981. - 272s.
16. Rozanov L.F., Vysekancev I.P., Petrenko T.F. i dr. Chuvstvitel'nost' kletok perevivaemoy kle- tochnoy linii SPE`V i gribov *Candida albicans* k processam вне- i vnukrikletochnoy kristalli- zacii //Probl. kriobiologii. - 2004. - №3. -s. 18-25.
17. Tager A.A. Fiziko-himiya polimerov. - M.: Himiya, 1968. - 536s.
18. Fizicheskaya enciklopediya. Nauchnoe izdatel'stvo «Bol'shaya rossiyskaya e`nciklopediya».- M. 1994.
19. Fridrihsberg D.A. Kurs kolloidnoy himii. Ucheb. Dlya vuzov. - L.: Himiya, 1984. -368 s.
20. Frolov YU.G. Kurs kolloidnoy himii. Poverhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy. Ucheb- nik dlya vuzov. - M.: Himiya, 1988. - 464s.
21. Himicheskaya tehnologiya stekla i sitallov. Pod red. d.t.n. prof. Pavlushkina N.M. - M.: Stroy- izdat. 1983. 432s.
22. Himicheskaya enciklopediya. Nauchnoe izdatel'stvo «Bol'shaya rossiyskaya e`nciklopediya».- M. 1995.

23. Sch'ukin E.D. Kolloidnaya himiya. Uchebn. dlya universitetov i himiko-tehnolog. Vuzov. - M.: Vyssh. SHk., 2004. - 445s.
24. Enciklopediya polimerov M., «Sovetskaya enciklopediya», 1972.

Поступила в редакцию 25 июня 2012 г.

О. Т. Ходько. Критичні явища, фазові переходи та фізичні стани водно-гліцеринових розчинів при охолодженні – відігріві.

Метами візуального спостереження макропрепарата, криомікроскопії та порівняння отриманих даних з літературними по електронній мікроскопії та диференціальної скануючої калориметрії проведено дослідження системи "вода – гліцерин" з концентрацією гліцерину 20 та 45 об.%. Показано, що при їх охолодженні – нагріванні спостерігається критичний стан, який викликаний фазовим переходом 2-го роду та конденсаційний фазовий перехід 1-го роду, у наслідок чого у системі відбувається ліквідація і утворюється двофазна аморфна дисперсна система. Ознак кристалізації у досліджених умовах не виявлено. При температурі рідкого азоту система є двофазним склом.

Ключові слова: фазові переходи, ліквідація, кристалізація, критичний стан, склування, дисперсна система.

A. T. Khod'ko. Critical phenomena, phase transitions and physical states of water-glycerol solutions during cooling – warming.

The 20 and 45 vol.% "water - glycerol" system was studied by visual observation of macrospecimens and cryomicroscopy and results obtained were compared with the literature data obtained by electron microscopy and differential scanning calorimetry. It has been shown that the cooling - warming leads to the critical state due to a second order phase transition and a first order condensation phase transition. As a result the system undergoes a phase separation and becomes a two-phase amorphous dispersed system. No crystallization was observed. At the temperature of liquid nitrogen the system represents a two-phase glass.

Key words: phase transitions, phase separation, crystallization, the critical state, glass transition, dispersed system.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 544.344.3.012-14

ДВУХФАЗНЫЕ ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ-425 И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Н. В. Ефимова, А. П. Красноперова

Исследовано фазообразование в системах полипропиленгликоль-425– неорганическая соль – вода в интервале температур 298.15 К — 318.15.

Обсуждается влияние на процессы фазообразования природы фазообразующей соли и температуры.

Ключевые слова: полипропиленгликоль-425, фазообразование, водно - солевые системы, соли-высаливатели, фазовая диаграмма, бинадаль.

Введение

Экстракционные методы широко используются в промышленности ядерных материалов, в гидрометаллургии, технологии редких металлов и получении особо чистых веществ. Однако, несмотря на это, им присущ ряд недостатков, основной из которых - применение пожароопасных и токсичных органических растворителей, поэтому все большее распространение при создании экстракционных систем находят принципы «зеленой химии»[1-4]. Согласно принципам «зеленой химии» существенное значение имеет выбор растворителя. Растворитель должен быть относительно нетоксичным и безвредным, не горючим и не вызывающим коррозии оборудования. Он должен быть удерживаем, то есть не выделяться в окружающую среду.

В настоящее время интенсивно разрабатывается новый метод экстракции в системах с двумя несмешивающимися водными фазами («зеленая экстракция») [5-15]. Гетерогенность достигается благодаря тому, что в систему вводится водорастворимый полимер (наиболее часто используются полиэтиленгликоли (ПЭГ), поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др.) и неорганическая соль – фазообразователь. В результате система расслаивается на две водные несмешивающиеся фазы. Верхний слой содержит насыщенный водный раствор полимера, выполняющего функцию органической фазы в традиционной экстракции, а нижний слой насыщен солью – фазообразователем. Эти жидкость - жидкостные экстракционные системы обладают целым рядом уникальных преимуществ перед традиционными: используемые полимеры легко разлагаются биологическими микроорганизмами; при формировании экстракционной системы не требуется добавления органического растворителя; в качестве экстрагентов могут быть использованы неорганические анионы. Кроме того, важным преимуществом экстракционных систем с водорастворимыми полимерами, когда обе фазы содержат значительные количества воды, является незначительное влияние гидратации на перенос экстрагируемого вещества из одной фазы в другую[7,10].

Экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров нашли широкое применение в биотехнологии [5,6]. В работах [11-15] показано, что такие системы могут быть использованы для извлечения и концентрирования радионуклидов

В литературе практически отсутствуют данные о возможности использования полипропиленгликоля с молекулярной массой 425 (ППГ-425) для создания экстракционных систем для выделения и концентрирования радионуклидов.

Известно, что ППГ- 425 в водных растворах других полимеров и в присутствии солей способен образовывать водные двухфазные системы. [5,6,16-24]. Двухфазные водные системы, образующиеся при высаливании ППГ- 425, успешно используются для извлечения и концентрирования биологически активных веществ [5,6].

В то же время, вопросы фазообразования в системах на основе ППГ-425 исследованы недостаточно.

В настоящей работе исследованы условия фазообразования в системах ППГ- 425 – соль – вода в зависимости от природы фазообразующей соли и температуры с целью дальнейшего использования их для экстракционного извлечения радионуклидов.

Экспериментальная часть

В работе был использован ППГ- 425 производства фирмы «Merck» (Germany), который дополнительной очистке не подвергался. В качестве фазообразующих солей были использованы предварительно очищенные Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , K_2CO_3 , KCl и NaNO_3 . Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Фазовые равновесия при температурах 298.15, 308.15 и 318.15 К изучали методом титрования водного раствора ППГ- 425 растворами исследуемых солей в воздушном термостате. Титрование проводили до устойчивого помутнения системы, которое контролировали визуально.

Результаты и обсуждение

Для описания фазовых равновесий были использованы фазовые диаграммы, показывающие соотношение компонентов, при которых происходит разделение фаз. Разделение фаз происходит лишь в том случае, если концентрация полимера и соли превышают определенную критическую величину, в то время как другие смеси, соответствующие более низким концентрациям, дают гомогенный раствор. Сплошная кривая, отделяющая двухфазную область от однофазной, получила название бинодали.

На основании экспериментальных данных построены фазовые диаграммы, отражающие влияние природы фазообразующей соли и температуры на положение бинодальных кривых в изученных системах (рис. 1-3).

Как видно из рис. (1,2) на ширину области гетерогенности влияет как природа катиона, так и природа аниона.

По способности к высаливанию ППГ-425 из водных растворов изученные анионы можно расположить в следующий ряд (рис.1):



Из этого ряда следует, что анионы меньшего размера и большего заряда обладают большей высаливающей способностью. Этот ряд хорошо согласуется с рядом, полученным при исследовании процессов фазообразования в водно-солевых системах на основе ПЭГ [7, 11,12].

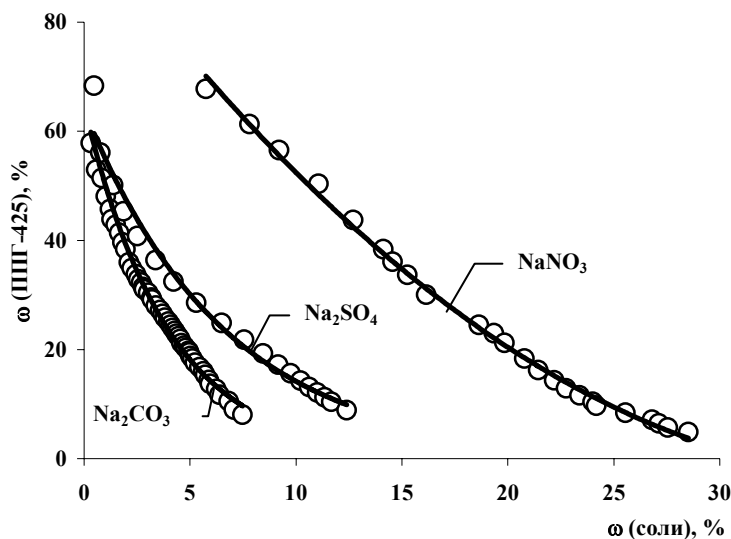


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем ППГ-425 – соль – вода при 298 К

В то же время, при исследовании фазообразования в водных растворах ПЭГ было показано [7, 10, 11], что природа катиона практически не влияет на способность соли высаливать ПЭГ из водных растворов. Нами обнаружено, что природа аниона хотя и играет ведущую роль, однако, и природа катиона так же сказывается на ширине области гетерогенности системы ППГ-425 – соль - вода (рис.2).

Анализ собственных и литературных данных [7-12] свидетельствует о том, что способность к расслаиванию водных систем связана с разностью энергий гидратации и сольватации фазообразующей соли. При этом, чем лучше гидратирована соль и хуже сольватирована, тем меньшая концентрация соли необходима для образования двух фаз.

Возможны два механизма расслаивания водных растворов ППГ: усиление гидрофобных взаимодействий в полипропиленгликолиевой цепи за счет ее дегидратации (дефицит воды, необходимой для гидратации ППГ) и изменение конформации цепи ППГ-425 при взаимодействии гидрофобных анионов с молекулами ППГ-425, вследствие чего уменьшается растворимость ППГ-425.

Одним из факторов, влияющим на фазовые разделения в системах, является температура. С ростом температуры область гетерогенности расширяется, уменьшается количество соли, необходимое для расслаивания системы (рис. 3). Так, например, 20%-ный раствор ППГ расслаивается при содержании карбоната натрия 2.5% (298.15 К), 1.2% (308.15 К) и 0.6% (318.15 К).

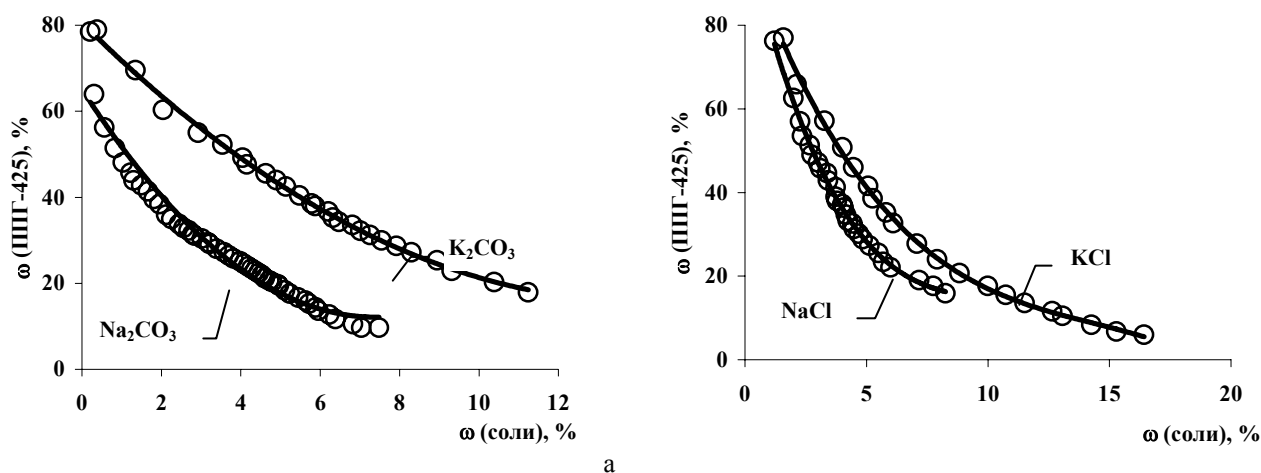


Рис. 2. Влияние природы катиона на область гетерогенности систем:

- а) ППГ-425 – Na₂CO₃ – вода, ППГ-425 – K₂CO₃ – вода;
- б) ППГ-425 – NaCl – вода, ППГ-425 – KCl – вода.

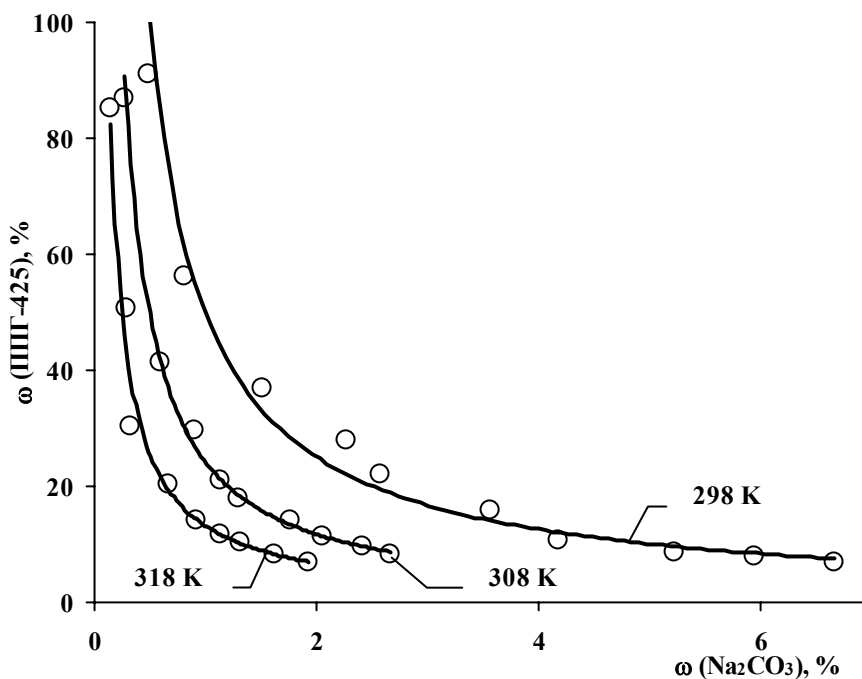


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем ППГ-425 – Na₂CO₃ – вода при разных температурах

В работах [12, 25] обнаружено, что при повышенных температурах в водных растворах ПЭГ образуются двухфазные системы с двумя критическими точками – верхней критической точкой (ВКТ) и нижней критической точкой (НКТ). Наличие ВКТ авторы объясняют следствием действия ван-дер-ваальсовых сил. Вопрос же о системах с (НКТ) более сложен. Вероятно расширение области гетерогенности для систем ППГ-425 - соль – вода с ростом температуры обусловлено особенностями двухфазной бинарной системы ППГ-425 - вода: атермическим эффектом и структурной перестройкой системы.

Литература

1. Anastas P.T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T. Anastas, J.C. Warner. — New York: Oxford University Press., 1998. — 30 p.
2. Cook S. Green chemistry – evolution or revolution? / S. Cook // Green Chemistry. — 1999. — P. G138-G140.
3. Anastas P.T. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry / P.T. Anastas, M.M. Kirshhoff, T.C. Williamson // Applied Catalysis A: General. — 2001. — Vol. 221. — P. 3-13.
4. Кустов Л.М. «Green Chemistry» новое мышление / Л.М. Кустов, И.П. Белецкая // Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). — 2004. — Т. XLIII, № 6. — С. 3-12.
5. Альбертсон П.-О. Разделение клеточных частиц и макромолекул: пер. с англ. / П.-О. Альбертсон. — М.: Мир, 1974. — 384 с.
6. Hatti-Kaul R. Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols: Methods in biotechnology / R. Hatti-Kaul. — New York: Humana Press., 2000. — 611 p.
7. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля / Т.И. Зварова, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Доклады АН СССР. — 1983. — Т. 273, № 1. — С. 107-110.
8. Петров Б.И. Жидкость-жидкостная экстракция: вчера, сегодня, завтра / Б.И. Петров // Известия АГУ: Химия. — 2010. — № 3-1 (67). — С.184-191.
9. Красноперова А.П. Нетрадиционные экстракционные системы / А.П. Красноперова, В.В. Ткаченко, Г.Д. Юхно // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И.Вернадского: Серия «Биология и химия». — 2011. — Т. 24 (63), № 4. — С.132-137.
10. Yukhno G.D. Phase equilibria in multicomponent aqueous systems based on polyethylene glycol and ammonium sulfate / G.D. Yukhno, V.V. Tkachenko, A.P. Krasnoporova // Modern problems of physical chemistry: V International Conference, 5-8 September 2011: abstr. — Donetsk, 2011. — P. S. 201-202.
11. Молочникова Н.П. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах / Н.П. Молочникова, В.М. Шкинев, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. — 1995. — Т. 37, №5. — С. 385-397.
12. Вопросы фазообразования при экстракции металлов в системах полиэтиленгликоль – неорганическая соль – вода. 2. Бинарная система полиэтиленгликоль – вода / А.М. Розен, А.М. Сафиуллина, В.М. Шкинев, В.П. Николаев // Радиохимия. — 2002. — Т.44, № 3. — С. 24.
13. Мясоедов Б.Ф. Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем радиохимии / Б.Ф. Мясоедов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). — 2005. — Т. XLIX, № 2. — С.64-67.
14. Экстракционные системы для концентрирования и извлечения радионуклидов на основе водных растворов полиэтиленгликолей / А.П. Красноперова, Т.Л. Андрющенко, Н.В. Ефимова [и др.] // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии : материалы Второй Международной конференции, 15-17 апреля 2008 г., Астрахань / сост. : Э.Ф. Матвеева, О.С. Садомцева ; под. ред. Н.М. Алыкова. — Астрахань, 2008. — С. 342-344.
15. Фазообразование и экстракция ^{90}Sr в системе «Полиэтиленгликоль – соль – вода» / А.П. Красноперова, О.Ю. Сытник [и др.] // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии : материалы III Международной конференции, 22-24 апреля 2009 г., Астрахань / сост. : Э.Ф. Матвеева, О.С. Садомцева ; под. ред. Н.М. Алыкова. — Астрахань, 2009. — С. 289-293.

16. Rahmat S. Representation of vapor-liquid equilibria of aqueous polymer-salt solutions by a new modified segment-based Wilson model / S. Rahmat // *Calphad: Department of Chemistry, University of Kurdistan*. — 2007. — Vol. 31, №2. — P. 164-172.
17. Efimova N.V. Phase formation in water – polypropylene glycol – salt systems / N.V. Efimova, A.P. Krasnopyorova // *Modern problems of physical chemistry: V International Conference, 5-8 September 2011: abstr.* — Donetsk, 2011. — P. S. 195-196.
18. Rahimpour F. Phase Equilibrium in Two-phase System Containing Poly (propylene glycol) and Sodium Citrate at Different pH / F. Rahimpour, A.R. Baharvand // *Engineering and Technology*. — 2009. — Vol. 59. — P. 150-153.
19. Zafarani-Moattar M.T. Effect of Temperature on the Phase Equilibrium of the Aqueous Two-Phase Poly(propylene glycol) + Tripotassium Citrate System / M.T. Zafarani-Moattar, S. Emamian, S. Hamzehzadeh // *J. Chem. Eng. Data*. — 2008. — Vol. 53. — P. 456–461.
20. Zafarani-Moattar M.T. Thermodynamics of magnesium sulfate polypropylene glycol aqueous two-phase system. Experiment and correlation / M.T. Zafarani-Moattar, A. Salabat // *Fluid Phase Equilibria*. — 1998. — Vol. 152. — P. 57-65.
21. Salabat A. Amino acids partitioning in aqueous two-phase system of polypropylene glycol and magnesium sulfate / A. Salabat, M.H. Absoni, A.R. Bahar // *J. Chromatogr.: B*. — 2007. — Vol. 858. — P 234–238.
22. Zafarani-Moattar M.T. Phase Diagram Data for Several PPG Salt Aqueous Biphasic Systems at 25 °C / M.T. Zafarani-Moattar, R.J. Sadeghi // *Chem. Eng. Data*. — 2005. — Vol. 50 — P. 947-950.
23. Salabat A.R. Application of Aqueous Mixtures of Polypropylene Glycol or Polyethylene Glycol with Salts in Proteomic Analysis / A.R. Salabat, M.H. Abnosi, A. Motahari // *J. Iran. Chem. Soc.* — 2010. — Vol. 7, №. 1. — P. 142-149.
24. Salabat A. Water activities of ternary mixtures of PPG- 425+K₂CO₃+H₂O and PPG - 425+Na₂CO₃+H₂O at 298,15K: Experiments and correlation / A. Salabat, R. Sadeghi // *Fluid Phase Equilibria*. — 2007. — Vol. 252. — P. 47-52.
25. Бектуров Е.А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Е.А. Бектуров, З.Х. Бакаюва. — Алма-Ата : Наука Каз. ССР, 1981. — 149 с.

References

1. Anastas P.T. *Green Chemistry: Theory and Practice* / P.T. Anastas, J.C. Warner. — New York: Oxford University Press., 1998. — 30 p.
2. Cook S. Green chemistry – evolution or revolution? / S. Cook // *Green Chemistry*. — 1999. — P. G138-G140.
3. Anastas P.T. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry / P.T. Anastas, M.M. Kirshhoff, T.C. Williamson // *Applied Catalysis A: General*. — 2001. — Vol. 221. — P. 3-13.
4. Kustov L.M. «Green Chemistry» - novoe my'shlenie / L.M. Kustov, I.P. Beleckaya // *Ros. him. jurn. (Jurnal Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*. — 2004. — T. XLIII, № 6. — S. 3-12. [in Russian]
5. Al'bertson P.-O. *Razdelenie kletochny'h chastic i makromolekul: per. s angl.* / P.-O. Al'bertson. — M.: Mir, 1974. — 384 s. [in Russian]
6. Hatti-Kaul R. *Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols: Methods in biotechnology* / R. Hatti-Kaul. — New York: Humana Press., 2000. — 611 p.
7. Jidkostnaya e`kstrakciya v sistemah vodny'y rastvor soli - vodny'y rastvor polie`tilenglikolya / T.I. Zvarova, V.M. SHkinev, B.YA. Spivakov, YU.A. Zolotov // *Doklady' AN SSSR*. — 1983. — T. 273, № 1. — S. 107-110. [in Russian]
8. Petrov B.I. Jidkost'-jidkostnaya e`kstrakciya: vchera, segodnya, zavtra / B.I. Petrov // *Izvestiya AGU: Himiya*. — 2010. — № 3-1 (67). — S.184-191. [in Russian]
9. Krasnoperova A.P. Netradicionny'e e`kstrakcionny'e sistemy' / A.P. Krasnoperova, V.V. Tkachenko, G.D. YUhno // *Ucheny'e zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta im. V. I.Vernadskogo: Seriya «Biologiya i himiya»*. — 2011. — T. 24 (63), № 4. — S.132-137. [in Russian]
10. Yuhno G.D. Phase equilibria in multicomponent aqueous systems based on polyethylene glycol and ammonium sulfate / G.D. Yuhno, V.V. Tkachenko, A.P. Krasnopyorova // *Modern problems of physical chemistry: V International Conference, 5-8 September 2011: abstr.* — Donetsk, 2011. — P. S. 201-202.

11. Molochnikova N.P. Dvuhfazny'e vodny'e sistemy' na osnove vodorastvorimy'h polimerov dlya vy'deleniya i razdeleniya aktinoidov v razlichny'h sredah / N.P. Molochnikova, V.M. SHkinev, B.F. Myasoedov // Radiokhimiya. — 1995. — T. 37, №5. — S. 385-397. [in Russian]
12. Voprosy' fazoobrazovaniya pri e'kstrakcii metallov v sistemah polie'tilenglikol' - neorganicheskaya sol' - voda. 2. Binarnaya sistema polie'tilenglikol' - voda / A.M. Rozen, A.M. Safullina, V.M. SHkinev, V.P. Nikolaev // Radiokhimiya. — 2002. — T.44, № 3. — S. 24. [in Russian]
13. Myasoedov B.F. Metody' razdeleniya i koncentrirovaniya v reshenii aktual'ny'h problem radiohimii / B.F. Myasoedov // Ros. him. j. (J. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva). — 2005. — T. XLIX, № 2. — S.64-67. [in Russian]
14. E'kstrakcionny'e sistemy' dlya koncentrirovaniya i izvlecheniya radionuklidov na osnove vodny'h rastvorov polie'tilenglikoley / A.P. Krasnoperova, T.L. Andryusch'enko, N.V. Efimova [i dr.] // Fundamental'ny'e i prikladny'e problemy' sovremennoy himii : materialy' Vtoroy Mejdunarodnoy konferencii, 15-17 aprelya 2008 g., Astrahan' / sost. : E'.F. Matveeva, O.S. Sadomceva ; pod. red. N.M. Aly'kova. — Astrahan', 2008. — S. 342-344. [in Russian]
15. Fazoobrazovanie i e'kstrakciya 90Sr v sisteme «Polie'tilenglikol' sol' voda» / A.P. Krasnoperova, O.YU. Sy'tnik [i dr.] // Fundamental'ny'e i prikladny'e problemy' sovremennoy himii : materialy' III Mejdunarodnoy konferencii, 22-24 aprelya 2009 g., Astrahan' / sost. : E'.F. Matveeva, O.S. Sadomceva ; pod. red. N.M. Aly'kova. — Astrahan', 2009. — S. 289-293. [in Russian]
16. Rahmat S. Representation of vapor-liquid equilibria of aqueous polymer-salt solutions by a new modified segment-based Wilson model / S. Rahmat // Calphad: Department of Chemistry, University of Kurdistan. — 2007. — Vol. 31, №2. — P. 164-172.
17. Efimova N.V. Phase formation in water – polypropylene glycol – salt systems / N.V. Efimova, A.P. Krasnopyorova // Modern problems of physical chemistry: V International Conference, 5-8 September 2011: abstr. — Donetsk, 2011. — P. S. 195-196.
18. Rahimpour F. Phase Equilibrium in Two-phase System Containing Poly (propylene glycol) and Sodium Citrate at Different pH / F. Rahimpour, A.R. Baharvand // Engineering and Technology. — 2009. — Vol. 59 — P. 150-153.
19. Zafarani-Moattar M.T. Effect of Temperature on the Phase Equilibrium of the Aqueous Two-Phase Poly(propylene glycol) + Tripotassium Citrate System / M.T. Zafarani-Moattar, S. Emamian, S. Hamzehzadeh // J. Chem. Eng. Data. — 2008. — Vol. 53. — P. 456–461.
20. Zafarani-Moattar M.T., Salabat A. Thermodynamics of magnesium sulfate polypropylene glycol aqueous two-phase system. Experiment and correlation / M.T. Zafarani-Moattar, A. Salabat // Fluid Phase Equilibria. — 1998. — Vol. 152. — P. 57-65.
21. Salabat A. Amino acids partitioning in aqueous two-phase system of polypropylene glycol and magnesium sulfate / A. Salabat, M.H. Absoni, A.R. Bahar // J. Chromatogr.: B. — 2007. — Vol. 858. — P 234–238.
22. Zafarani-Moattar M.T. Phase Diagram Data for Several PPG Salt Aqueous Biphasic Systems at 25 °C / M.T. Zafarani-Moattar, R.J. Sadeghi // Chem. Eng. Data. — 2005. — Vol. 50 — P. 947-950.
23. Salabat A.R. Application of Aqueous Mixtures of Polypropylene Glycol or Polyethylene Glycol with Salts in Proteomic Analysis / A.R. Salabat, M.H. Abnosi, A. Motahari // J. Iran. Chem. Soc. — 2010. — Vol. 7, No. 1. — P. 142-149.
24. Salabat A. Water activities of ternary mixtures of PPG- 425+K₂CO₃+H₂O and PPG - 425+Na₂CO₃+H₂O at 298,15K: Experiments and correlation / A. Salabat, R. Sadeghi // Fluid Phase Equilibria. — 2007. — Vol. 252. — P. 47-52.
25. Bekturov E.A. Sinteticheskie vodorastvorimy'e polimery' v rastvorah / E.A. Bekturov, Z.H. Bakauova. — Alma-Ata : Nauka Kaz. SSR, 1981. — 149 s. [in Russian]

Поступила в редакцию 25 июня 2012 г.

Н. В. Єфімова, А. П. Краснопорова. Двофазні водні системи на основі поліпропіленгліколю-425 та неорганічних солей.

Досліджено фазоутворення в системах поліпропіленгліколь-425 – неорганічна сіль – вода в інтервалі температур 298.15 — 318.15 К.

Обговорюється вплив на процеси фазоутворення природи фазоутворюючої солі та температури.

Ключові слова: поліпропіленгліколь-425, фазоутворення, водно-сольові системи, солі-висолювачі, фазова діаграма, бінодаль.

N. V. Efimova, A. P. Krasnoporova. Two-phase aqueous systems of polypropylene glycol-425 and inorganic salts.

The phase formation in systems polypropylene glycol-425 inorganic salt water in the temperature range 298.15 — 318.15 K has been investigated. The influence of the temperature and the nature of salts on the processes of phase formation is discussed.

Key words: polypropylene glycol-425, phase formation, water-salt systems, salt salting-out agents, phase diagram, binodal.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 541.8

ПРЕДЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ КАТИОНОВ IA ГРУППЫ В РАСТВОРАХ**П. В. Ефимов, А. В. Бахмет, О. Н. Калугин**

Установлена эмпирическая линейная зависимость относительных стоксовских радиусов от обратных кристаллографических радиусов для катионов IA группы в воде и неводных растворителях. Предложена простая модель структуры ионного сольватокмплекса, в рамках которой определены параметры этой линейной зависимости. Показано, что предложенная модель может быть использована для прогноза значений предельной молярной электрической проводимости катионов IA группы для широкого набора растворителей.

Ключевые слова: предельная молярная электрическая проводимость, катионы IA группы, ионный радиус, радиус молекулы растворителя, радиус Стокса.

Ионная подвижность представляет одно из фундаментальных физико-химических свойств растворов электролитов. Теоретическое описание ионной подвижности возможно только с учетом адекватного описания межчастичных взаимодействий. Существующие теории пока не способны это сделать [1]. В особенности это касается предельной ионной подвижности для малых неорганических ионов. Представляется целесообразным на данном этапе разработки теоретических представлений использовать эмпирические и полуэмпирические закономерности. Некоторые удовлетворительные подходы были предложены ранее [2]. Следует признать, что в целом проблема остается нерешенной.

Данная работа посвящена анализу возможностей прогноза предельной подвижности катионов IA группы в растворах. Соли щелочных металлов широко используются в химических, биохимических и технологических процессах, поэтому анализ исследуемых эмпирических закономерностей может способствовать более глубокому пониманию сложных межчастичных взаимодействий.

Традиционно ионную подвижность принято рассматривать в терминах молярной электрической проводимости. Базовым уравнением для большинства теорий является выражение, основанное на гидродинамическом подходе с использованием закона Стокса для обтекания сферы ламинарным потоком жидкости [3]. Применимость этого подхода для ионных систем неоднократно обсуждалась в литературе. Все имеющиеся данные показывают, что непосредственно к ионам щелочных металлов закон Стокса не применим [4]. Существенные отклонения от расчетных данных объясняются, как правило, влиянием ионной сольватации. В качестве подгоночного параметра выступают, т.н. радиусы Стокса.

$$\lambda_i^0 = \frac{|z|eF}{6\pi\eta R_{Stokes}} \quad (1)$$

При таком подходе разумно считать, что различие между величинами радиуса Стокса и радиуса иона обусловлено влиянием сольватации.

В качестве радиуса иона обычно понимается кристаллографический радиус. В данной работе использованы радиусы по методу Гольдшмидта [5].

Отклонение радиусов Стокса от кристаллографических радиусов ионов удобно выразить в виде безразмерной величины

$$\Theta = \frac{R_{Stokes}}{R_i} \quad (2)$$

Значение Θ характеризует влияние ионной сольватации на подвижность иона. Допустим, что влияние растворителя в ряду ионов щелочных металлов обусловлено факторами, которые зависят от величины ионного радиуса. Следовательно, можно предположить, что величина Θ является некоторой функцией кристаллографического радиуса иона. Учитывая, что напряженность электрического поля иона обратно пропорциональна радиусу, в первом приближении, зависимость Θ от кристаллографического радиуса для ионов щелочных металлов может быть описана эмпирическим линейным уравнением

$$\Theta = \frac{a}{R_i} + b. \quad (3)$$

Из литературных данных [6] предельной молярной электрической проводимости ионов щелочных металлов и вязкости растворителей при 25⁰С по ур.1 и 2 рассчитаны величины Θ . Зависимость Θ от обратного ионного радиуса аппроксимирована линейным уравнением. Параметры ур. 3 показаны в табл.1.

Таблица 1. Параметры линейной зависимости Θ от ионного радиуса щелочных металлов при 25⁰С.

Растворитель	$a (\sigma_0), \text{Å}$	$-b (\sigma_0/\sigma_E-1)$	$\sigma_E, \text{Å}$	r^2
Вода	3.5	1.4	1.5	0.96
Метанол	4.9	1.5	2.0	0.99
Этанол	5.6	1.7	2.1	0.98
Пропанол	6.6	2.3	2.0	0.95
Формамид	3.9	1.3	1.7	0.98
Метилформамид	6.0	2.1	1.9	0.83
Диметилформамид	4.6	1.0	2.3	0.97
Диметилацетамид	5.0	1.1	2.4	0.90
1,1,3,3-Тетраметилмочевина	4.3	0.5	2.9	0.95
Гексаметилфосфортриамид	5.3	1.1	2.5	0.99
Ацетон	4.0	0.3	3.0	0.99
Ацетонитрил	4.0	0.8	2.2	0.99
Диметилсульфоксид	4.0	0.9	2.2	0.95
Нитробензол	4.0	1.1	1.9	0.99
Пропиленкарбонат	5.2	1.7	1.9	0.98

Большинство рассмотренных систем хорошо описываются линейной зависимостью. В некоторых системах отдельные ионы «выпадают» из общей закономерности, обычно ион Li⁺ или Na⁺.

После некоторых преобразований получим величину избыточного радиуса иона.

$$(\Theta - 1) \cdot R_i = R_{Stokes} - R_i = a + (b - 1) \cdot R_i. \quad (4)$$

Линейная зависимость такого вида была предложена в работе [5].

Физический смысл эмпирических коэффициентов ур. 3 и 4 можно определить, переписав ур. 4 в виде:

$$(\Theta - 1) \cdot R_i = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{\sigma_E} \cdot R_i. \quad (5)$$

Тогда σ_0 – радиус Стокса гипотетического иона с нулевым кристаллографическим радиусом, а σ_E – радиус гипотетического иона для которого величина радиуса Стокса совпадает с ионным радиусом. Использование параметра аналогичного σ_E предлагалось ранее для различных моделей сольватированного иона [2]. Значения параметров σ_0 и σ_E приведены в табл. 1

Теоретическая оценка параметров возможна в рамках простых модельных представлений. Так, исходя из физического смысла параметра σ_E , ион с таким радиусом движется без сольватной оболочки и не вносит изменений в локальную вязкость вблизи иона. Предполагая, что такой ион не вносит структурных изменений в свое окружение по сравнению с молекулой растворителя, в первом приближении, можно сделать допущение, что величина σ_E должна соответствовать радиусу молекулы растворителя R_S .

Величина радиуса молекулы растворителя существенно зависит от метода ее определения. Наиболее просто оценить R_S из величины молярного объема растворителя. Здесь R_S определен как

$$R_S = 0.526 \cdot \sqrt[3]{\frac{M}{\rho}}, \quad (6)$$

где R_S выражен в ангстремах, а плотность в г/см³. Нормировочный коэффициент в ур. 6 выбран таким образом, чтобы для воды радиус был равен 1.38 Å [4]. Зависимость рассчитанных значений R_S и σ_E представлена на рис. 1. Линия соответствует равенству R_S и σ_E .

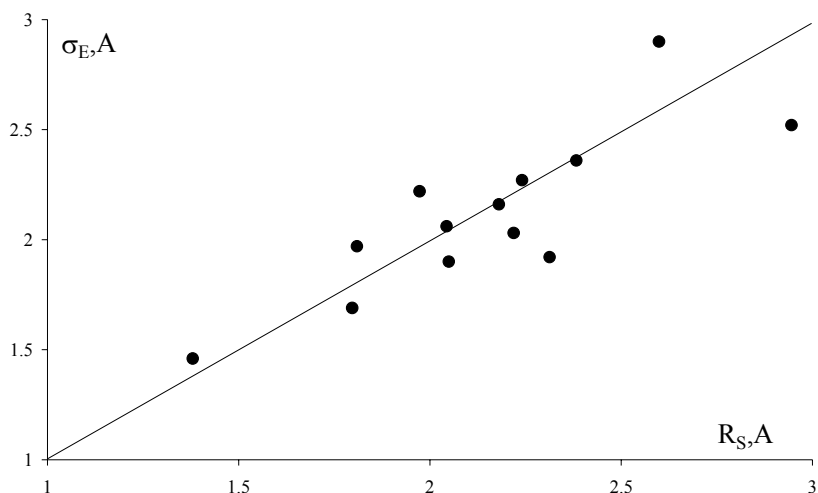


Рис. 1. Зависимость параметра σ_E от величины радиуса молекулы растворителя.

Различие между параметрами R_S и σ_E в большинстве рассмотренных случаев не превышает 10%. В тоже время, отклонение не является случайным, наблюдается корреляция разности R_S и σ_E с донорными числами растворителей DN [5] (рис. 2). Зависимость разности $R_S - \sigma_E$ от DN аппроксимирована линейным уравнением

$$R_S - \sigma_E = 0.02 \cdot DN - 0.5, \quad (7)$$

где величина разности выражена в ангстремах.

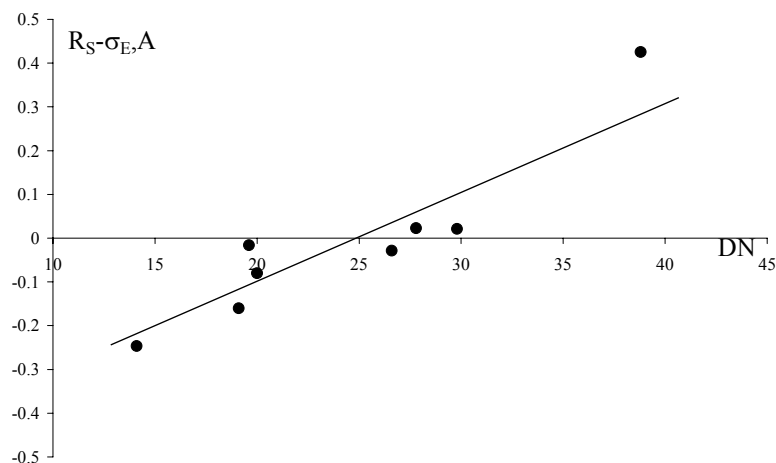


Рис. 2. Зависимость разности R_S и σ_E от донорного числа растворителя.

В свою очередь, параметр σ_0 соответствует «толщине» сольватной оболочки в предельном случае, когда радиус иона стремится к нулю. С уменьшением радиуса иона увеличивается интенсивность взаимодействия иона и молекул растворителя. И в предельном случае взаимодействие настолько возрастает, что должно вынуждать ион двигаться со своей сольватной оболочкой как единое целое. Предполагая «толщину» сольватной оболочки равной размеру молекулы растворителя, можно записать

$$\lim_{R_i \rightarrow 0} R_{Stokes} = 2R_S, \quad (8)$$

что соответствует величине σ_0 .

Учитывая вышеизложенное, можно определить

$$-b = \frac{\sigma_0}{\sigma_E} - 1 = 1. \quad (9)$$

Задавая определенную геометрию предельного сольватного комплекса, можно получить и другие значения параметра b . Так, например, если сольватоконплекс представить в виде сим-

метричного тетраэдра, в вершинах которого находятся центры соприкасающихся сферических молекул растворителя, и определить σ_0 как радиус сферы, описывающей этот сольватокomплекс, тогда

$$-b_4 = \frac{\sigma_0}{\sigma_E} - 1 = \frac{\sqrt{6}}{2} \approx 1.22. \quad (10)$$

Аналогично рассчитываются параметры и для других координационных чисел: $-b_3 \approx 1.15$, $-b_6 \approx 1.41$ и т.п.

Как видно из табл. 1, несмотря на грубые модельные представления, теоретические оценки соответствует наблюдаемым соотношениям параметров σ_0 и σ_E . Таким образом, при заданной геометрии предельного сольватокomплекса (параметр b) ур. 2 приобретает вид

$$\Theta = (b-1) \cdot \left(1 - \frac{R_s}{R_i}\right). \quad (11)$$

Из физико-химических данных растворителей по ур.1, 2, 5, 6, 7, 10, 11 (для метанольных систем задан параметр b_6) рассчитаны предельные молярные электрические проводимости ионов щелочных металлов при 25⁰С. Расчеты сопоставлены с экспериментальными данными [6] и представлены на рис.3.

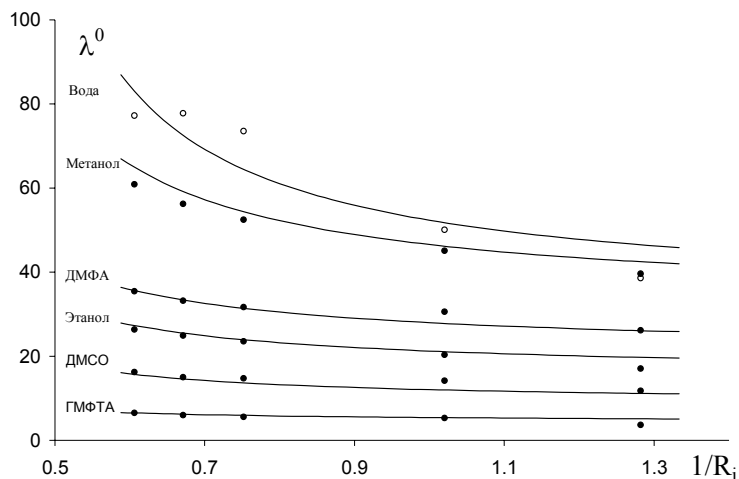


Рис. 3. Зависимость предельной молярной электрической проводимости λ^0 (См·см²/моль) от величины обратного радиуса иона R_i (Å). Расчетные значения представлены линиями, экспериментальные точками.

Расчетные значения ионной подвижности для многих растворителей удовлетворительно согласуются с экспериментальными, несмотря на очевидную примитивность модельных представлений. Следует заметить, что пока не найден универсальный метод расчета параметров σ_0 и σ_E . Тем не менее, предлагаемый подход может быть полезен для оценки подвижности ионов щелочных металлов, особенно в тех случаях, когда уже есть данные для отдельных ионов. Данный подход также может быть полезен в теоретическом плане для более глубокого понимания процесса сольватации, так как выявляет факторы, связанные со структурными (R_s) и специфическими (DN) свойствами растворителя.

Литература

1. Калугин О.Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе: от феноменологии до микроскопического описания / О.Н. Калугин // Вестник ХНУ. 2002. № 573. С.13-33.
2. Єфімов П.В. Теоретичний розрахунок рухомості іонів у розчинах / П.В. Єфімов // Вісник Львівського університету: Серія хімічна. – 2002. – Вип. 42. С. 33-35.
3. Ландау Л.Д. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. 736 с.

4. Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. М.: Изд-во иностранной лит., 1963. 646с.
5. Карапетян Ю.А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис. М.: Химия, 1989. 256 с.
6. Kosuke Izutsu. Electrochemistry in Noaqueous Solution / Kosuke Izutsu. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – 215 p.

References

1. Kalugin O.N. Dinamika sol'vatirovannogo iona v beskonechno razbavlennom rastvore: ot fenomenologii do mikroskopicheskogo opisaniya / O.N. Kalugin // Vestnik HNU. 2002. № 573. S.13-33. [In Russian]
2. E"fi'mov P.V. Teoretichniy rozrahunok ruhomosti' i'oni'v u rozchinah / P.V. E"fi'mov // Vi's-nik L'vi'vs'kogo uni'versitetu: Seri'ya hi'mi'chna. 2002. Vip. 42. S. 33-35. [In Ukrainian]
3. Landau L.D. Gidrodinamika / L.D. Landau, E.M. Lifshic. М.: Nauka, 1986. 736 s. [In Russian]
4. Robinson R. Rastvory' e`lektrolitov / R. Robinson, R. Stoks. М.: Izd-vo inostrannoy lit., 1963. – 646 s. [In Russian]
5. Karapetyan YU.A. Fiziko-himicheskie svoystva e`lektrolitny'h nevodny'h rastvorov / YU.A. Karapetyan, V.N. E`ychis. М.: Himiya, 1989. 256 s. [In Russian]
6. Kosuke Izutsu. Electrochemistry in Noaqueous Solution / Kosuke Izutsu. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – 215 p.

Поступила в редакцию 27 июня 2012 г.

П. В. Єфімов, А. В. Бахмет, О. Н. Калугін. Гранична рухомість катіонів ІА групи в розчинах.

Встановлена емпірична лінійна залежність відносних стоксівських радіусів від зворотних кристалографічних радіусів для катіонів ІА групи у воді та неводних розчинниках. Запропонована проста модель структури іонного сольватокмплекса, в рамках якої визначені параметри цієї лінійної залежності. Показано, що запропонована модель може бути використана для прогнозу значень граничної молярної електричної провідності катіонів ІА групи для широкого набору розчинників.

Ключові слова: гранична молярна електрична провідність, катіони ІА групи, іонний радіус, радіус молекули розчинника, радіус Стокса.

P. V. Efimov, A. V. Bahmet, O. N. Kalugin. Limiting mobility of cations of IA group in solutions.

An empirical linear dependence of the relative Stokes radii on the inverse crystallographic radii of cations of IA group in water and non-aqueous solvents was established. A simple model of the structure of an ion solvatocomplex is proposed and the parameters of the linear relation were determined. It is shown that the proposed model can be used to predict the values of the limiting molar conductivity of cations of IA group for a wide range of solvents.

Key words: limiting molar conductivity, cations of IA group, ionic radius, the radius of the solvent molecule, Stokes radius.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

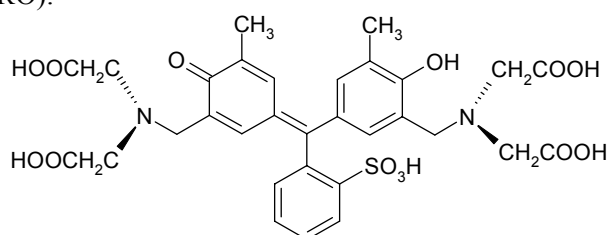
УДК 544.353.3:547.97

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНОВ КСИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО С КАТИОНОМ ПИНАЦИАНОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**Я. А. Свищёва, С. А. Шаповалов**

Установлен факт ассоциации между анионными формами ксиленового оранжевого и катионом пинацианола в водном растворе. Определено, что взаимодействие противоионов сопровождается существенным снижением светопоглощения катионного красителя.

Ключевые слова: ксиленовый оранжевый, пинацианол, краситель, ассоциация, раствор, светопоглощение.

Ксиленовый оранжевый (3,3'-бис-[N,N-ди(карбоксиметил)аминометил]-*o*-крезолсульфогфталейн, КО):



давно известен в качестве фотометрического, титриметрического и потенциометрического реагента для количественных определений металлов (меди, цинка, свинца, алюминия, висмута, кадмия и др.) в водной и водноорганической средах [1–4]. В настоящее время показана эффективность использования физико-химических свойств этого сульфогфталексона в разработке новых материалов и устройств (например, реагентов-модификаторов поверхности дисперсных фаз [5], мультимембранных pH-сенсоров [6], гелевых дозиметров [7, 8]). Примечательно, что в ряде случаев использование КО связано с образованием не только комплексных [9], но и ассоциированных соединений по типу ионных пар [10, 11]. Принимая во внимание тот факт, что процессы межмолекулярной ассоциации различных протолитических форм красителей в растворах могут существенным образом влиять на светопоглощение, в данном исследовании нами спектрофотометрически изучено взаимодействие анионных форм КО с катионом цианинового красителя пинацианола ((1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропенил]-хинолиния, ПНЦ), который уже ранее использовался для изучения разнородной ассоциации анионных красителей [12, 13] и применяется в подобных случаях в качестве «стандартного» катиона красителя. Ранее взаимодействие между КО и катионами цианинов не изучалось.

В опытах использовали реактивы без дополнительной очистки: КО марки «ТУ 6-09-1509-78 чда» и хлорид ПНЦ марки «ТУ 6-09-15-330-78». При исследованных концентрациях хлорид ПНЦ считали полностью диссоциированным. Исходные растворы красителей готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде, содержащей добавки NaOH. Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре на спектрофотометре «Hitachi-U3210».

Наличие в молекуле КО разных по характеру функциональных групп обуславливает образование в водном растворе нескольких анионных форм. Ступенчатым равновесиям соответствуют значения показателей констант диссоциации: 2.06, 2.16, 3.56, 7.34, 9.68, 12.61 (по данным [4]; ионная сила раствора 0.1 моль/л). Исходя из этих значений, можно констатировать, что в интервале pH от 1 до 12 ед. pH выход какой-либо анионной формы не достигает 100%; при этом максимальное содержание трехзарядного аниона составляет $\approx 96\%$, двухзарядного $\approx 87\%$, однозарядного $\approx 92\%$.

Растворы, содержащие однозарядный катион (Ct^+) цианина, в сильноокислых (pH ~ 2 и менее) и сильнощелочных (pH ~ 10 и более) средах заметно обесцвечиваются вследствие образования соответственно частиц HCt^{2+} и CtOH . По этой причине взаимодействие КО с катионом ПНЦ нами исследовалось, главным образом, при значении pH 5.4–5.5, соответствующим наибольшему выходу трехзарядного аниона КО.

Нами установлено, что в разбавленных растворах КО (вплоть до $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) уравнение регрессии основного закона светопоглощения имеет линейный (коэффициент корреляции 0.99995) вид: $A_{433} = -0.00093_{(0.00212)} + 6115.2_{(21.3)} \cdot C$, где A — оптическая плотность при указанной (нижний индекс) длине волны, в скобках — стандартное отклонение соответствующего параметра; C — начальная молярная концентрация КО. Свободный член регрессии является статистически неотличимым от нуля. Полученные данные дают основание полагать, что КО не димеризуется в указанных условиях. Для ПНЦ, в отличие от КО, основной закон светопоглощения соблюдается лишь при малых концентрациях, так как St^+ склонен к самоассоциации (логарифм равновесной константы димеризации составляет 4.79 ± 0.06). Поэтому концентрацию цианинового красителя более $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л в данном исследовании не создавали.

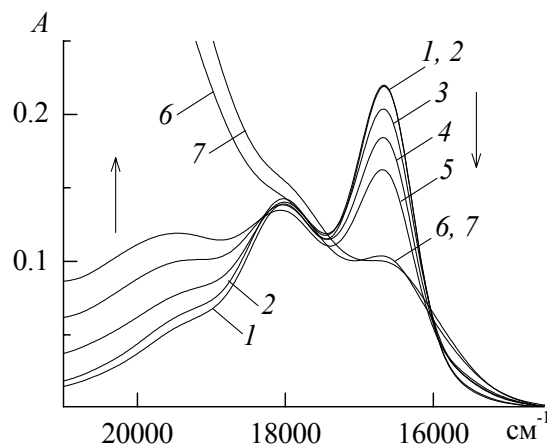
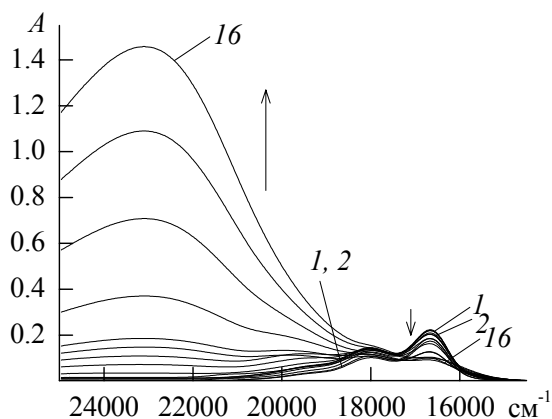


Рис. 1. Спектры поглощения в системе «ПНЦ + КО».

Содержание, моль/л: ПНЦ: 1–16 — $2.4 \cdot 10^{-6}$; КО: 1 — 0; 2 — $2.3 \cdot 10^{-7}$... 16 — $1.8 \cdot 10^{-4}$. Длина поглощающего слоя — 1.00 см. Раствор сравнения — вода.

Рис. 2. Спектры поглощения в системе «ПНЦ + КО».

Содержание, моль/л: ПНЦ: 1–7 — $2.4 \cdot 10^{-6}$; КО: 1 — 0; 2 — $2.3 \cdot 10^{-7}$; 3 — $6.0 \cdot 10^{-7}$; 4 — $1.2 \cdot 10^{-6}$; 5 — $2.4 \cdot 10^{-6}$; 6 — $1.2 \cdot 10^{-4}$; 7 — $1.8 \cdot 10^{-4}$. Длина поглощающего слоя — 1.00 см. Раствор сравнения — вода.

При смешивании растворов КО и ПНЦ происходит заметное изменение цвета и интенсивности окраски. Анализ электронных спектров смесей выявляет неаддитивность спектральных полос. Она заключается в том, что интенсивность поглощения смеси противоположно систематически меньше, чем суммарное светопоглощение индивидуальных красителей. По мере добавления возрастающих количеств КО к неизменному содержанию цианина отчетливо наблюдается снижение интенсивности поглощения ПНЦ (рис. 1, длинноволновая полоса, 16670 см^{-1} ; рис. 2, спектры 3–7; стрелками на рисунках показаны направления спектральных сдвигов), достигающее более 50% от исходного (спектр 1). Подобная картина свойственна и другим ($1 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л) начальным концентрациям цианина. Во всех случаях снижению интенсивности длинноволновой полосы сопутствует повышение оптической плотности в более коротковолновой области спектра (спектры 2–16 на рис. 1, 2–7 на рис. 2) вследствие увеличения содержания КО в смеси красителей. Обращает на себя внимание тот факт, что светопоглощение при малых концентрациях КО может быть практически незаметным как визуально, так и инструментально, но все же гипохромия полос поглощения ПНЦ в системе «ПНЦ + КО» ощутима (спектр 3, рис. 2).

Подобные спектральные сдвиги аналогичны обнаруженным нами ранее [12, 13] и интерпретируются образованием разнородного ассоциата между противоположно заряженными ионами двух красителей.

Дальнейшее изучение процессов ассоциации предполагает определение наиболее вероятного состава ассоциата и его устойчивости на основе анализа результатов спектральных измерений и данных квантовохимических расчетов. Проведенное исследование уже свидетельствует в пользу того, что в ассоциации многоатомных частиц существенную роль играют как кулоновские, так и π -электронные взаимодействия.

Литература

1. Т. В. Гуркина, А. М. Игошин, Журн. аналит. химии, 1965, **20**, 778.
2. М. Н. Магарамов, О. А. Татаев, С. А. Ахмедов, Журн. аналит. химии, 1981, **36**, 1338.
3. И. М. Коренман, Органические реагенты в неорганическом анализе, Москва: Химия, 1980, 448 с.
4. M. B. Gholivand, F. Bamdad, J. Ghasemi, Talanta, 1998, **46**, 875.
5. X. Wang, W. Kong, W. Xie, L. Li, Yu Liu, X. Wu, J. Gao, Chem. Engineer. J., 2012, **197**, 509.
6. S. Capel-Cuevas, M. P. Cuéllar, I. de Orbe-Payá, M. C. Pegalajar, L. F. Capitán-Vallvey, Anal. Chim. Acta, 2010, **681**, 71.
7. J. B. Davies, C. Baldock, Radiat. Phys. Chem., 2008, **77**, 690.
8. J. B. Davies, C. Baldock, Radiat. Phys. Chem., 2010, **79**, 660.
9. K. Oguma, O. Yoshioka, J. Noro, H. Sakurai, Talanta, 2012, **96**, 44.
10. R. Bou, R. Codony, A. Tres, E. A. Decker, F. Guardiola, Anal. Biochem., 2008, **377**, 1.
11. A. G. Ivšić, O. Jović, R. Matešić-Puač, T. Hrenar, J. Molec. Struct., 2009, **929**, 149.
12. С. А. Шаповалов, Я. А. Свищёва, Журн. прикл. химии, 2002, **75**, 463.
13. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищёва, В.И. Ларин, Укр. хим. журн., 2002, **68**, 107.

References

1. T. V. Gurkina, A. M. Igoshin, J. Analyt. Chem. (USSR), 1965, **20**, 691.
2. M. N. Magaramov, O. A. Tataev, S. A. Akhmedov, J. Analyt. Chem. (USSR), 1981, **36**, 1271.
3. I. M. Korenman, Organicheskie reagenty' v neorganicheskom analize, Moskva: Himiya, 1980, 448 s. (in Russ.).
4. M. B. Gholivand, F. Bamdad, J. Ghasemi, Talanta, 1998, **46**, 875.
5. X. Wang, W. Kong, W. Xie, L. Li, Yu Liu, X. Wu, J. Gao, Chem. Engineer. J., 2012, **197**, 509.
6. S. Capel-Cuevas, M. P. Cuéllar, I. de Orbe-Payá, M. C. Pegalajar, L. F. Capitán-Vallvey, Anal. Chim. Acta, 2010, **681**, 71.
7. J. B. Davies, C. Baldock, Radiat. Phys. Chem., 2008, **77**, 690.
8. J. B. Davies, C. Baldock, Radiat. Phys. Chem., 2010, **79**, 660.
9. K. Oguma, O. Yoshioka, J. Noro, H. Sakurai, Talanta, 2012, **96**, 44.
10. R. Bou, R. Codony, A. Tres, E. A. Decker, F. Guardiola, Anal. Biochem., 2008, **377**, 1.
11. A. G. Ivšić, O. Jović, R. Matešić-Puač, T. Hrenar, J. Molec. Struct., 2009, **929**, 149.
12. S. A. Shapovalov, Ya. A. Svishchova, Russ. J. Appl. Chem., 2002, **75**, 361.
13. S. A. Shapovalov, Ya. A. Svishchova, V. I. Larin, Ukr. Him. Journ., 2002, **68**, 107 (in Russ.).

Поступила в редакцию 29 июня 2012 г.

Я. О. Свищёва, С. А. Шаповалов. Взаємодія аніонів ксиленолового помаранчевого з катіоном пінаціанола у водному розчині.

Встановлений факт асоціації між аніонними формами ксиленолового оранжевого і катіоном пінаціанола у водному розчині. Визначено, що взаємодія протионів супроводжується істотним зниженням світлопоглинання катіонного барвника.

Ключові слова: ксиленоловий оранжевий, пінаціанол, барвник, асоціація, розчин, світлопоглинання.

Ya. A. Svisheva, S. A. Shapovalov. Interactions between xylenol orange and pinacyanol in aqueous solutions.

The fact of association between the anionic forms of xylenol orange and the cation of pinacyanol in aqueous solutions has been set. It is shown that the interaction of ions is accompanied by the substantial reduction of light absorbance of the cationic dye.

Key words: xylenol orange, pinacyanol, dye, association, solution, light absorbance.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 543 [424.4+067.5] + 546.05

ТВЕРДОФАЗНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛКАРБАЗОНа

**Н. А. Никитина¹, Е. А. Решетняк¹, И. В. Христенко¹, Ю. В. Холин¹,
Я. А. Бондаренко², В. Н. Шевченко¹, В. В. Хулап¹**

Изучена возможность применения твердофазных аналитических реагентов на основе иммобилизованного на пенополиуретане и в ксерогеле 1,5-дифенилкарбазона для комбинированных спектроскопических и визуально-тестовых методов определения Pb(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Hg(II), Cu(II). Оптимизированы условия синтеза модифицированного ксерогеля, отличающегося равномерной структурой и высокой степенью удерживания реагента, твердофазный реагент можно использовать для определения суммарного содержания тяжелых металлов в водах. Установлено, что при иммобилизации металлокомплексов на пенополиуретане повышается их устойчивость по сравнению с водными растворами. Оценены метрологические характеристики определения изученных металлов методами спектроскопии диффузного отражения, цветометрии и визуальной колориметрии. Значительно различающиеся концентрационные диапазоны определения металлов с использованием твердофазного реагента ДФК-ППУ позволяют рекомендовать реагент для быстрой оценки содержания меди(II) в питьевых водах, а также ртути(II) после концентрирования пробы.

Ключевые слова: 1,5-дифенилкарбазон, пенополиуретан, ксерогель, ионы металлов.

Введение

В практике спектрофотометрии 1,5-дифенилкарбазон (ДФК) и его восстановленная форма дифенилкарбазид нашли широкое применение в качестве комплексообразующего [1-6] и окислительно-восстановительного [7, 8] реагентов. Исследования последних лет, посвященные применению ДФК, направлены на повышение чувствительности и селективности определения аналитов, снижение пределов их определения. С этой целью варьируют условия определения, например: в растворы Cd(II) вводят 1,10-фенантролин и фотометрируют разнолигандный комплекс [4]; совместное определение Cd(II) и Zn(II) методом производной спектрофотометрии ведут в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) тритон X-100 [3]; закрепляют реагенты на сорбентах разной природы и получают твердофазные реагенты с улучшенными аналитическими характеристиками [9-19]. Твердофазные реагенты используют как для концентрирования [11-15], так и для определения металлов в водных средах [16-19]. В качестве сорбентов используют полиэтилен [11], силикагель [12, 13, 16, 17], микрокристаллический нафтаген [14], алюминий, обработанный ПАВ [15], волокнистый ионообменник [18], пластифицированный пенополиуретан (ППУ) [19]. Модифицированные хромофорным реагентом сорбенты позволяют визуально или методом спектрометрии детектировать аналиты непосредственно на поверхности сорбента, что исключает стадию элюирования, сокращает время анализа и расширяет диапазон определяемого содержания в область малых концентраций. Так, предел определения Mo(VI) с использованием модифицированного кремнезема [16] в 4 раза ниже по сравнению с методикой его определения в растворе в виде тиоцианатных комплексов. Применение твердофазных реагентов на основе волокнистого ионообменника [18] и пластифицированного ППУ [19] с иммобилизованным дифенилкарбазидом позволяют определять Cr(VI) на уровне концентраций в 10 раз ниже установленного значения ПДК для вод санитарно-бытового назначения.

Представляет интерес изучение комплексообразующих свойств ДФК после его сорбции на поверхность ППУ и введения в фазу ксерогеля. Литературных сведений, касающихся иммобилизации 1,5-дифенилкарбазона на пенополиуретане, нами не обнаружено, в монографии [9,

¹ Харьковський Національний Університет імені В. Н. Каразіна.

² ГНУ «НТК «Інститут Монокристаллов» НАН України.

© Н. А. Никитина, Е. А. Решетняк, И. В. Христенко, Ю. В. Холин, Я. А. Бондаренко, В. Н. Шевченко, В. В. Хулап, 2012

с. 46] приведены лишь краткие сведения об условиях получения ксерогеля, модифицированногоДФК.

Цель настоящей работы — получить твердофазные реагенты на основеДФК, иммобилизованного наППУ и в ксерогеле, пригодные для сорбционно-спектрометрического и визуально-тестового определения переходных металлов в водных средах.

Экспериментальная часть

Материалы и методики исследования

Все растворы готовили на дистиллированной воде, используя реактивы с квалификацией не ниже «ч.д.а.». Точную концентрацию ионов металлов в исходных растворах солей устанавливали трилометрическим ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ [20]) и иодометрическим ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [21]) титрованием. Исходный раствор 0.01 моль/л 1,5-дифенилкарбазона готовили, растворяя навеску реагента в 96%-ом этиловом спирте, водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ готовили путем растворения навески вещества в воде. Требуемые значения pH в растворах создавали добавками ацетатного буферного раствора, приготовленного из одномолярных растворов уксусной кислоты и NaOH.

ТаблеткиППУ диаметром 16 мм, высотой 10 мм и массой ~0.03 г изготавливали из листового пенополиуретана на основе смешанных эфиров. Таблетки очищали, выдерживая 30 мин в растворе 0.1 моль/л H_2SO_4 , затем последовательно промывали дистиллированной водой до pH 4-5, ацетоном и сушили на воздухе. Для иммобилизации реагента наППУ готовили 50 мл 1%-ного водно-спиртового раствора дифенилкарбазона с молярной концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, раствор переливали в коническую колбу и погружали в него две таблетки. Из таблеток удаляли пузырьки воздуха, колбу закрывали крышкой и встряхивали на механическом смесителе в течение 20 мин; окрашенные в светло-розовый цвет таблетки вынимали из раствора, отжимали между листами фильтровальной бумаги, сушили на воздухе и хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте в течение месяца. В случае определения металлов в конические колбы вместимостью 100 мл вносили по 25 мл приготовленных растворов солей металлов (pH 6), в каждую колбу погружали по одной таблетке модифицированногоППУ и встряхивали на механическом смесителе 15 мин, затем таблетки вынимали из растворов и сушили на воздухе.

Синтез ксерогеля, модифицированногоДФК, проводили золь-гель методом согласно [22, 23]. Соотношение исходных объемов тетраэтоксисилана, этанольного раствора модификатора (ДФК) и водного раствора катализатора гелеобразования ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) было равным 5:2:5. Реакционную смесь при постоянном перемешивании выдерживали до образования геля, высушивали в микроволновой печи до постоянной массы при 70 Вт для удаления жидкости из пространственной структуры, затем продолжали высушивание при 350 Вт для уплотнения геля. Полученный материал измельчали, делили на фракции, используя сита марки СЛ, ТУ-36.6-2210200135-001-2003. Фракцию частиц диаметром 250 мкм использовали для дальнейшей работы. При синтезе ксерогеля варьировали концентрацииДФК и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, время созревания геля, мощность и время МВ-излучения (табл. 1). Насыпную плотность синтезированных ксерогелей определяли волюметрическим методом относительно дистиллированной воды согласно методике, приведенной в [24]. Микроструктуру ксерогелей изучали с помощью электронного микроскопа JFM-840.

Для исследования сорбции аналитов наППУ использовали метод цветометрии. Цветометрические характеристики иммобилизованных наППУ реагента и металлокомплексов получали с помощью портативного фотометра-рефлектометра [25, 26], предварительно калибруя фотометр по белому стандарту. Каждую таблетку помещали на белую подложку и плотно прижимали к экрану прибора. Цветовыделение изображений и определение яркости R-, G-, B-каналов выполняли с помощью компьютерных программ Microsoft Excel и Origin 6.0. Значения яркости каналов менялись в диапазоне 0–4500, что соответствует диапазону значений 0–225 при использовании настольного сканера.

Таблица 1. Условия синтеза ксерогеля, модифицированного 1,5-дифенилкарбазоном

№	c(ДФК), моль/л	c((NH ₄) ₂ SiF ₆), моль/л	Время созревания, мин	Мощность излучения, Вт	Время высушивания, мин
1.1	0.005	0.1	17	70	17
				350	5
1.2	0.005	0.1	66	70	5
				350	10
2.1	0.01	0.2	35	70	3
				350	6
2.2	0.01	0.2	60	70	2
				350	4
3.1	0.01	0.2	20	70	4
				350	30
3.2	0.01	0.2	167	70	4
				350	30

Диффузное отражение (R) таблеток ППУ измеряли на спектрофотометре СФ-2000 (Санкт-Петербург) относительно холостых образцов, диффузное отражение образцов ксерогеля — на приборе «SPECOL 10» (Karl Zeiss, Jena). Во втором случае максимум поглощения устанавливали по черному стандарту (саже), максимум отражения — по белому стандарту (MgO). Погрешность измерения R не превышала $\pm 0.5\%$. Полученные значения диффузного отражения пересчитывали в функцию Гуревича-Кубелки-Мунка (F) по уравнению: $F = (1 - R)^2 / 2R$.

Результаты исследований и их обсуждение

Иммобилизация дифенилкарбазона и комплексов металлов на ППУ

Оптимальные условия сорбции дифенилкарбазона и металлокомплексов на ППУ выбирали на основании зависимостей цветометрических характеристик окрашенных образцов от концентрации аналитов в растворе (рис. 1) и от времени сорбции (рис. 2). С увеличением концентрации ДФК и металлов в растворах наиболее резко уменьшалась В-составляющая окраски иммобилизованных на ППУ реагента (рис. 1а) и продуктов комплексообразования (рис. 1б). Цветовой канал В был выбран нами для дальнейших исследований.

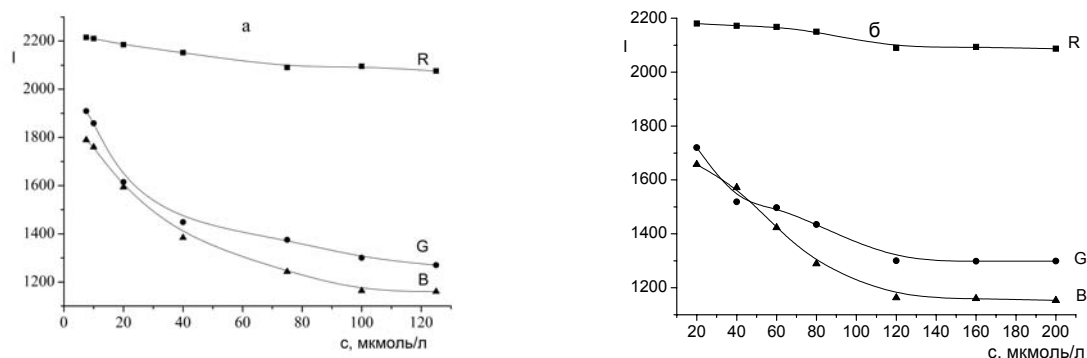


Рис. 1. Зависимости интенсивности R-, G-, В-составляющих окраски иммобилизованных на ППУ 1,5-дифенилкарбазона (а) и его комплекса с Zn(II) (б) от концентрации ДФК (а) и Zn²⁺ (б) в растворах ($\tau=20$ мин).

Кинетические исследования показали (рис. 2), что в оптимальных условиях сорбционное равновесие в системах ДФК-ППУ и М-ДФК-ППУ наступает в течение 15-20 мин. Вид кривой 2 на рис. 2 является характерным для пористых сорбентов и относится по классификации Гильса к S-2 типу. Иммобилизация 1,5-дифенилкарбазона на ППУ привела к значительному батохрому-

ному сдвигу (на 165 нм) максимума полосы поглощения по сравнению с его 1 %-ным водно-спиртовым раствором (рис. 3, табл. 2), что свидетельствует о гидрофобном окружении молекул ДФК в фазе пенополиуретана. Наличие максимума поглощения ДФК в области длин волн 465-550 нм наблюдали в толуоле, в ацетоне-гексановом растворе и в 50%-ном водно-спиртовом растворе [16].

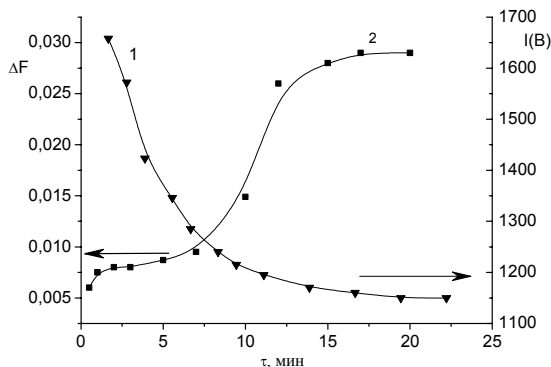


Рис. 2. Зависимости функции Гуревича-Кубелки-Мунка (1) и интенсивности V-составляющей окраски иммобилизованного на ППУ комплекса Cu(II) (2) от времени контакта таблеток ППУ с растворами ДФК (1) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (2); $c(\text{ДФК})=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{Cu}^{2+})=2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, pH 6.

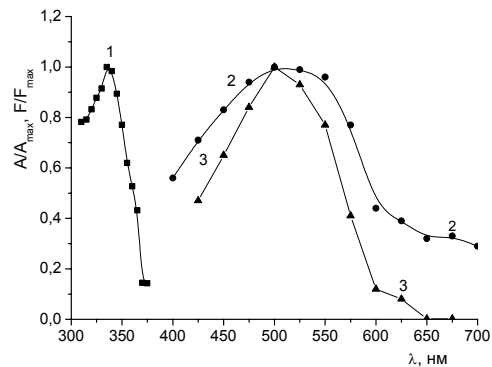


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения ДФК в растворе (1) и после иммобилизации в ксерогеле (2) и на ППУ (3)

Таблица 2. Значения длин волн максимального поглощения дифенилкарбазона и металлокомплексов в растворе, на пенополиуретане и ксерогеле

Среда	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$							
	ДФК	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
1%-ый водно-спиртовой раствор*	335	523	515	526	524	520	537	560
ППУ	500	527	525	528	526	538	548	578
Ксерогель	500-525	600	600	650	650	650	600	—

* – данные для растворов уточнены авторами.

Предварительные исследования показали, что ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Hg^{2+} образуют окрашенные комплексы с 1,5-дифенилкарбазоном, иммобилизованным на ППУ. При взаимодействии с растворами солей Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} таблетки меняли окраску с бледно-розовой на ярко-розовую, при взаимодействии с ионами Cu^{2+} и Hg^{2+} — на сиреневую. Более интенсивную окраску сорбатов наблюдали при $\text{pH} \geq 6$ (рис. 4), что не противоречит условиям, предлагаемым другими авторами. Так, спектрофотометрическое определение $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ с ДФК в мицеллярных растворах проводили при pH 7 [3], определение $\text{Cu}(\text{II})$ с предварительным концентрированием на микрокристаллическом нафтагене — при pH 6.5-8 [14], концентрирование ионов Hg^{2+} на модифицированном дифенилкарбазоном силикагеле вели в диапазоне pH 6-9 с целью дальнейшего проточно-инжекционного определения с фотометрическим детектированием [12].

Было установлено, что в процессе сорбции металлокомплексов на ППУ повышалась их устойчивость. Например, значение диффузного отражения сиреневых таблеток, извлеченных из раствора $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л Hg^{2+} , не менялось в течение суток, в то время как светопоглощение комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Hg}(\text{II})$ в более концентрированных их растворах снижалось в течение часа в 4,5 и 2 раза соответственно (рис. 5). Для других изученных ионов обесцвечивание растворов наблюдалось в меньшей степени.

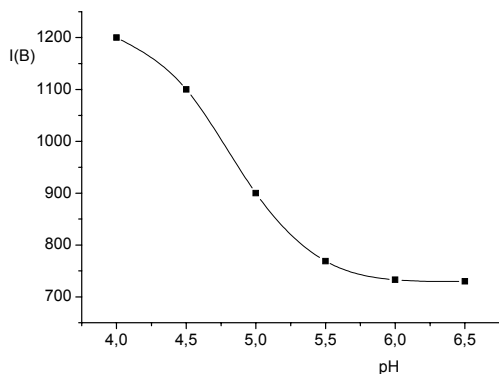


Рис. 4. Зависимость интенсивности составляющей окраски иммобилизованного на ППУ комплекса Hg(II) от pH; $c(\text{Hg}^{2+})=5 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $\tau=15$ мин.

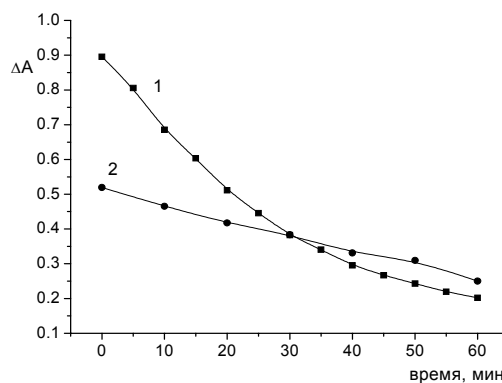


Рис. 5. Зависимость поглощения растворов комплексов меди(II) (1) и ртути(II) (2) с ДФК от времени; pH 6, $c(\text{Cu}^{2+})=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{Hg}^{2+})=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Иммобилизация дифенилкарбазона и комплексов металлов в ксерогеле

При синтезе ксерогеля было установлено, что на степень удерживания 1,5-дифенилкарбазона в матрице сорбента влияют помимо концентрации катализатора гелеобразования $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, как было показано ранее [22], время и мощность микроволнового излучения. Независимо от исходной концентрации ДФК в реакционной смеси, из синтезированных материалов серий 1 и 2 (табл. 1) вымывалось не более 1% закрепленного модификатора. Более высокую степень удерживания ДФК показал материал 3, который высушивали в процессе синтеза 30 мин при более высокой мощности МВ-излучения (350 Вт); это привело к сужению пор ксерогеля и более прочному удерживанию индикатора в матрице сорбента.

Увеличение концентрации катализатора в два раза привело к повышению относительной насыпной плотности синтезированных материалов 2 и 3 (в отличие от материала 1), что связано с образованием более равномерной структуры ксерогеля (табл. 3). Этот вывод подтвердили результаты исследования структуры ксерогелей методом электронной микроскопии. Фотографии (рис. 6) демонстрируют значительное различие размеров и формы частиц на поверхности материала под номером 1.2, поэтому для дальнейших испытаний были выбраны материалы 2 и 3.

На рис. 3 приведен спектр поглощения дифенилкарбазона, иммобилизованного в ксерогеле. По сравнению с ППУ, спектр более широкий, с размытым максимумом ($\lambda_{\text{max}}=500-525$ нм), но перекрывается со спектром поглощения реагента, иммобилизованного на ППУ. Можно считать, что степень гидрофобности микроокружения молекул ДФК в ксерогеле подобна модифицированному ППУ. Ксерогели не меняли свой цвет, если их хранили в закрытой таре в темном и сухом месте.

Таблица 3. Значения относительной насыпной плотности синтезированных ксерогелей

Ксерогель	Относительная насыпная плотность, г/см
1.2	2.3
2.1	2.7
3.2	2.6

Ксерогели с закрепленным ДФК через 3-5 мин после контакта с водными растворами ряда металлов (Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)) изменяли свой цвет; в результате комплексобразования на поверхности сорбента смещался максимум полосы поглощения в спектре (табл. 1). Спектральные характеристики иммобилизованных комплексов исследованных металлов при их равных концентрациях оказались похожими, значения λ_{max} — близкими, поэтому раздельное определение металлов без продуманных приемов маскирования невозможно. Одна-

ко дифенилкарбазон, иммобилизованный в ксерогеле, можно использовать как твердофазный реагент для определения суммарного содержания тяжелых металлов, но это требует дополнительного исследования.

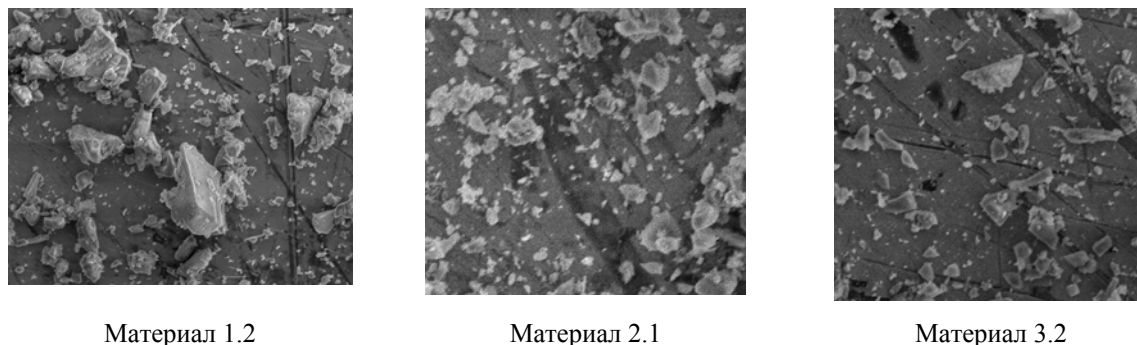


Рис. 6. Электронные микрофотографии ксерогелей с иммобилизованным ДФК (800-кратное увеличение)

Аналитические возможности применения твердофазного реагента, полученного иммобилизацией ДФК на ППУ

Положение максимума полос поглощения иммобилизованных на ППУ металлокомплексов (кроме ртути(II)) отличается незначительно (табл. 2), что позволяет отнести твердофазный реагент ДФК-ППУ к групповым неселективным реагентам. С целью изучения возможности определения суммарного содержания исследуемых металлов с помощью данного реагента выявили диапазоны определяемого содержания и оценили пределы определения металлов тремя методами — методами спектроскопии диффузного отражения (СДО), цветометрии и визуальной колориметрии (табл. 4). Для инструментальных методов оценку предела определения (c_{lim}) проводили по градуировочному графику (рис. 7) согласно рекомендациям IUPAC [25, 27]; в случае портативного фотометра для оценки c_{lim} использовали только начальный линейный участок зависимости яркости цветового канала от концентрации ионов металла в растворе. Предел визуального определения металлов оценивали статистическим методом по цветовой шкале [28]. Значение c_{lim} вычисляли как утроенное стандартное отклонение s_c , экспериментально найденное вблизи искомой концентрации.

Таблица 4. Диапазоны определяемого содержания и значения предела определения ионов металлов с использованием твердофазного реагента ДФК-ППУ

Me ²⁺	c _{lim} , мкмоль/л			Диапазон определяемого содержания, мкмоль/л			ПДК, мг/л [29]
	СДО	Цветометрия	Тест- метод	СДО	Цветометрия	Тест-метод	
Pb ²⁺	89	36	230	100–800	40–560	250–2000	0.01
Cd ²⁺	92	39	310			320–2400	0.001
Co ²⁺	8.4	3.9	10	10–100	5–100	12–120	0.1
Zn ²⁺	17	21	52	20–140	25–120	60–640	1.0
Ni ²⁺	9.2	20	9.5	10–160	25–130	10–100	0.02
Hg ²⁺	0.06	0.10	0.21	0.08–1.4	0.12–1.2	0.25–3.2	0.0005
Cu ²⁺	0.11	0.20	0.23	0.14–1.4	0.22–1.6	0.25–4.0	1.0

Из данных табл. 4 следует, что градуировочные зависимости для определения семи ионов металлов получены в трех различных концентрационных интервалах; практически одинаковые диапазоны определяемого содержания ртути(II) и меди(II) не перекрываются с диапазонами для других металлов ни в одном из методов определения (например, значения c_{lim} для ионов Cu²⁺ и Hg²⁺ в 1000 раз ниже пределов определения ионов Cd²⁺ и Pb²⁺). В связи с этим целесообразно разбить рассматриваемую группу металлов на подгруппы: 1) свинец(II) и кадмий(II), 2) кобальт(II), цинк(II) и никель(II), 3) ртуть(II) и медь(II). Для первых двух подгрупп следует готовить градуировочные растворы, содержащие равные молярные концентрации всех металлов, входящих в указанные подгруппы. Согласно [29, табл. 4], значения ПДК для Hg(II) и Cu(II)

в питьевых водах различаются в 6200 раз (в пересчете на молярную концентрацию), поэтому в исследуемой пробе следует определить вначале содержание меди, а затем пробу сконцентрировать в 100 раз, замаскировать медь тиомочевинной и определить содержание ртути. Данный вариант определения не будет уступать по селективности и пределу определения уже известным методикам с использованием твердофазных реагентов (табл. 5).

Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать твердофазный реагент, полученный иммобилизацией ДФК на пенополиуретане, прежде всего для быстрой оценки содержания меди(II) в водных средах, а также ртути(II) после концентрирования пробы.

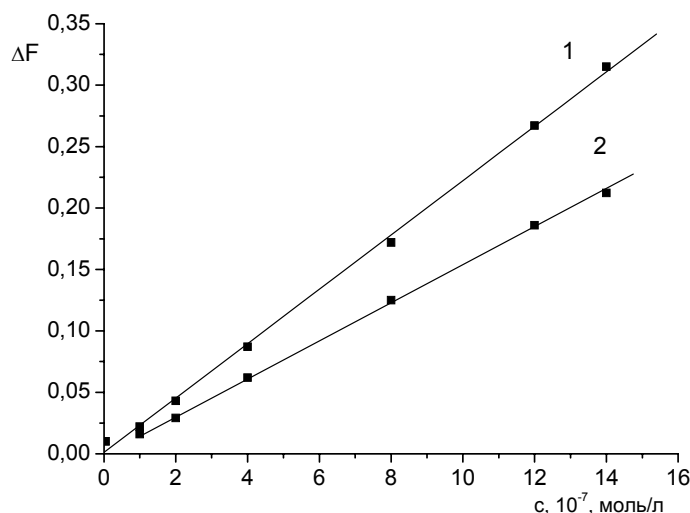


Рис. 7. Градуировочные зависимости для определения ртути(II) (1) и меди(II) (2) методом спектроскопии диффузного отражения с использованием твердофазного реагента ДФК-ППУ; pH 6, $\lambda_{\max}^{\text{Hg}^{2+}} = 578 \text{ нм}$,

$$\lambda_{\max}^{\text{Cu}^{2+}} = 548 \text{ нм}.$$

Таблица 5. Характеристики твердофазных реагентов для определения ртути(II) и меди(II)

Металл	Условия определения	Предел определения, моль/л	Мешающие ионы (кратный молярный избыток)	Источник
Hg(II)	ППУ, модифицированный ДФК, $c(\text{ДФК}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 6	$6 \cdot 10^{-8}$ (СДО) $2 \cdot 10^{-7}$ (тест-метод)	Ni^{2+} , Co^{2+} (120); Zn^{2+} (200); Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} (1000)	Наша работа
Hg(II)	Силикагель, модифицированный дитизоном, pH 4.5	$5 \cdot 10^{-7}$	Cu^{2+} , Fe^{3+} (6)	[30]
Hg(II)	О-фенилендиамин, H_2O_2 , тиомочевина, pH 4.5-5.5	$2 \cdot 10^{-7}$	Нет данных	[31]
Hg(II)	Дитизон, диск АВ-17, pH 4.8-5.2	$5 \cdot 10^{-8}$	Au^{3+} (4); Cd^{2+} , Co^{2+} (500); Pb^{2+} , Zn^{2+} (1000)	[32]
Hg(II)	Гетероциклические производные 3 гидроксихромонов	$\sim(1-3) \cdot 10^{-10}$	Ba^{2+}	[33]
Cu(II)	Восстановление молибдофосфорной кислоты тиомочевинной на бумаге, pH 0.6-1.1	$5 \cdot 10^{-7}$	Fe^{3+} , $\text{Sn}^{2+/4+}$ (1); Cd^{2+} , Co^{2+} (1000); Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} (100)	[34]
Cu(II)	Бумага, модифицированная гидрохиноном, H_2O_2 , 2,2'-дипиридиллом и динитриллом малоновой кислоты, pH 5.4-5.8	$5 \cdot 10^{-7}$ мкг	Нет данных	[35]

Литература

1. E. B. Sandell. Colorimetric determination of traces of metals / E. B. Sandell. – New York.: Interscience Publishers Inc, 3rd Edn, 1959. – 524 p.

2. Czech N. Asymmetrically substituted diphenylcarbazones as chelate formers / N. Czech, B. Friese, F. Umland // *Anal. Chim. Acta.* – 1980. – Vol. 121. – P. 275-279.
3. Derivative spectrophotometry for determination of zinc (II) and cadmium (II) using diphenylcarbazone in presence of Triton X-100 / V. Kaur, A. K. Malik, N. Verma, A. L. J. Rao // *Indian Journal of Chemistry.* – 2007. – Vol. 46A. – P. 1432-1436.
4. Yamada E. Extraction—spectrophotometric determination of cadmium with diphenylcarbazone in the presence of 1,10-phenanthroline / Etsu Yamada, Tooru Kuwamoto, Taitiro Fujinaga // *Anal. Chim. Acta.* – 1982. – Vol. 138. – P. 409-412.
5. Пилипенко А.Т. Исследование системы медь (II) – дифенилкарбазон спектроскопическими методами / А.Т. Пилипенко, Л.Л. Шевченко, В.В. Доманская // *Украинский химический журнал.* – 1983. – Т.49, №4. – С. 339-342.
6. Fouda M.F.R. Thermal and spectroscopic characterization of Mn(II), Fe(II) and Fe(III) diphenylcarbazone complexes / M.F.R. Fouda, R.S. Amin, M. Hassanein // *Thermochemica Acta.* – 1989. – Vol. 145. – P. 281-289.
7. Kinetic method for the determination of trace amounts of copper(II) in water matrices by its catalytic effect on the oxidation of 1,5-diphenylcarbazide / G.A. Crespo, F.J. Andrade, F.A. Iñón, M.B. Tudino // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 539. – P. 317-325.
8. Java S., Ramakrishna T.V. Spectrophotometric determination of osmium with 1,5-diphenylcarbazide / S. Java, T.V. Ramakrishna // *Talanta.* – 1982. – Vol. 29. – P. 619-622.
9. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. – Москва: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
10. Вода. Индикаторные системы / [Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.]. – Москва: ФГУП ВТИИ, 2002. – 266 с.
11. Tian S. Solid-phase extraction of the chromium (III)-diphenylcarbazone complex prior to ion-pair chromatography and application to geological samples / S. Tian, G. Schwedt // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1996. – Vol. 354. – P. 447-450.
12. Preparation of the diphenylcarbazone-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry / Jing Fan, Yuxia Qin, Cunling Ye [et.al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 150, Issue 2. – P. 343-350.
13. Simultaneous separation and determination of trace amounts of Cd(II) and Cu(II) in environmental samples using novel diphenylcarbazide modified nanoporous silica / A. Bagheria, M. Behbahania, M. Aminia [et. al.] // *Talanta.* – 2012. – Vol. 89. – P. 455-461.
14. Spectrophotometric determination of trace copper after preconcentration with 1,5-diphenylcarbazone on microcrystalline naphthalene / M.R. Shishehbore, N. Nasirizadeh, A.M. Haji Shabahani [et. al.] // *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy.* – 2005. – Vol. 50, № 3. – P. 130-134.
15. Dadfarnia S. Immobilized 1,5-diphenylcarbazone as a complexing agent for on-line trace enrichment and determination of copper by flow injection-atomic absorption spectroscopy / S. Dadfarnia, A. M. Salmanzadeh, A.M. Haji Shabahani // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – Vol. 17. – P. 1434-1438.
16. Запорожец О.А. Определение молибдена иммобилизованным на кремнеземе 1,5-дифенилкарбазоном / О.А. Запорожец, Т.Е. Кеда, Л.Е. Селецкая [и др.] // *Журнал аналитической химии.* – 2000. – Т. 55, №7. С. 708-713.
17. Solid phase reagents based on 1,5-diphenylcarbazone adsorbed on silica gel surface / О.А. Zaporozhets, Т.Е. Keda, L.Е. Tsyukalo, V.V. Sukhan // *Functional materials.* – 2001. – Vol. 8, № 2. – P. 382-385.
18. Дедкова В.П. Определение ванадия(V) и хрома(VI) из одной пробы на одном диске волокнистого ионообменника / В.П. Дедкова, О.П. Швоева, С.Б. Савин // *Журн. аналит. химии.* – 2009. – Т. 64, № 4. – С. 365-368.
19. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов / С.Г. Дмитриенко. – М.: МГУ, 2003. – 33 с.
20. Комплексные соединения в аналитической химии / [Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.]. – М.: МИР, 1975. – 499 с.
21. Лабораторний практикум з аналітичної хімії / [Бугаевский О.А., Дрозд А.В., Науменко В.А., Юрченко О.І.]. – Х.: ХНУ, 1999. – 139 с.
22. Органо-кремнеземные материалы с иммобилизованными ксиленоловым оранжевым и кальцеином: получение, физико-химические свойства, обнаружение ионов металлов /

- Ю.В.Холин, С.В. Корнеев, И.В. Христинко [и др]. // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – Т.3, №1. – С.64-74.
23. Effect of organic content and H₂O/TEOS molar ratio on the porosity and pore size distribution of hybrid naphthaleneaminepropylsilica xerogel / R.Daniel, D.R.Azolin, C.C.Moro [et al] // *J. Non-Crystalline Solids*. – 2004. - V.337. – P.201-206.
 24. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1973. – 720 с.
 25. О применении портативного фотометра для регистрации цвета сорбентов в химическом анализе / Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, Д.В. Снежко [и др.] // *Вестн. Харьк. нац. ун-та*. – 2010. – Химия. Вып. 19(42), №932. – С. 208–215.
 26. Application of Colorimetry as an Analytical Tool / N. Nikitina, E. Reshetnyak, V. Shevchenko, Y. Zhitnyakovskaya // *Studia UBB Chemia*. – Issue 56 (4). – 2011, P. 265-282.
 27. Lloyd A. Currie / Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities// *Pure & Appl. Chem*. 1995. – Vol.67, № 10. – P 1699-1723.
 28. Тест-метод определения суммы металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / В.М. Островская, Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина и др. // *Журн. аналит. химии*. – 2004. – Т. 59, № 10. – С. 1101-1108.
 29. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною : ДСанПіН 2.2.4-171-10. – [Чинний від 2010-07-01] / <http://zakon.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi>
 30. Zaporozhets O. Determination of Ag (I), Hg (II) and Pb (II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate / O. Zaporozhets, N. Petruniok, V. Sukhan // *Talanta*. – 1999. – Vol. 50. – P. 865-873.
 31. Тест-метод определения ртути на уровне ПДК с использованием пероксидазы, иммобилизованной на бумаге / Т.Н. Шеховцова, С.В. Чернецкая, Н.В. Белкова, И.Ф. Долманова // *Журн. аналит. химии*. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 538-542.
 32. Швова О.П. Определение ртути (II) с дитизином методом спектроскопии диффузного отражения на волокнистом анионообменнике / О.П. Швова, В.П. Дедкова, С.Б. Савин // *Журн. аналит. химии*. – 2003. – Т. 58, № 6. – С. 590-594.
 33. Svehkarev D. Mercury Ions Complexation with a series of heterocyclic derivatives of 3-hydroxychromone: spectral effects and prospects for ultrasensitive Hg²⁺ probing / D. Svehkarev, B. Dereka, A. Doroshenko // *J. Phys. Chem. A*. – 2011. Vol. 115. – P. 4223–4230.
 34. Каталитическое тест-определение меди на твердом носителе / Т.Б. Починок, Т.В. Сынова, Т.Н. Шеховцова, З.А. Темердашев // *Журн. аналит. химии*. – 2007. – Т. 62, № 2. – С. 204-207.
 35. Определение меди по ее каталитическому действию в реакции окисления гидрохинона пероксидом водовода, проводимой на носителях / Ю.Ю. Петрова, М.К. Беклемешев, Н.А. Бажанова // *Журн. аналит. химии*. – 2000. – Т. 55, № 3. – С. 318-325.

References

1. E. B. Sandell. Colorimetric determination of traces of metals / E. B. Sandell. – New York.: Interscience Publishers Inc, 3rd Edn, 1959. – 524 p.
2. Czech N. Asymmetrically substituted diphenylcarbazones as chelate formers / N. Czech, B. Friese, F. Umland // *Anal. Chim. Acta*. – 1980. – Vol. 121. – P. 275-279.
3. Derivative spectrophotometry for determination of zink (II) and cadmium (II) using diphenylcarbazone in presence of Triton X-100 / V. Kaur, A. K. Malik, N. Verma, A. L. J. Rao // *Indian Journal of Chemistry*. – 2007. – Vol. 46A. – P. 1432-1436.
4. Yamada E. Extraction—spectrophotometric determination of cadmium with diphenylcarbazone in the presence of 1,10-phenanthroline / Etsu Yamada, Tooru Kuwamoto, Taitiro Fujinaga // *Anal. Chim. Acta*. – 1982. – Vol. 138. – P. 409-412.
5. Pilipenko A.T. Issledovanie sistemy' med' (II) - difenilkarbazon spektroskopicheskimi metodami / A.T. Pilipenko, L.L. Shevchenko, V.V. Domanskaya // *Ukrainskiy himicheskiy jurnal*. – 1983. - Т.49, №4. - S. 339-342. [in Russian]
6. Fouda M.F.R. Thermal and spectroscopic characterization of Mn(II), Fe(II) and Fe(III) diphenylcarbazone complexes / M.F.R. Fouda, R.S. Amin, M. Hassanein // *Thermochimica Acta*. – 1989. – Vol. 145. – P. 281-289.

7. Kinetic method for the determination of trace amounts of copper(II) in water matrices by its catalytic effect on the oxidation of 1,5-diphenylcarbazine / G.A. Crespo, F.J. Andrade, F.A. Iñón, M.B. Tudino // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 539. – P. 317-325.
8. Java S., Ramakrishna T.V. Spectrophotometric determination of osmium with 1,5-diphenylcarbazine / S. Java, T.V. Ramakrishna // *Talanta.* – 1982. – Vol. 29. – P. 619-622.
9. Zolotov YU.A. Himicheskie test-metody' analiza / Zolotov YU.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. - Moskva: Editorial URSS, 2002. - 304 s. [in Russian]
10. Voda. Indikatory'e sistemy' / [Ostrovskaya V.M., Zaporozec O.A., Budnikov G.K., Chernavskaya N.M.]. - Moskva: FGUP VTII, 2002. - 266 s. [in Russian]
11. Tian S. Solid-phase extraction of the chromium (III)-diphenylcarbazine complex prior to ion-pair chromatography and application to geological samples / S. Tian, G. Schwedt // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1996. – Vol. 354. – P. 447-450.
12. Preparation of the diphenylcarbazine-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry / Jing Fan, Yuxia Qin, Cunling Ye [et.al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 150, Issue 2. – P. 343-350.
13. Simultaneous separation and determination of trace amounts of Cd(II) and Cu(II) in environmental samples using novel diphenylcarbazine modified nanoporous silica / A. Bagheria, M. Behbahania, M. Aminia [et. al.] // *Talanta.* – 2012. – Vol. 89. – P. 455-461.
14. Spectrophotometric determination of trace copper after preconcentration with 1,5-diphenylcarbazine on microcrystalline naphthalene / M.R. Shishehbore, N. Nasirizadeh, A.M. Haji Shabahani [et. al.] // *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy.* – 2005. – Vol. 50, № 3. – P. 130-134.
15. Dadfarnia S. Immobilized 1,5-diphenylcarbazine as a complexing agent for on-line trace enrichment and determination of copper by flow injection-atomic absorption spectroscopy / S. Dadfarnia, A. M. Salmanzadeh, A.M. Haji Shabahani // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – Vol. 17. – P. 1434-1438.
16. Zaporozhets O.A. Opredelenie molibdena immobilizovanny'm na kremnezeme 1,5-difenilkarbazonom / O.A. Zaporozhets, T.E. Keda, L.E. Seleckaya [i dr.] // *Jurnal analiticheskoy himii.* - 2000. - T. 55, №7. S. 708-713. [in Russian]
17. Solid phase reagents based on 1,5-diphenylcarbazine adsorbed on silica gel surface / O.A. Zaporozhets, T.E. Keda, L.E. Tsyukalo, V.V. Sukhan // *Functional materials.* – 2001. – Vol. 8, № 2. – P. 382-385.
18. Dedkova V.P. Opredelenie vanadiya(V) i hroma(VI) iz odnoy probe' na odnom diske voloknistogo ionoobmennika / V.P. Dedkova, O.P. Shvoeva, S.B. Savin // *Jurn. analit. himii.* - 2009. - T. 64, № 4. - S. 365-368.
19. Dmitrienko S.G. Sorbcionno-fotometricheskie i test-metody' analiza s primeneniem penopolimuretanov / S.G. Dmitrienko. - M.: MGU, 2003. - 33 s. [in Russian]
20. Theorie und Praktische Anwendung von Komplexbildnern / [F. Umland, A. Yanssen, D. Thierig, G. Wunsch]. – Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft, 1971.
21. Laboratorniy praktikum z analitichnoi` himii` / [Bugayevskiy O.A., Drozd A.V., Naumenko V.A., Yurchenko O.I.]. - H.: HNU, 1999. - 139 s. [in Ukrainian]
22. Organo-kremnezemny'e materialy' s immobilizovanny'mi ksilenolovy'm oranjevy'm i kal'ceinom: poluchenie, fiziko-himicheskie svoystva, obnaruzhenie ionov metal lov / Yu.V.Kholin, S.V. Korneev, I.V. Khristenko [i dr.]. // *Metody' i ob'ekty' himicheskogo analiza.* - 2008. - T.3, №1. - S.64-74. [in Russian]
23. Effect of organic content and H₂O/TEOS molar ratio on the porosity and pore size distribution of hybrid naphthaleneaminepropylsilica xerogel / R.Daniel, D.R.Azolin, C.C.Moro [et al] // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2004. - V.337. – P.201-206.
24. Voskresenskiy P.I. Tehnika laboratorny'h rabot. - M.: Himiya, 1973. - 720 s. [in Russian]
25. O primeneni portativnogo fotometra dlya registracii cveta sorbentov v himicheskom analize / E.A. Reshetnyak, N.A. Nikitina, D.V. Snejko [i dr.] // *Vestn. Har'k. nac. un-ta.* -2010. - Himiya. Vy'p. 19(42), №932. - S. 208-215. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2010_2/25.pdf] [in Russian]

26. Application of Colorimetry as an Analytical Tool / N. Nikitina, E. Reshetnyak, V. Shevchenko, Y. Zhitnyakovskaya // *Studia UBB Chemia*. – Issue 56 (4). – 2011, P. 265-282.
27. Lloyd A. Currie / Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities// *Pure & Appl. Chem*. 1995. – Vol.67, № 10. – P 1699-1723.
28. Test-metod opredeleniya summy' metallov indikatornoy bumagoy i ego metrologicheskie harakteristiki / V.M. Ostrovskaya, E.A. Reshetnyak, N.A. Nikitina i dr. // *Jurn. analit. himii*. - 2004. - T. 59, № 10. - S. 1101-1108. [in Russian]
29. Gi'gi'e"ni'chni' vimogi do vodi pitnoi', priznachenoi` dlya spojivannya lyudinoyu : DSanPi'N 2.2.4-171-10. - [CHinniy vi'd 2010-07-01] / <http://zakon.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi> [in Ukrainian]
30. Zaporozhets O. Determination of Ag (I), Hg (II) and Pb (II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate / O. Zaporozhets, N. Petruiok, V. Sukhan // *Talanta*. – 1999. – Vol. 50. – P. 865-873.
31. Test-metod opredeleniya rtuti na urovne PDK s ispol'zovaniem peroksidazy', immobilizovanoj na bumage / T.N. Shehovcova, S.V. Cherneckaya, N.V. Belkova, I.F. Dolmanova // *Jurn. analit. himii*. - 1995. - T. 50, № 5. - S. 538-542. [in Russian]
32. Shvoeva O.P. Opredelenie rtuti (II) s ditizonom metodom spektroskopii diffuznogo otrajeniya na voloknistom anionoobmennike / O.P. Shvoeva, V.P. Dedkova, S.B. Savin // *Jurn. analit. himii*. - 2003. - T. 58, № 6. - S. 590-594. [in Russian]
33. Svechkarev D. Mercury Ions Complexation with a series of heterocyclic derivatives of 3-hydroxychromone: spectral effects and prospects for ultrasensitive Hg²⁺ probing / D. Svechkarev, B. Dereka, A. Doroshenko // *J. Phys. Chem. A*. – 2011. Vol. 115. – P. 4223–4230.
34. Kataliticheskoe test-opredelenie medi na tverdom nositele / T.B. Pochinok, T.V. Sy'nkova, T.N. Shehovtsova, Z.A. Temerdashev // *Jurn. analit. himii*. - 2007. - T. 62, № 2. - S. 204-207. [in Russian]
35. Opredelenie medi po ee kataliticheskomu deystviyu v reakcii okisleniya gidrohinona peroksidom vodovoda, provodimoy na nositelyah / Yu.Yu. Petrova, M.K. Beklemeshev, N.A. Bajanova // *Jurn. analit. himii*. - 2000. - T. 55, № 3. - S. 318-325. [in Russian]

Поступила в редакцию 15 июня 2012 г.

Н. О. Нікітіна, О. О. Решетняк, І. В. Христенко, Ю. В. Холін, Я. А. Бондаренко, В. М. Шевченко, В. В. Хулап. Твердофазні аналітичні реагенти на основі дифенілкарбазону.

Вивчено можливість застосування твердофазних аналітичних реагентів на основі іммобілізованого на пінополіуретані та в ксерогелі 1,5-дифенілкарбазону для комбінованих спектроскопічних та візуально-тестових методів визначення Pb(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Hg(II), Cu(II). Оптимізовано умови синтезу модифікованого ксерогеля, що відрізняється рівномірною структурою та високим ступенем утримування реагенту, твердофазний реагент можна використовувати для визначення сумарного вмісту важких металів у водах. Встановлено, що при іммобілізації металокомплексів на пінополіуретані підвищується їхня стійкість у порівнянні з водними розчинами. Оцінено метрологічні характеристики визначення вивчених металів методами спектроскопії дифузного відбиття, колірметрії та візуального тестування. Концентраційні діапазони визначення металів, що значною мірою відрізняються, з використанням твердофазного реагенту ДФК-ППУ дозволяють рекомендувати реагент для швидкого оцінювання вмісту міді(II) в питних водах, а також ртуті(II) після концентрування зразка.

Ключові слова: 1,5-дифенілкарбазон, пінополіуретан, ксерогель, іони металів.

N. A. Nikitina, E. A. Reshetnyak, I. V. Khristenko, Yu. V. Kholin, Ya. A. Bondarenko, V. N. Schevchenko, V. V. Khulap. Solid-phase analytical reagents based on 1,5-diphenylcarbazon.

The possibility of use of the solid-phase analytical reagents based on 1,5- diphenylcarbazon immobilized on polyurethane foam and xerogel for the combined spectroscopic and visual-test determination of Pb(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Hg(II), Cu(II) has been studied. The conditions of modified xerogel synthesis were optimized. The material obtained is characterized by the uniform structure and high degree of retention of reagents. The

solid-phase reagent can be used for the determination of the total content of heavy metals in water. The immobilization of metal complexes on polyurethane foam increases their stability compared to aqueous solutions. The metrological characteristics of the determination of studied metals were evaluated by the diffuse reflectance spectroscopy, colorimetry, and visual colorimetry. Significantly different concentration ranges of metals determined with the use of the solid-phase reagent DFK-PUF allow to recommend it for the rapid evaluation of the copper(II) content in drinking water, as well as mercury(II) after sample concentration.

Key words: 1,5-diphenylcarbazon, polyurethane foam, xerogel, metal ions.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 543.33 + 004.032.26

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ДАННЫХ НА ОСНОВЕ ОБЪЕДИНЕНИЯ НЕЙРОННОЙ СЕТИ КОХОНЕНА И ВЕРОЯТНОСТНОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ

Я. Н. Пушкарева, Н. П. Титова, О. И. Юрченко, Ю. В. Холин

В статье описана и апробирована процедура классификации объектов по данным об их химико-аналитических характеристиках на основе объединения сети Кохонена и вероятностной сети. В отличие от существующих алгоритмов, предложенная процедура не требует привлекать априорную информацию ни о числе классов, ни о составе обучающей выборки. Процедура испытана при классификации образцов речных и родниковых вод г. Харькова по данным о содержании в них ионов металлов.

Ключевые слова: качественный химический анализ, классификация, сеть Кохонена, вероятностная сеть.

Введение

Современный качественный химический анализ трактуется как процедура классификации (в частности, идентификации и дискриминации) объектов по их химическим, физико-химическим и другим характеристикам [1–3]. Алгоритмы классификации составляют важный раздел хеометрии и используются для извлечения важной химической информации из многомерных массивов экспериментальных данных, характеризующих свойства и особенности веществ, материалов, продуктов питания, лекарственных препаратов и других объектов [4, 5].

Алгоритмы классификации делятся на две группы: классификация “с обучением” (дискриминантный анализ, формальное независимое моделирование аналогий классов) и “без обучения” (кластерный анализ, метод *k*-средних). Алгоритмы классификации “с обучением” применяют обучающий набор образцов с известной классовой принадлежностью (обучающую выборку) для выработки классификационных правил. Алгоритмы классификации “без обучения” не используют обучающую выборку, но требуют *a priori* задавать число классов [6]. Таким образом, для реализации классификационных алгоритмов как “с обучением”, так и “без обучения” необходимой информацией является число классов.

Химики-аналитики часто получают массивы экспериментальных данных, для которых число однородных групп неизвестно, а критерии отнесения образцов к тем или иным классам нечеткие или противоречивые. В этом случае обработку данных осуществляют, комбинируя различные хеометрические методы [7–9], что является трудоемким и длительным процессом.

Настоящая статья посвящена определению числа классов и нахождению устойчивой классификации с помощью процедуры на основе объединения сети Кохонена без обучения и вероятностной сети с обучением. Нейронные сети зарекомендовали себя мощным и робастным классификационным инструментом [10–12]; сведения о них, в частности, о сети Кохонена и вероятностной сети, можно найти в работах [13–16]. Предложенную процедуру верифицировали на массиве экспериментальных данных о содержании ионов 8 металлов в образцах вод из различных источников и рек г. Харькова, отобранных в разные сезоны в течение 2008–2010 годов.

Алгоритм процедуры классификации

Алгоритм классификации без априорной информации о числе классов и без наличия обучающей выборки на основе объединения нейронной сети Кохонена и вероятностной сети состоит из следующих этапов:

1) классификация данных с помощью сети Кохонена при различных значениях числа нейронов (соответственно, и числа классов);

Таблица 1. Результаты классификации образцов речных вод

Река, год отбора и анализа пробы	Концентрации ионов металлов, мг/л								Класс
	Zn	Cu	Mn	Fe	Cd	Pb	Co	Ni	
Немышля, 2008 г.	0.0150	0.0055	0.0230	0.1000	0.0021	0.0350	0.0084	0.0200	1
	0.0130	0.0045	0.0410	0.1200	0.0015	0.0440	0.0088	0.0180	1
	0.0080	0.0073	0.0170	0.0280	0.0024	0.0350	0.0094	0.0140	1
	0.0120	0.0073	0.0130	0.0380	0.0022	0.0470	0.0063	0.0130	1
	0.0120	0.0078	0.4330	0.0190	0.0022	0.0460	0.0140	0.0200	2
Харьков, 2009 г.	0.0050	0.0034	0.0020	0.0220	0.0017	0.0410	0.0105	0.0160	3
	0.1040	0.0103	0.0070	0.0190	0.0019	0.0410	0.0112	0.0120	3
	0.0150	0.0043	0.0030	0.0170	0.0017	0.0340	0.0090	0.0080	3
	0.0070	0.0052	0.0030	0.0160	0.0039	0.0310	0.0085	0.0100	3
	0.0100	0.0052	0.0030	0.0170	0.0030	0.0230	0.0097	0.0070	3
Лопань, 2009 г.	0.0470	0.0043	0.0050	0.0110	0.0032	0.0310	0.0070	0.0120	3
	0.1090	0.0069	0.0030	0.0170	0.0052	0.0430	0.0068	0.0140	3
	0.0650	0.0069	0.1330	0.0220	0.0060	0.0380	0.0078	0.0130	3
	0.0100	0.0078	0.0060	0.0170	0.0030	0.0280	0.0075	0.0190	3
	0.0110	0.0087	0.0400	0.0230	0.0023	0.0380	0.0107	0.0160	3
Уды, 2010 г.	0.0120	0.0056	0.2790	0.0690	н/о*	н/о	0.0125	0.0110	4
	0.0170	0.0056	0.0030	0.1460	н/о	н/о	н/о	0.0040	4
	0.0050	0.0032	н/о	0.0110	н/о	н/о	0.0071	0.0040	4
	0.0300	0.0286	0.0150	0.0970	0.0090	0.2000	0.0554	0.0300	2
	0.0090	0.0063	0.0230	0.0460	н/о	0.0380	0.0089	0.0390	2
	0.0080	0.0110	0.0130	0.0430	0.0021	0.0100	0.0047	0.0070	4
	0.0110	0.0080	0.0280	0.0460	0.0015	0.0250	0.0078	0.0090	4

* Здесь и в табл. 2 – не обнаружено

Таблица 2. Результаты классификации образцов родниковых вод

Источник, год отбора и анализа пробы	Концентрации ионов металлов, мг/л								Класс
	Zn	Cu	Mn	Fe	Cd	Pb	Co	Ni	
Саржин Яр "Харьковская-1", 2010 г.	0.0090	0.0100	0.0300	0.0480	0.0024	0.0250	0.0084	0.0080	1
	0.0130	0.0080	0.0240	0.0720	0.0024	0.0280	0.0063	0.0090	1
	0.0120	0.0080	0.0260	0.0500	0.0018	0.0250	0.0078	0.0090	1
	0.0120	0.0050	0.0200	0.1020	0.0019	0.0230	0.0084	0.0110	1
"Харьковская -2", 2010 г.	0.0070	0.0050	0.0180	0.0570	0.0012	0.0230	0.0069	0.0120	1
	0.0050	0.0040	0.0130	0.0590	0.0016	0.0190	0.0069	0.0110	1
	0.0070	0.0040	0.0080	0.0330	0.0018	0.0160	0.0103	0.0120	1
	0.0080	0.0050	0.0190	0.0570	0.0021	0.0230	0.0063	0.0120	1
	0.0190	0.0180	0.0080	0.0640	0.0029	0.0350	0.0078	0.0200	1
	0.0080	0.0750	0.0610	0.0760	0.0024	0.0290	0.0056	0.0200	1
	0.0080	0.0230	0.0700	0.1200	0.0022	0.0280	0.0063	0.0200	1
Пантелеймоновская церковь, 2010 г.	0.0080	0.0190	0.0220	0.0550	0.0019	0.0350	0.0094	0.0200	1
	0.0100	0.0930	0.0180	0.0370	0.0025	0.0250	0.0078	0.0200	1
	0.0050	0.0070	0.0410	0.0280	0.0019	н/о	0.0078	0.0090	2
	0.0060	0.0080	0.0210	0.0280	0.0026	н/о	0.0063	0.0100	2
Завод пищевых кислот, 2010 г.	0.0100	0.0400	0.0140	0.0260	0.0012	0.0160	0.0078	0.0100	3
	0.0140	0.0150	0.0240	0.0780	0.0026	0.0160	0.0078	0.0140	3
	0.0230	0.0220	0.0130	0.0430	0.0024	0.0130	0.0100	0.0140	3
ул. Уборевича, 2009 г.	0.0230	0.0050	0.0110	0.0080	0.0083	0.0110	0.0133	0.0120	4
	0.0140	0.0040	0.0020	0.0150	0.0053	0.0150	0.0125	0.0140	4
	0.0180	0.0050	0.0030	0.0150	0.0049	0.0270	0.0063	0.0140	4
	0.0140	0.0020	0.0040	0.0100	0.0052	0.0170	н/о	0.0110	2
Парк "Юность", 2009 г.	0.0340	0.0040	0.0150	0.0520	0.0123	0.0210	0.0125	0.0380	4
	0.0150	0.0030	0.0030	0.0290	0.0086	0.0070	0.0125	0.0060	4

2) определение групп образцов, которые независимо от числа задаваемых нейронов отнесены сетью Кохонена к одному и тому же классу; использование этих образцов в качестве первой обучающей выборки для обучения вероятностной сети;

3) случайное формирование небольших выборок из образцов, не вошедших в первую обучающую выборку, и последовательное их предъявление на вход вероятностной сети в качестве тестовых выборок;

4) включение образцов каждой тестовой выборки в обучающую выборку после их классификации вероятностной сетью (обучающая выборка увеличивается, что обеспечивает адекватную классификацию последующих тестовых выборок);

5) проведение кросс-валидации ("leave-one-out" cross validation [17]) для проверки и уточнения полученной классификации.

Расчеты выполняли в пакете MATLAB 6.5.

Результаты и обсуждение

Анализируемый массив данных включает 22 образца речных вод и 24 образца родниковых вод, отобранных в г. Харькове. В образцах были измерены концентрации ионов меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, железа, кобальта и никеля [18] (табл. 1, 2). Относительное стандартное отклонение определяемых концентраций не превышало 0.03.

Поскольку концентрации ионов металлов в образцах вод варьировались в диапазоне от тысячных до десятых мг/л, перед применением процедуры классификации провели автомасштабное преобразование исходных данных [19]:

$$x_i^{norm} = \frac{x_i - \bar{x}}{std(x)}, i = 1, 2, \dots, N,$$

где x^{norm} – преобразованная безразмерная концентрация данного элемента в i -м образце вод (величины x^{norm} имеют нулевое среднее и единичную дисперсию), x_i – концентрация данного элемента в i -м образце, \bar{x} – среднее значение концентрации данного элемента в образцах, $std(x)$ – стандартное отклонение концентрации данного элемента в образцах, N – число образцов вод.

Классификацию массивов данных провели согласно процедуре, описанной выше.

На первом этапе варьировали число нейронов от 3 до 7. В результате применения сети Кохонена для образцов речных вод выявили 4 группы (10 образцов), которые независимо от числа нейронов отнесены к одному и тому же классу, для образцов родниковых вод – 5 групп (14 образцов). Из оставшихся образцов сформировали 3 тестовые выборки для образцов речных вод и 2 тестовые выборки для образцов родниковых вод. Окончательная классификация образцов вод в результате выполнения этапов 3–5 представлена в табл. 1, 2. Следует отметить, что две группы образцов родниковых вод были объединены, т.к. одна из них включала только два образца, что не позволило подтвердить их выделение в отдельный класс.

Полученная классификация образцов речных и родниковых вод соответствует их происхождению. Образцы, отобранные из различных рек или источников, не перемешаны между собой; наблюдается только объединение некоторых образцов, отобранных из различных рек и источников (реки Харьков и Лопань, источники "Харьковская-1", "Харьковская-2" и в районе Пантелеймоновской церкви) в силу близости их характеристик.

В случае образцов речных вод класс № 2 включает наиболее загрязненные образцы, характеризующиеся наибольшими содержаниями марганца, свинца, кобальта, никеля, существенно превышающими содержание этих металлов в других образцах.

Для родниковых вод класс № 2 включает наименее загрязненные образцы вод (анализ родниковых вод был направлен на обнаружение источника, вода из которого наиболее пригодна для употребления) с наименьшими концентрациями цинка, меди, свинца и кобальта.

Заключение

Показана эффективность процедуры классификации на основе объединения сети Кохонена и вероятностной сети для определения однородных групп образцов на примере обработки массива

вов многомерных результатов химического анализа. Алгоритм можно рекомендовать для эксплораторного анализа (предварительной обработки) химико-аналитических данных и для решения задач дискриминации и идентификации в качественном химическом анализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных, прикладных и поисковых научно-исследовательских работ ХНУ имени В. Н. Каразина (номер государственной регистрации 0112U003024).

Литература

1. Vlasov Yu., Legin A., Rudnitskaya A., Di Natale C., D'Amico A. Nonspecific sensor arrays ("electronic tongue") for chemical analysis of liquids // *Pure Appl. Chem.* 2005. 77(11). P. 1965.
2. Hardcastle W. A. *Qualitative analysis: a guide to best practice.* Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998, 24 p. ISBN 0-85404-462-0.
3. Milman B. L. Identification of chemical compounds // *Trends Anal. Chem.* 2005. 24(6). P. 493.
4. Родионова О. Е., Померанцев А. Л. Хемометрика в аналитической химии, 2006, 61 с. http://www.chemometrics.ru/materials/articles/chemometrics_review.pdf
5. Adams M. J. *Chemometrics in analytical spectroscopy* (2nd ed.). Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004, 238 p. ISBN 0-85404-555-4.
6. Mutihac L., Mutihac R. Mining in chemometrics // *Anal. Chim. Acta.* 2008. 612. P. 1.
7. de Juan A., Fonrodona G., Casassas E. Solvent classification based on solvatochromic parameters: a comparison with the Snyder approach // *Trends Anal. Chem.* – 1997. 16(1). P. 52.
8. Simeonov V., Simeonova P., Tsakovskii S., Lovchinov V. Lake water monitoring data assessment by multivariate statistics // *J. Water Resource Protect.* 2010. 2. P. 353.
9. Skorek R., Jablonska M., Polowniak M., Kita A., Janoska P., Buhl F. Application of ICP-MS and various computational methods for drinking water quality assessment from the Silesian District (Southern Poland) // *Centr. Eur. J. Chem.* 2010. 10(1). P. 71.
10. Balabin R. M., Safieva R. Z., Lomakina E. I. Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: comparison of multivariate techniques // *Anal. Chim. Acta.* 2010. 671. P. 27.
11. Galao O. F., Borsato D., Pinto J. P., Visentainer J. V., Carrao-Panizzi M. C. Artificial neural networks in the classification and identification of soybean cultivars by planting region // *J. Braz. Chem. Soc.* 2011. 22(1). P. 142.
12. Pushkarova Ya., Kholin Yu. The classification of solvents based on solvatochromic characteristics: the choice of optimal parameters for artificial neural networks // *Centr. Eur. J. Chem.* 2012. 10(4). P. 1318.
13. Краснянчин Я. Н., Пантелеймонов А. В., Холин Ю. В. Надежность идентификации аналитов с помощью искусственных нейронных сетей // *Вісник Харківського національного ун-ту.* 2010. № 895. Хімія. Вип. 18(41). С. 39.
14. Краснянчин Я. Н., Пантелеймонов А. В., Холин Ю. В. Некоторые аспекты параметризации искусственных нейронных сетей в задачах качественного химического анализа // *Вісник Харківського національного ун-ту.* 2010. № 932. Хімія. Вип. 19(42). С. 170.
15. Круглов В. В., Борисов В. В. Искусственные нейронные сети. Теория и практика. М.: Горячая линия-Телеком, 2002, 382 с. ISBN 5-93517-031-0.
16. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации / Пер. с польского. М.: Финансы и статистика, 2002, 344 с. ISBN 5-279-02567-4.
17. Dong M., Wang N. Adaptive network-based fuzzy inference system with leave-one-out cross-validation approach for prediction of surface roughness // *Appl. Math. Model.* 2011. 35(3). P. 1024.
18. Пушкарева Я. Н., Следзевская А. Б., Пантелеймонов А. В., Титова Н. П., Юрченко О. И., Иванов В. В., Холин Ю. В. Идентификация образцов воды источников и рек г. Харьков: сравнение методов многомерного анализа данных // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2012. 53(6). С. 405.
19. Шараф М. А., Иллман Д. Л., Ковальски Б. Р. Хемометрика / Пер. с англ. Ленинград: Химия, 1989, 272 с. ISBN 5-7245-0361-1.

References

1. Vlasov Yu., Legin A., Rudnitskaya A., Di Natale C., D'Amico A. Nonspecific sensor arrays ("electronic tongue") for chemical analysis of liquids // Pure Appl. Chem. 2005. 77(11). P. 1965.
2. Hardcastle W. A. Qualitative analysis: a guide to best practice. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998, 24 p. ISBN 0-85404-462-0.
3. Milman B. L. Identification of chemical compounds // Trends Anal. Chem. 2005. 24(6). P. 493.
4. Rodionova O. Ye., Pomerantsev A. L. Hemometrika v analiticheskoy himii, 2006, 61 p. http://www.chemometrics.ru/materials/articles/chemometrics_review.pdf [in Russian]
5. Adams M. J. Chemometrics in analytical spectroscopy (2nd ed.). Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004, 238 p. ISBN 0-85404-555-4.
6. Mutihac L., Mutihac R. Mining in chemometrics // Anal. Chim. Acta. 2008. 612. P. 1.
7. de Juan A., Fonrodona G., Casassas E. Solvent classification based on solvatochromic parameters: a comparison with the Snyder approach // Trends Anal. Chem. – 1997. 16(1). P. 52.
8. Simeonov V., Simeonova P., Tsakovskii S., Lovchinov V. Lake water monitoring data assessment by multivariate statistics // J. Water Resource Protect. 2010. 2. P. 353.
9. Skorek R., Jablonska M., Polowniak M., Kita A., Janoska P., Buhl F. Application of ICP-MS and various computational methods for drinking water quality assessment from the Silesian District (Southern Poland) // Centr. Eur. J. Chem. 2010. 10(1). P. 71.
10. Balabin R. M., Safieva R. Z., Lomakina E. I. Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: comparison of multivariate techniques // Anal. Chim. Acta. 2010. 671. P. 27.
11. Galao O. F., Borsato D., Pinto J. P., Visentainer J. V., Carrao-Panizzi M. C. Artificial neural networks in the classification and identification of soybean cultivars by planting region // J. Braz. Chem. Soc. 2011. 22(1). P. 142.
12. Pushkarova Ya., Kholin Yu. The classification of solvents based on solvatochromic characteristics: the choice of optimal parameters for artificial neural networks // Centr. Eur. J. Chem. 2012. 10(4). P. 1318.
13. Krasnianshyn Ya. N., Panteleimonov A. V., Kholin Yu. V. // Visn. Hark. nac. univ., 2010, № 895, Ser. Him., issue. 18(41), P. 39. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2010/05.pdf>] [in Russian].
14. Krasnianshyn Ya. N., Panteleimonov A. V., Kholin Yu. V. // Visn. Hark. nac. univ., 2010, № 932, Ser. Him., issue. 19(42), P. 170. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2010_2/21.pdf] [in Russian].
15. Kruglov V. V., Borisov V. V. Iskusstvenny'e neyronny'e seti. Teoriya i praktika. M.: Goryachaya liniya-Telekom, 2002, 382 p. ISBN 5-93517-031-0. [in Russian]
16. Osowski S. Sieci neuronowe do przetwarzania informacji. Warszawa: Oficyna wydawnicza politechniki Warszawskiej, 2000. ISBN 83-7207-187-X.
17. Dong M., Wang N. Adaptive network-based fuzzy inference system with leave-one-out cross-validation approach for prediction of surface roughness // Appl. Math. Model. 2011. 35(3). P. 1024.
18. Pushkarova Ya. N., Sledzevska A. B., Panteleimonov A. V., Titova N. P., Yurchenko O. I., Ivanov V. V., Kholin Yu. V. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2012. 67(6). P. 287.
19. Sharaf M. A., Illman D. L., Kowalski B. R. Chemometrics. New York, Chichester, Brasbane, Totonto, Singapore: John Wiley & Sons, 1986, 332 p. ISBN 0471831069.

Поступила в редакцию 17 июня 2012 г.

Я. М. Пушкарьова, Н. П. Тітова, О. І. Юрченко, Ю. В. Холін. Класифікація хіміко-аналітичних даних на основі поєднання нейронної мережі Кохонена та імовірнісної нейронної мережі.

В статті описано й апробовано процедуру класифікації об'єктів за даними про їх хіміко-аналітичні характеристики на основі об'єднання мережі Кохонена та ймовірнісної мережі. На відміну від існуючих алгоритмів, запропонована процедура не вимагає залучати апріорну інформацію ані про число класів, ані про склад навчальної вибірки. Процедуру випробувано при класифікації зразків річкових і джерельних вод м. Харкова за даними про вміст у них іонів металів.

Ключові слова: якісний хімічний аналіз, класифікація, мережа Кохонена, ймовірнісна мережа.

Ya. N. Pushkarova, N. P. Titova, O. I. Yurchenko, Yu. V. Kholin. Classification of chemical analytical data with the use of a combination of the Kohonen and the probabilistic neural networks.

The paper presents a novel procedure capable to classify objects proceeding from their chemical characteristics. The approach is based on a combination of the Kohonen and the probabilistic neural networks. In contrast to existing analogs, the procedure does not require any a priori information about the number of classes and the patterns in the training set. To verify the procedure, the problem of the classification of water samples from different Kharkiv springs and rivers has been considered. The initial experimental data set consisted of concentrations of metal ions in water samples.

Key words: qualitative chemical analysis, classification, Kohonen neural network, probabilistic neural network.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 543.422.3:544.351.3

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОМПЛЕКСОВ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ РАЗНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH

А. В. Дрозд, Н. А. Леонова

Исследовано образование нейтральных хелатов Fe (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водной среде при pH=1,5-6 экстракционно-спектрофотометрическим методом. С использованием программы Clnp рассчитаны константы растворимости комплексов Fe(PAN)₂ и Ni(PAN)₂, CuPANCl, Co(PAN)₂Cl и константы образования комплексных ионов CuPAN⁺ и Co(PAN)₂⁺.

Ключевые слова: произведение растворимости, растворимость, комплекс, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол.

Измерение растворимости труднорастворимых веществ в зависимости от pH в водных растворах – один из классических методов изучения равновесий в растворе. Такие исследования позволяют оценить произведение растворимости веществ, и в результате обуславливает возможность решения обратной задачи. По величине произведения растворимости комплекса определяют концентрацию комплексообразователя или лиганда в растворе. Знание состава комплекса и величины произведения растворимости позволяют выбрать условия экстракционно-спектрофотометрического определения металлов.

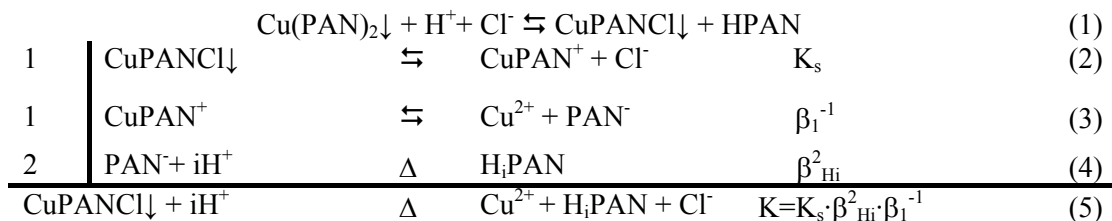
Зависимости растворимости от pH можно использовать для оценки произведения растворимости нейтральных хелатов только в тех случаях, когда ход ступенчатых констант комплексообразования подчиняется инверсии вследствие хелатного эффекта. С таким подходом были определены произведения растворимости оксихинолинов [1] и дитиокарбаматов [2]. В работах [3-6] оценивали влияние природы лигандов на комплексообразование с тяжелыми металлами на их растворимость. В качестве лигандов использовали этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) и [S,S]-этилендиаминдисукуцинат.

Целью настоящей работы является изучение растворимости комплексов Fe (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (PAN) в кислой среде в зависимости от pH среды диапазоне 1.5-6.0 и на основании полученных результатов оценить произведение растворимости.

Теоретическая часть

В связи с тем, что комплексы Cu(PAN)₂ и Co(PAN)₂ в кислой среде превращаются в следующие формы CuPANCl и Co(PAN)₂Cl для них используется следующий подход:

для комплекса купрума: константы изменяются закономерно (K₁ > K₂). В результате в кислой среде образуется комплекс состава 1:1, а в осадок выпадает комплексная соль с противоионом.



где

β_{Hi} – общие константы протонирования PAN⁻, i = 1,2

$\beta_{H1} = 11,08$

$\beta_{H2} = 3,29$ [3]

β_1 – общая константа образования комплекса CuPAN⁺

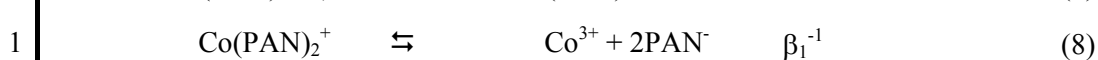
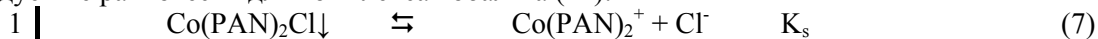
K_s – константа растворимости

© А. В. Дрозд, Н. А. Леонова, 2012

Комплексное соединение Co(PAN)_2 в кислой среде подвергается окислению:



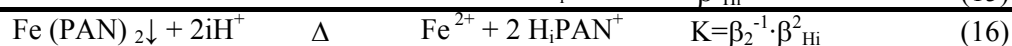
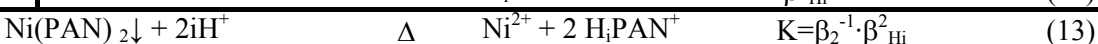
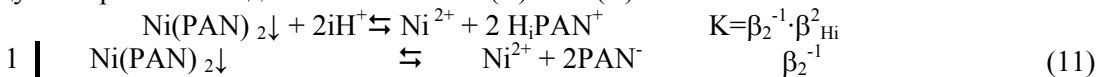
Исследуемые равновесия для комплекса кобальта (III):



где

β_2 – вторая общая константа образования комплекса Co(PAN)_2^+

Исследуемые равновесия для комплексов Fe (II) и Ni (II):



Как для разнолигандного комплекса купрума (II), так и для комплекса кобальта (III), отщепление хлорид-иона происходит легче, чем диссоциация комплексной частички Co(PAN)_2^+ . Чтобы уменьшить вклад отщепления хлорид-иона в общее равновесие растворения и диссоциации комплексного иона, систему исследовали в присутствии постоянной концентрации хлорид-иона в растворе $c(\text{Cl}^- = 0,1 \text{ моль/л})$.

Экспериментальная часть

При выполнении экспериментальной части использовались следующие реактивы:

железо порошок (металлический), восстановленный водородом; кобальт марки К0; никель первичный марки н-1у; медь электролитическая; этанол ректифицированный технический; четыреххлористый углерод, чда; натрия гидроксид, чда; натрий тетраборнокислый 10-водный (бура), чда; кислота хлоридная, осч; 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, фирмы Reanal, очищенный перекристаллизацией из этанола; калия бифталат, чда; аскорбиновая кислота мед., чда; натрия хлорид, чда.

При выполнении работы использовали дистиллированную воду.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-46 в кюветах $l = 1 \text{ см}$.

Значение рН измеряли иономером ЭВ-74 со стеклянным и хлоридсеребряным электродами. Градуировку цепи проводили по стандартным буферным растворам.

Стандартные растворы катионов металлов готовили в соответствии с [7].

Для приготовления раствора использовали дополнительно калиброванную [8, с.18] мерную посуду.

Рабочий раствор очищенного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) готовили растворением необходимой навески (0,1 г) ПАН в 100 мл этилового спирта ($c = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$).

Фталатный буферный раствор ($\text{pH} \approx 3,5$) готовили смешиванием растворов хлоридной кислоты 0,1 моль/л и 0,2 моль/л гидрофталата калия в соотношении 1:4.

Боратный буферный раствор ($\text{pH} \approx 9,2$) готовили растворением $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ в воде (19,07 г на 1 л раствора).

Использовали 10 % раствор аскорбиновой кислоты.

Четыреххлористый углерод был дважды перегнанный.

pH водного раствора регулировали добавлением хлоридной кислоты (0,5 моль/л), рабочий раствор готовили разбавлением HCl (конц.) марки хч.

Методика определения растворимости комплексов металлов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водной среде при разных значениях pH

Пиридилазонафтолаты металлов получали осаждением при pH = 9,18 при небольшом избытке ионов металлов. Осадок с раствором выдерживали не менее суток. Осадки фильтровали, промывали раствором хлоридной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л и дистиллированной водой, равномерно распределяли между параллельными опытами, добавляя разные количества HCl и NaCl – получали растворы с одинаковой ионной силой ($I = 0,1$). Насыщенные водные фазы центрифугировали и фильтровали. Концентрацию ионов металлов в виде пиридилазонафтолатов определяли экстракционно-спектрофотометрическим методом в CCl_4 .

Спектры поглощения пиридилазонафтолатов Fe (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) в CCl_4 приведены на рисунке 1.

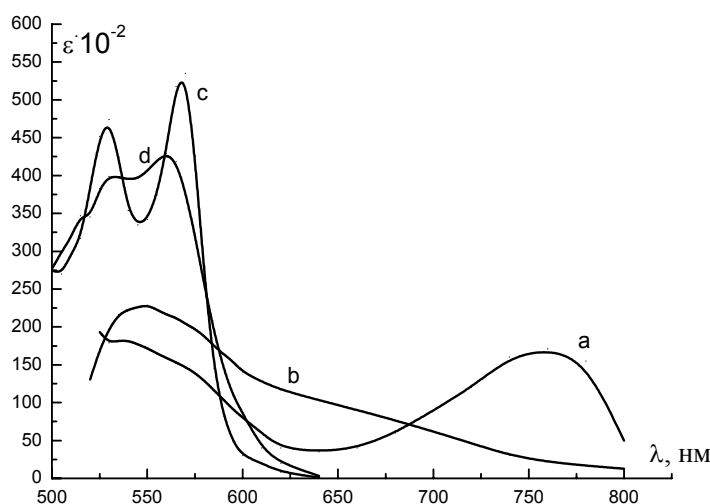


Рис. 1. Спектры поглощения пиридилазонафтолатов Fe (II) (a), Co (III) (b), Ni (II) (c), Cu (II) (d) в CCl_4 , экстракция при pH = 9,18

Расчет констант растворимости комплексов проводили с использованием программы Clinp [9].

Обсуждение результатов

Комплексная частица $CuPANCl_4$ разрушается с образованием комплексного иона $CuPAN^+$ и Cl^- . Произведение растворимости (уравнение 2) рассчитали по программе Clinp и получили значение:

$$\lg K_s = -6,05.$$

Для общего равновесия разложения нейтрального хелата по уравнению $CuPANCl_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + PAN^- + Cl^-$

получили значение константы:

$$\lg K_s \cdot \beta_1^{-1} = -26,70.$$

Равновесие диссоциации комплексного иона $CuPAN^+$ характеризуется константой

$$\lg \beta_1^{-1} = \lg K_s \cdot \beta_1^{-1} - \lg K_s = -20,65.$$

Как видно, отщепление хлорид-иона более чем на 10 порядков выше константы диссоциации комплексного иона.

Из значения $\lg K_s = -6,05$ следует, что количественное осаждение комплексной частицы $CuPANCl_4$ проблематично из слабых кислотных сред.

Аналогично ведет себя комплекс $\text{Co(PAN)}_2\text{Cl}\downarrow$. Для равновесия (уравнение 7) рассчитана константа $\lg K_s = -5,99$. Равновесия диссоциации нейтральной комплексной частицы с образованием четырех частиц (Co^{3+} , 2PAN^- , Cl^-) характеризуется константой $\lg K_s \cdot \beta_2^{-1} = -42,90$, а константа диссоциации комплексной частицы Co(PAN)_2^+ :

$$\lg \beta_2^{-1} = \lg K_s \cdot \beta_2^{-1} - \lg K_s = -36,61.$$

На рисунке 2 (а, б, в, г) представлены зависимости растворимости комплексных соединений CuPANCl , $\text{Co(PAN)}_2\text{Cl}$, Ni(PAN)_2 и Fe(PAN)_2

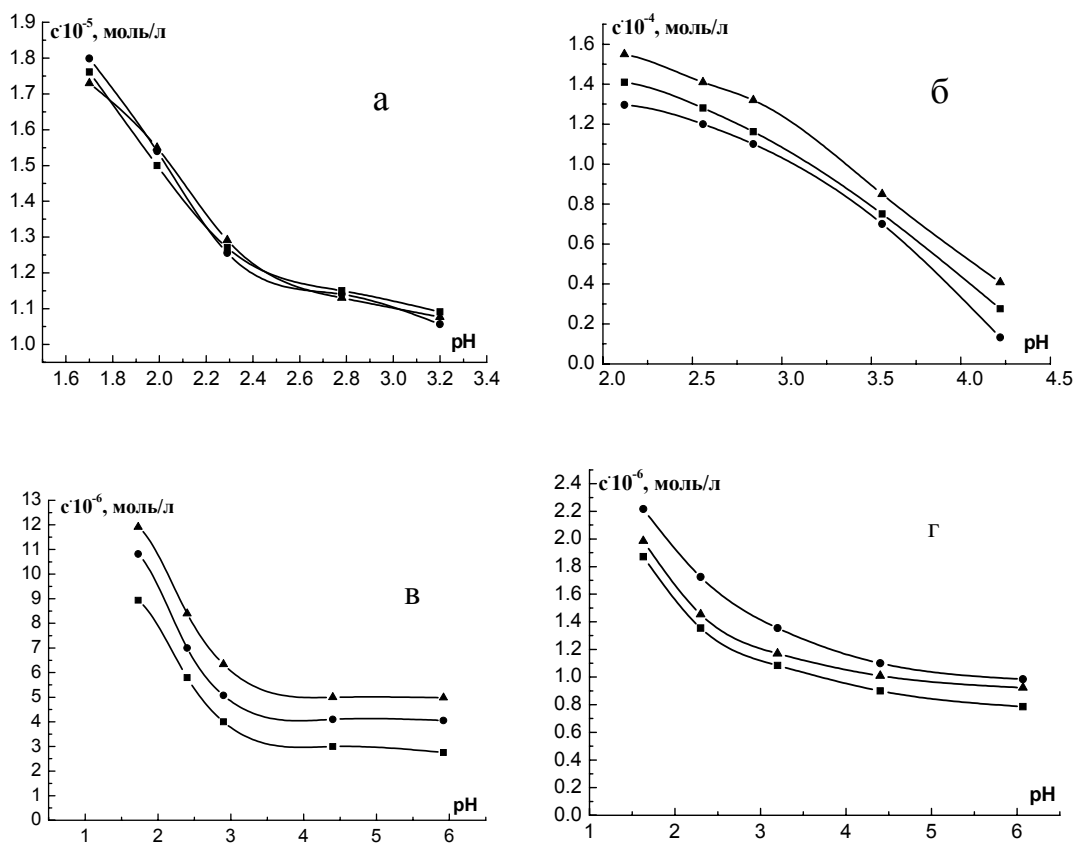


Рис. 2. Зависимости растворимости комплексных соединений CuPANCl (а), $\text{Co(PAN)}_2\text{Cl}$ (б), Ni(PAN)_2 (в) и Fe(PAN)_2 (г) от pH

Общая растворимость рассчитана из равновесия водной системы экстракционно-фотометрическим методом при указанных pH с использованием избытка HPAN и CCl_4 .

В таблице приведены результаты расчета констант из параллельных опытов.

Таблица. Рассчитанные значения констант из параллельных (i) опытов, σ – стандартное отклонение значений констант

М	Уравнение	$\lg K_i$				
		$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_{\text{средн}}$	σ
Ni	$\text{Ni(PAN)}_2\downarrow \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{PAN}^-$	-44.77	-43.49	-44.10	-44.12	0.64
Fe	$\text{Fe(PAN)}_2\downarrow \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{PAN}^-$	-43.48	-43.28	-43.66	-43.47	0.19
Cu	$\text{CuPANCl}\downarrow \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{PAN}^- + \text{Cl}^-$	-26.7	-26.48	-26.27	-27.48	0.22
	$\text{CuPANCl}\downarrow \rightleftharpoons \text{CuPAN}^+ + \text{Cl}^-$	-6.20	-5.90	-6.05	-6.05	0.15
Co	$\text{Co(PAN)}_2\text{Cl}\downarrow \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 2\text{PAN}^- + \text{Cl}^-$	-42.90	-42.67	-42.23	-42.60	0.34
	$\text{Co(PAN)}_2\text{Cl}\downarrow \rightleftharpoons \text{Co(PAN)}_2^+ + \text{Cl}^-$	-5.98	-5.86	-6.12	-5.99	0.13

При расчете константы диссоциации нейтральных хелатов $\text{Fe}(\text{PAN})_2$ и $\text{Ni}(\text{PAN})_2$ получили следующие значения констант:



Попытка оценить константы растворимости нейтральных частиц $\text{M}(\text{PAN})_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{M}(\text{PAN})_2^*$ привела к значению $\lg K_s \approx -14$. Так как концентрация нейтральных хелатов равна константе растворимости, видно, что выделить вклад нейтральной частицы 10^{-14} моль/л на фоне общей растворимости $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л нельзя. Поэтому следует принять величины констант растворимости незначимыми в данной системе.

Литература

1. А. В. Виноградов, С. В. Елинсон. 8-оксихинолин – М. : Наука, 1979. – 329 с.
2. Бьрько В. М. Дитиокарбаматы. – М. : Наука, 1984. – 342 с.
3. Kari Y. Effects of iron (III) chelates on the solubility of heavy metals in calcareous soils. Environmental Pollution. – 2010. – N 158. – P. 3194-3200.
4. L. Hauser, S. Tandy, R. Schulin, B. Nowack. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS. Environmental Science and Technology. – 2005. – N 39. – P. 6819-6824.
5. S. Tandy, K. Bossart, R. Mueller [et. al]. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. Environmental Science and Technology. – 2004. – N 38. – P. 937-944.
6. S. Tandy, A. Ammann, R. Schulin, B. Nowack. Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing. Environmental Pollution. – 2006. – N 142. – P. 191-199.
7. Анализ металлов: справочник / А. И. Лазарев, И. П. Харламов. – М. : Metallurgia, 1987. – 320 с.
8. Бугаєвський О. А., Дрозд А. В., Науменко В. А., Юрченко О. И. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. / Під ред. О. А. Бугаєвського і А. В. Дрозда. – Х. : ХДУ, 1999. – 140 с.
9. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / [Ю. В. Холин]. – Х. : Фолио, 2000. – 288 с.

References

1. A. V. Vinogradov, S. V. Elinson. 8-oksihinolin - M. : Nauka, 1979. - 329 s.
2. By'r'ko V. M. Ditiokarbamaty'. - M. : Nauka, 1984. - 342 s.
3. Kari Y. Effects of iron (III) chelates on the solubility of heavy metals in calcareous soils. Environmental Pollution. - 2010. - N 158. - P. 3194-3200.
4. L. Hauser, S. Tandy, R. Schulin, B. Nowack. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS. Environmental Science and Technology. - 2005. - N 39. - P. 6819-6824.
5. S. Tandy, K. Bossart, R. Mueller [et. al]. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. Environmental Science and Technology. - 2004. - N 38. - P. 937-944.
6. S. Tandy, A. Ammann, R. Schulin, B. Nowack. Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing. Environmental Pollution. - 2006. - N 142. - P. 191-199.
7. Analiz metallovo: spravochnik / A. I. Lazarev, I. P. Harlamov. - M. : Metallurgiya, 1987. - 320 s.
8. Bugae"vs"kiy O. A., Drozd A. V., Naumenko V. A., Yurchenko O. I. Laboratorniy praktikum z anali"tichnoi" hi"mi'i' / pi'd red. O. A. Bugae"vs"kogo i' A. V. Drozda. - H. : HDU, 1999. - 140 s.
9. Kolichestvenny'y fiziko-himicheskiy analiz kompleksobrazovaniya v rastvorah i na poverhnosti himicheski modifitsirovanny'h kremnezemov: soderjatel'ny'e modeli, matematicheskie metody' i ih prilozheniya / [Yu. V. Holin]. - H. : Folio, 2000. - 288 s.

Поступила в редакцію 21 июня 2012 г.

А. В. Дрозд, Н. О. Леонова. Спектрофотометричне визначення розчинності комплексів з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом у водному середовищі при різних значеннях рН.

Досліджено утворення нейтральних хелатів Fe (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом у водному середовищі при рН=1,5-6 екстракційно-спектрофотометричним методом. З використанням програми Clinp розраховані константи розчинності комплексів Fe(PAN)₂ і Ni(PAN)₂, CuPANCl, Co(PAN)₂Cl і константи утворення комплексних іонів CuPAN⁺ і Co(PAN)₂⁺.

Ключові слова: добуток розчинності, розчинність, комплекс, 1-(2-піридилазо)-2-нафтол.

A. V. Drozd, N. A. Leonova. Spectrophotometric determination of soluble complexes with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in water at different pH.

The formation of neutral chelates of Fe (II), Co (III), Ni (II), Cu (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in water at pH=1.5÷6 by the extraction-spectrophotometric method was investigated. The solubility constants of complexes Fe(PAN)₂ and Ni(PAN)₂, CuPANCl, Co(PAN)₂Cl as well as the formation constants of the complex ions CuPAN⁺ and Co(PAN)₂⁺ were calculated using the program Clinp.

Key words: the solubility product, solubility, complex, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 543.442.5

СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ СОСТАВА СЕРЕБРА ДЛЯ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

О. И. Юрченко, Е. Н. Тахтаулова, Т. В. Черножук, М. А. Добрян

Титриметрическим и потенциометрическим титрованием установлено содержание серебра в сплаве СрМ 925. Рентгенофлуоресцентным и титриметрическим методами проведена аттестация стандартного образца предприятия. По установленным критериям стандартный образец предприятия соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным образцам состава, и предназначен для контроля точности измерений массовой доли серебра в ювелирных сплавах на основе серебра титриметрическим методом.

Ключевые слова: серебро, титриметрия, стандартный образец состава, рентгенофлуоресцентный анализ, однородность, аттестация.

Развитие аналитической химии обусловлено необходимостью решения метрологических проблем и задач, возникающих при проведении химического анализа веществ. Актуальность задачи анализов является получение достоверной информации о химическом составе вещества. Для этого используют различные химические, физико-химические и физические методы анализа. Особенностью аналитических методов и приборов является условность или относительность измерений. Поэтому во время химического анализа возникает необходимость в градуировке аналитических приборов по веществу с известным составом – стандартному образцу состава. Для металлов и сплавов это болванки диаметром несколько сантиметров, изготовленные по технологиям, обеспечивающим однородность состава по всему объёму. В работах [1-6] описана разработка и приготовление некоторых стандартных образцов состава.

В практике пробирного анализа наибольшее применение находят потенциометрический [7] и рентгенофлуоресцентный методы контроля проб серебросодержащих ювелирных изделий [8]. Следует отметить довольно низкий уровень метрологического обеспечения титриметрических методов анализа. Чаще всего в качестве установочных веществ, используемых для определения концентрации титрантов, применяют обычные реактивы определённых концентраций. Отсутствие сведений о величине погрешности установления концентраций установочных веществ и титрантов не позволяет объективно оценить информацию о погрешности результатов титриметрических определений. В работе [9] предложены стандартные образцы для метрологического обеспечения титриметрического метода анализа. Государственные стандартные образцы состава на основе серебра для химических, физико-химических и физических методов анализа в настоящее время в Украине выпускаются только Донецким Научно-исследовательским и проектным институтом цветных металлов. Однако, они дорогостоящие и малодоступны.

Цель работы – изготовление, исследование однородности и аттестация стандартного образца состава предприятия на основе ювелирного сплава серебро-медь марки СрМ 925.

Экспериментальная часть

Пластины сплава СрМ 925 изготавливают путём прокатки на вальцах слитка размером 8x80x120 мм, полученного по технологической инструкции ЗАО «Харьковский ювелирный завод». Исходные компоненты для приготовления сплава: серебро марки Ср 99.99 по ДСТУ ГОСТ 6856:2004; медь марки М16 ДСТУ ГОСТ 859:2003. В соответствии с технологической инструкцией, взятые в соответствующих пропорциях массы серебра и меди расплавляют в графитовом тигле, обработанном по внутренней поверхности слоем буры, при температуре 940 ± 20 °С. При данной температуре сплав перемешивают 30 с. Печь выключают, флюс сливают и сплав выдерживают под крышкой 2 мин. Затем на поверхность сплава засыпают прокалённую буру и включают печь. В тигель загружают предварительно просушенный уголь. Заливку сплава, в предварительно прогретую в сушильном шкафу при температуре 50 – 90 °С изложницу, проводят при температуре от 960 до 1000 °С. Рабочий материал стандартного образца предприятия выкраивают из средней части развальцованого слитка. Определение серебра

проводят потенциометрическим методом, используя блок автоматического титрования лабораторный БАТ-15.2, бюретку с автоматической установкой нуля вместимостью 50 мл, Ионмер лабораторный И-130.2М.1, а также рентгенофлуоресцентным методом анализа (VRA-30).

Результаты и их обсуждение

Исследование однородности образца. Для исследования однородности пластину 0.7·120·229 мм раскроили таким образом, что были получены 2 пластины заготовок и 39 проб сплава, которые характеризуют распределение серебра в исходной пластине. Каждая проба была разделена на 3 навески по 0.5 г и по 3 навески по 0.25 г. Определение массовой доли серебра в навесках по 0.5 г проводили согласно [7], а в навесках по 0.25 г согласно [10].

Определение массовой доли серебра методом потенциометрического титрования. Навеску образца массой 0.5 г, взвешенную с погрешностью не более 0.0001 г., переносили в термостойкий стакан вместимостью 250 мл и растворяли при медленном нагревании в 20 мл азотной кислоты (1:1) до выделения бурых паров оксидов азота. Раствор охлаждали, добавляли 20 мл дистиллированной воды и кипятили до выделения белых паров. Объем охлажденного до комнатной температуры раствора доводили до 100 мл дистиллированной водой и титровали потенциометрическим методом 0.1 н раствором хлорида калия с точно установленным титром до заданной разности потенциалов на блоке автоматического титрования. В конце титрования по бюретке фиксировали объем титранта, израсходованного на титрование данной навески образца. Проводили по 3 параллельных титрования для каждой пробы.

Определение массовой доли серебра по методу Фольгарда. Навеску образца массой 0.25 г, взвешенную с погрешностью не более 0.0001 г, переносили в термостойкую коническую колбу вместимостью 100 мл и растворяли в 20 мл азотной кислоты (1:1) при медленном нагревании до удаления бурых паров оксидов азота. Раствор охлаждали, добавляли 20 мл дистиллированной воды и кипятили до выделения белых паров. Охладив раствор до комнатной температуры, доводили объем раствора до 50 мл дистиллированной водой и титровали раствором тиоцианата аммония с точно установленным титром в присутствии насыщенного раствора железоммонийных квасцов в качестве индикатора. В точке эквивалентности фиксировали изменение окраски титруемого раствора от белой до бледно-розовой, не исчезающей при перемешивании. В конце титрования фиксировали объем титранта по бюретке пошедшего на титрование образца. Проводили по 3 параллельных титрования для каждой пробы.

Массовую долю серебра рассчитывали по формуле:

$$X = T \cdot V \cdot 100 / m \%, \text{ где:}$$

V – объем титранта, пошедшего на титрование;

T – титр рабочего раствора;

m – масса навески образца.

Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0.95$ не должны превышать 0.15 %, при массовой доле серебра выше 80.0 % [7, 10].

Результаты определения массовой доли серебра в сплаве приведены в табл.

Для характеристики рассеивания результатов выборочной совокупности использовали стандартное отклонение [10]:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{f=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad \text{где:}$$

S^2 – дисперсия, характеризующая рассеивание результатов относительно среднего;

f – число степеней свободы ($f=n-1$);

n – количество результатов анализа.

В соответствии с правилами статистических выборок по F-критерию провели сравнение дисперсий, а по t-критерию – сравнение средних значений определения массовой доли серебра, полученных двумя методами. $S^2_1 = 0.0008$ и $S^2_2 = 0.0009$.

$$F_{\text{табл}} (\text{при } f_1 = 38, f_2 = 38) = 1.51. F_{\text{расч}} = S^2_2 / S^2_1 = 0.0009 / 0.0008 = 1.12. F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$$

$$\bar{X}_1 = 92.72 \%, \bar{X}_2 = 92.71 \%. t_{\text{табл}} (\text{при } f = 76, P = 0.95) = 1.99; t_{\text{расч}} = 1.54. t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$$

Установлено, что дисперсии и средние значения массовых долей серебра для всех проб различаются не значимо и предполагаемая сегрегация серебра по длине исходного образца не наблюдается.

Определили интервал, в котором при заданной доверительной вероятности лежит истинное

содержание серебра. Расчеты проводили по формуле: $\pm \varepsilon = \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$, где:

S – стандартное отклонение выборочной совокупности из n обрабатываемых величин ($f = n - 1$); t – коэффициент Стьюдента при $P=0.95$ и числе степеней свободы $f = n - 1$. Среднее значение массовой доли серебра, определённого двумя методами (потенциметрическое титрование и титрование по методу Фольгарда): $X = (92.72 \pm 0.01) \%$. Относительное стандартное отклонение составило $S_r=0.01$.

Таблица. Результаты определения массовой доли серебра в сплаве СrМ 925

n	Потенциметрическое титрование по ДСТУ ISO 13756:2005				Титрование по методу Фольгарда по ГСТУ 47-083-02.7-2002			
	X ₁ , %	X ₂ , %	X ₃ , %	\bar{X}_1 , %	X ₁ , %	X ₂ , %	X ₃ , %	\bar{X}_2 , %
1	92.74	92.75	92.75	92.75	92.76	92.72	92.69	92.72
2	92.73	92.75	92.77	92.75	92.71	92.72	92.74	92.72
3	92.71	92.77	92.77	92.75	92.75	92.71	92.70	92.72
4	92.65	92.71	92.66	92.67	92.65	92.68	92.66	92.66
5	92.73	92.69	92.71	92.71	92.63	92.64	92.72	92.66
6	92.70	92.78	92.78	92.75	92.71	92.72	92.81	92.65
7	92.76	92.75	92.67	92.73	92.69	92.70	92.70	92.70
8	92.71	92.75	92.75	92.74	92.81	92.71	92.73	92.75
9	92.70	92.66	92.71	92.69	92.74	92.66	92.72	92.71
10	92.72	92.74	92.69	92.72	92.77	92.65	92.71	92.71
11	92.66	92.73	92.75	92.71	92.62	92.74	92.70	92.69
12	92.77	92.76	92.67	92.73	92.76	92.76	92.68	92.73
13	92.78	92.71	92.71	92.73	92.74	92.73	92.73	92.73
14	92.69	92.69	92.66	92.68	92.71	92.72	92.74	92.72
15	92.73	92.73	92.68	92.71	92.69	92.71	92.69	92.72
16	92.77	92.73	92.73	92.74	92.78	92.67	92.72	92.72
17	92.77	92.73	92.70	92.73	92.71	92.77	92.67	92.72
18	92.72	92.71	92.73	92.72	92.75	92.77	92.73	92.75
19	92.70	92.68	92.72	92.70	92.79	92.66	92.67	92.71
20	92.80	92.72	92.70	92.74	92.79	92.71	92.71	92.74
21	92.77	92.75	92.77	92.76	92.78	92.81	92.78	92.79
22	92.65	92.67	92.72	92.68	92.70	92.65	92.69	92.68
23	92.68	92.73	92.67	92.69	92.72	92.69	92.66	92.69
24	92.69	92.69	92.68	92.69	92.64	92.67	92.73	92.68
25	92.74	92.73	92.67	92.71	92.69	92.69	92.73	92.70
26	92.76	92.79	92.76	92.77	92.73	92.72	92.79	92.71
27	92.74	92.67	92.66	92.69	92.67	92.64	92.70	92.67
28	92.66	92.66	92.70	92.67	92.68	92.66	92.70	92.68
29	92.75	92.76	92.72	92.74	92.73	92.71	92.69	92.71
30	92.76	92.70	92.73	92.69	92.68	92.79	92.71	92.73
31	92.72	92.77	92.79	92.76	92.76	92.73	92.74	92.74
32	92.73	92.72	92.70	92.72	92.72	92.69	92.76	92.72
33	92.78	92.71	92.68	92.72	92.73	92.70	92.70	92.71
34	92.75	92.75	92.70	92.73	92.71	92.75	92.83	92.76
35	92.77	92.70	92.70	92.72	92.72	92.72	92.65	92.69
36	92.65	92.70	92.73	92.69	92.73	92.75	92.75	92.74
37	92.67	92.69	92.62	92.66	92.68	92.70	92.67	92.68
38	92.71	92.68	92.72	92.70	92.68	92.72	92.72	92.71
39	92.75	92.74	92.73	92.73	92.73	92.75	92.74	92.74

1) $\bar{X}_1=92.72 \%$

2) $\bar{X}_2=92.71 \%$

В измерительной лаборатории предприятия «Восточное казённое предприятие пробирного контроля» было проведено определение серебра двумя методами: рентгенофлуоресцентным (массовая доля серебра 92.70%, меди 7.30%, погрешность определения 0.5% абс.), и титриметрическим методом по Фольгарду (массовая доля серебра 92.82%). Проведена статистическая обработка результатов титриметрического анализа и определено аттестуемое значение массовой доли серебра в стандартном образце предприятия, что составило 92.76%; погрешность аттестуемой характеристики массовой доли серебра 0.06%.

Таким образом, изготовлен и аттестован стандартный образец предприятия ЗАО «Харьковский ювелирный завод» на основе ювелирного сплава марки СрМ 925. По установленным критериям стандартный образец предприятия соответствует требованиям, предъявляемым к стандартным образцам состава, и предназначен для контроля точности измерений массовой доли серебра в ювелирных сплавах на основе серебра титриметрическим методом.

Литература

1. Козлов М.Г. Метрологическое обеспечение физико-химических измерений. Метрология и стандартизация.– М.: 2001.– 372 с.
2. Юрченко О.И. Стандартные образцы в химическом анализе // Стандартизация, сертификация, качество.– 2002.– №2.– С.53-57.
3. Стандартные образцы состава растворов ионов металлов, неметаллов и органических токсикантов.– Сборник. Одесса: Латстар.– 2002.– №1.– 48 с.
4. Налобин Д.П., Осинцева Е.В. Стандартные образцы состава веществ: аттестация по процедуре приготовления // Стандартные образцы.– 2006.– №1.– С. 65-70.
5. Сергиенко Д.А., Смирнов А.Л. Изготовление стандартного образца состава платины // Цветная металлургия.– 2007.– №6.– С. 56-58.
6. Крылов Г.Д. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Стандартизация, сертификация и метрология.– М.: 2006.– 234 с.
7. ДСТУ ISO 13756: 2005. Сплави срібні ювелірні. Об'ємний (потенціометричний) метод визначення срібла з використанням хлориду натрію або хлориду калію.– К.: Держспоживстандарт України.– 2007. Введено 01.01. 2008.
8. Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Бухрякова С.К. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях // Зав. лаб. Диагностика материалов.– 2008.– Т. 74, №8.– С. 33-37.
9. Терентьев Г.И., Герасимова Н.Л., Зыскин В.М. и др. Стандартные образцы для метрологического обеспечения титриметрического метода анализа / Тез. докл. VII конф. Аналитика Сибири и Дальнего Востока.– 2004.– С. 230-231.
10. ДСТУ 47-083-02.7–2002. Сплави дорогоцінних металів ювелірні. Сплави на основі срібла. Методи визначення срібла.– К.: Держспоживстандарт України.– 2002. Введено 01.01. 2002.

References

1. Kozlov M.G. Metrologicheskoe obespechenie fiziko-himicheskikh izmereniy. Metrologiya i standartizaciya.- M.: 2001.- 372 s.
2. Yurchenko O.I. Standartnyye obrazcy v himicheskoy analize // Standartizaciya, sertifikaciya, kachestvo.- 2002.- №2.- S.53-57.
3. Standartnyye obrazcy sostava rastvorov ionov metallov, nemetallov i organicheskikh toksikan-tov.- Sbornik. Odessa: Latstar.- 2002.- №1.- 48 s.
4. Nalobin D.P., Osinceva E.V. Standartny'e obrazcy' sostava veshch'estv: attestaciya po procedure prigotovleniya // Standartny'e obrazcy'.- 2006.- №1.- S. 65-70.
5. Sergienko D.A., Smirnov A.L. Izgotovlenie standartnogo obrazca sostava platiny' // Cvetnaya metallurgiya.- 2007.- №6.- S. 56-58.
6. Krylov G.D. Standartnyye obrazcy sostava i svoystv veshch'estv i materialov. Standartizaciya, sertifikaciya i metrologiya.- M.: 2006.- 234 s.
7. DSTU ISO 13756: 2005. Splavi sribni yuvelirni. Ob'e'mniy (potenci'ometrichniy) metod viznachennya sribla z vikoristannyam hloridu natri'yu abo hloridu kali'yu.- K.: Derjspo-jivstandart Ukraini.- 2007. Vvedeno 01.01. 2008.

8. Jitenko L.P., Obrezumov V.P., Buhryakova S.K. Sovremennoe sostoyanie i problemy' opredeleniya vy'sokih soderzhanij platinovy'h metallov v splavah i izdeliyah // Zav. lab. Diagnostika materialov.- 2008.- T. 74, №8.- S. 33-37.
9. Terent'ev G.I., Gerasimova N.L., Zy'skin V.M. i dr. Standartny'e obrazcy' dlya metrologicheskogo obespecheniya titrimetricheskogo metoda analiza / Tez. dokl. VII konf. Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka.- 2004.- S. 230-231.
10. DSTU 47-083-02.7-2002. Splavi dorogoci'nnih metali'v yuveli'rni'. Splavi na osnovi sri'bla. Metodi viznachennya sri'bla.- K.: Derjspojivstandart Ukrai`ni.- 2002. Vvedeno 01.01. 2002.

Поступила в редакцию 23 июня 2012 г.

О. І. Юрченко, О. М. Тахтаулова, Т. В. Черножук, М. О. Добрян. Стандартний зразок складу Аргентуму для його визначення в ювелірних виробах.

Титриметричним та потенціометричним титруванням встановлено вміст Аргентуму в стопі СрМ 925. Рентгенофлуоресцентним та титриметричним методами проведена атестація стандартного зразку підприємства. За встановленими критеріями стандартний зразок підприємства відповідає вимогам, що пред'являються до стандартних зразків складу, та призначений для контролю точності вимірювань масової частки Аргентуму в ювелірних виробах на основі Аргентуму титриметричним методом.

Ключові слова: Аргентум, титриметрія, стандартний зразок складу, рентгенофлуоресцентний аналіз, однорідність, атестація.

O. I. Yurchenko, O. M. Tahtaulova, T. V. Chernozhuk, M. O. Dobryan. Standard composition sample for the detection of silver in the jewelry products.

The content of silver was determined in the CpM 925 sample with potentiometric titration methods. Roentgen-fluorescent and titrimetric methods were applied to attestation of the enterprise standard sample. The latter was shown to respond all the requirements to standard composition samples and could be applied to control the accuracy of the mass fraction of Ag in the jewelry products by titrimetric methods.

Key words: Silver, titrimetry, standard composition sample, Roentgen-fluorescent analysis, homogeneity, attestation.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 628.54

ВИКОРИСТАННЯ ДВОХЧАСТОТНОЇ ДІЇ УЛЬТРАЗВУКУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ КУХОННОЇ СОЛІ, ЩО НЕ ЗЛЕЖУЄТЬСЯ

О. І. Юрченко, Л. В. Бакланова, О. М. Бакланов

Вивчено використання ультразвуку двохчастотної дії при отриманні кухонної солі, що не злежується. Процес отримання кухонної солі полягає у випаровуванні її з розсолу до одержання солепульпи з вмістом твердої фази 30–82%, обробці її одночасно дією ультразвуку частотою 18–50 кГц, інтенсивністю 1.5–2.5 Вт/см² та ультразвуку частотою 1.0–2.5 МГц, інтенсивністю 2.5–4.0 Вт/см² протягом 2–4 хв, центрифугування та сушки. Кухонна сіль, отримана таким чином, не злежується протягом 28 місяців.

Ключові слова: кухонна сіль, ультразвук двохчастотної дії, злежуваність, опір стиску.

Вступ

Найважливішою проблемою в технології отримання кухонної солі є проблема її злежуваності. На теперішній час 25–30 % витрат при отриманні кухонної солі приходиться на її повторну переробку (подріблення). Так, без використання технологій боротьби зі злежуваністю, кухонна сіль ДВ «Артемсіль» (Україна) повністю злежується протягом 1–2 місяців, Мозирського солевиварувального комбінату (республіка Беларусь) протягом 1–2 тижнів. Причому, міцність конгломерату злежаної кухонної солі практично відповідає вихідній кухонній солі [1, 2]. Тому боротьба зі злежуваністю кухонної солі є пріоритетною проблемою для соляної галузі виробництва.

Для боротьби зі злежуваністю кухонної солі використовують добавки до кухонної солі фосфатів, ортофосфатів, фероціанідів калію або натрію [1]. Найбільше розповсюдження, через незначну собівартість, одержала технологія отримання кухонної солі, що не злежується, шляхом введення до неї фероціаніду калію в кількості 0.001%. Така кухонна сіль не піддається злежуванню протягом 10–12 місяців [3]. Однак значна токсичність фероціаніду калію, що потребує вкрай рівномірного його розподілу в пачці солі, останнє неможливе тому, що внаслідок мікрокапілярних ефектів частки фероціаніду калію мігрують з центру пачки до її країв (30–50 % фероціаніду калію в залежності від вологості солі та технології її одержання та умов зберігання протягом 2–3 місяців) [1, 2]. Авторами роботи [4] описана технологія отримання кухонної солі, що не злежується, яка включає обробку кухонної солі харчовими моногліцеридами. Дана технологія потребує використання значної кількості харчових моногліцеридів і має незначний термін зберігання кінцевого продукту (менше 12 місяців). Розроблено спосіб отримання кухонної солі, що не злежується, який включає випаровування її з розсолу до отримання солепульпи з вмістом твердої фази – 25–76 %, обробку солепульпи змінним струмом промислової частоти щільністю 0.3–1.4 А /см² протягом 5–7 хв, центрифугування та сушку. Термін зберігання такої солі не перевищує 8 місяців [5]. Існує технологія отримання кухонної солі, що не злежується протягом 18 місяців, яка включає випаровування кухонної солі з розсолу до одержання солепульпи з вмістом твердої фази 30–82%, обробку солепульпи ультразвуком частотою 18–26 кГц, інтенсивністю 10–15 Вт/см² протягом 1–3 хв, центрифугування та сушку [6]. Недоліком такої технології є неможливість одержання кухонної солі зі значним терміном зберігання (більше 24 місяців) та необхідність використання ультразвуку значної інтенсивності ≥ 10 Вт/см², що негативно впливає на стан здоров'я працюючих.

Відомо [7], що використання ультразвуку дозволяє інтенсифікувати різноманітні технологічні процеси. При цьому, найбільш ефективною вважається одночасна дія ультразвуку двох частот, високої та низької [8]. Дана робота присвячена дослідженню використання двохчастотної дії ультразвуку при отриманні кухонної солі зі значним терміном зберігання (більше 24 місяців).

Експериментальна частина

При виконанні даної роботи використовували ультразвуковий генератор типу 24–УЗГИ–К–1.2 до якого підключали магнітострикційні й п'єзоелектричні випромінювачі, що дозволяють

створювати в досліджуваних розчинах ультразвукові коливання частотою 60, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 440, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 880, 900, 950, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500 кГц. Застосовували стандартні п'єзоелектричні випромінювачі типу ЦТС–19, виготовлені з цирконата титану–плюмбуму з захисним покриттям із фторопласта [2]. Дані п'єзокерамічні випромінювачі були обрані тому, що мають достатню механічну міцність і стабільність випромінювання на високих частотах ультразвуку (від 100 кГц до 2.5 мГц) при інтенсивності до 12 Вт/см² [9]. Крім того, використовували ультразвуковий диспергатор УЗДН – 1М з набором магнітострикційних випромінювачів, що дозволяло створювати в досліджуваній системі ультразвукові коливання частотою від 17 кГц до 100 кГц при інтенсивності ультразвуку до 25 Вт/см² [10].

Методика дослідження: від випарного апарату відбирали солепульпу з вмістом твердої фази 30–82% [6] й піддавали одночасній дії ультразвуку низької та високої частот певних параметрів. Далі солепульпу центрифугували та висушували. Одержану сіль досліджували на здатність злежування протягом 6 – 30 місяців відомим ексікаторним методом. Для цього сіль упаковували у паперові пачки в формі куба зі стороною 5 см та поміщали в ексікатор, що містив поглинач вологи. Через певну кількість часу кубики витягали та визначали опір стиску. Сіль вважається злежаною при опорі стиску ≥ 0.500 кг/см² [11].

Результати та їх обговорення

Зміна частоти низькочастотного ультразвуку при обробці суміші від 18 до 50 кГц на злежуваність кухонної солі протягом 28 місяців не впливала (табл. 1). Порівняння результатів, одержаних з використанням високочастотного ультразвуку частотою 0.5–3.0 мГц показало, що кращі результати були отримані при використанні ультразвуку частотою 1.0–2.5 мГц (табл. 2). При цьому інтенсивність низькочастотного ультразвуку повинна бути 1.0–2.5 Вт/см², а високочастотного – 2.5–4.0 Вт/см² (табл. 3).

З експериментальних даних, наведених в табл. 4, видно, що час дії двохчастотного ультразвуку повинен бути 2.0–4.0 хв. В табл. 5 наведено порівняння двох способів одержання кухонної солі, що не злежується. Як видно з табл. 5, кухонна сіль, що отримана при використанні двохчастотної дії ультразвуку, може зберігатися 28 місяців, а кухонна сіль, що одержана з використанням низькочастотного ультразвуку – менше ніж 24 місяці.

Таблиця 1. Вплив частоти низькочастотного ультразвуку на величину опору стиску кухонної солі (злежуваність)

Частота ультразвуку, кГц	Опір стиску кухонної солі, кг/см ² , через міс.							
	6	12	18	24	26	27	28	29
17	0.110	0.118	0.139	0.147	0.211	0.399	0.408	1.387
18	0.048	0.064	0.078	0.094	0.186	0.219	0.297	0.960
20	0.046	0.055	0.076	0.097	0.192	0.217	0.301	0.972
22	0.047	0.054	0.075	0.098	0.185	0.215	0.296	0.954
28	0.046	0.059	0.079	0.095	0.188	0.215	0.302	0.965
34	0.052	0.061	0.075	0.092	0.185	0.221	0.303	0.968
40	0.051	0.063	0.078	0.097	0.186	0.219	0.298	0.969
44	0.047	0.058	0.075	0.095	0.191	0.217	0.296	0.955
46	0.048	0.057	0.081	0.096	0.188	0.222	0.303	0.968
50	0.051	0.065	0.076	0.092	0.185	0.218	0.296	0.981
55	0.106	0.117	0.149	0.198	0.225	0.445	0.589	0.994
60	0.122	0.254	0.297	0.376	0.409	0.587	1.265	1.568

У цій таблиці, як і у наступних, представлено усереднені результати шести дослідів. Частота високочастотного ультразвуку – 1.0 мГц, інтенсивність – 3.0 Вт/см². Інтенсивність низькочастотного ультразвуку – 2.0 Вт/см². Час дії ультразвуку – 2 хв.

Використання ультразвуку двох частот для одержання кухонної солі, що не злежується, обумовлено більш високою ефективністю двохчастотного ультразвуку в порівнянні з ультра-

звуком однієї частоти. Це пояснюється особливостями утворення й схлопування кавітаційних пухирців при двохчастотній дії ультразвуку, де переважно (більше ніж 90 %) утворення малих сферичних кавітаційних пухирців, при схлопуванні яких інтенсифікуються дані процеси [7-10].

Таблиця 2. Вплив частоти високочастотного ультразвуку на величину опору стиску кухонної солі (злежуваність)

Частота високочастотного ультразвуку, мГц	Опір стиску кухонної солі, кг/см ² , через міс.							
	6	12	18	24	26	27	28	29
0.5	0.077	0.119	0.179	0.293	0.411	0.643	0.794	1.123
1.0	0.047	0.054	0.075	0.098	0.185	0.215	0.296	0.954
1.5	0.048	0.055	0.078	0.098	0.186	0.218	0.297	0.955
2.0	0.050	0.058	0.077	0.098	0.187	0.215	0.300	0.958
2.5	0.049	0.053	0.075	0.097	0.188	0.219	0.298	0.958
3.0	0.112	0.197	0.296	0.487	0.594	0.714	1.156	1.344
3.5	0.248	0.459	0.608	1.331	1.489	1.622	1.876	1.945

Частота низькочастотного ультразвуку – 1.0 мГц. Інтенсивність низькочастотного ультразвуку – 2.0 Вт/см². Інтенсивність високочастотного ультразвуку – 3.0 Вт/см². Час дії ультразвуку – 2 хв.

Таблиця 3. Вплив інтенсивності ультразвуку на величину опору стиску кухонної солі (злежуваність)

Інтенсивність ультразвуку низької частоти, Вт/см ²	Інтенсивність ультразвуку високої частоти, Вт/см ²					
	2.40	2.50	3.00	3.50	4.00	4.10
Величина опору стиску кухонної солі (злежуваність), кг/см ² через 24 місяці зберігання						
1.40	0.335	0.259	0.165	0.184	0.145	0.159
1.50	0.233	0.094	0.099	0.097	0.095	0.187
2.00	0.154	0.097	0.098	0.095	0.102	0.198
2.50	0.136	0.099	0.101	0.102	0.101	0.254
3.00	0.110	0.121	0.117	0.115	0.110	0.296

Частота високочастотного ультразвуку – 1.0 мГц. Частота низькочастотного ультразвуку – 22 кГц. Час дії ультразвуку – 2 хв.

Таблиця 4. Вплив часу дії двохчастотного ультразвуку на величину опору стиску кухонної солі (злежуваність)

Час зберігання проби кухонної солі, місяців	Величина опору стиску кухонної солі, кг/см ²					
	Час дії ультразвуку, хв.					
	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	4.5
6	0.065	0.047	0.048	0.050	0.047	0.078
12	0.077	0.054	0.057	0.059	0.054	0.085
18	0.082	0.075	0.078	0.076	0.076	0.102
24	0.112	0.098	0.102	0.099	0.105	0.169
25	0.159	0.143	0.145	0.149	0.142	0.197
26	0.202	0.185	0.189	0.187	0.188	0.254
27	0.319	0.215	0.219	0.214	0.218	0.542
28	0.421	0.296	0.301	0.299	0.305	0.627
29	0.698	0.554	0.559	0.561	0.564	0.985
30	1.556	1.152	1.168	1.164	1.157	1.902

Частота низькочастотного ультразвуку – 18 кГц, частота високочастотного ультразвуку – 1 мГц. Інтенсивність високочастотного ультразвуку – 1 Вт/см². Інтенсивність низькочастотного ультразвуку – 1 Вт/см².

Таблиця 5. Порівняння способів отримання кухонної солі дією одночастотного та двохчастотного ультразвуку

Інтервал часу, місяців	Опір стиску кухонної солі, кг/см ² , обробленої способом	
	Двохчастотна дія ультразвуку	Одночастотна дія ультразвуку
6	0.047	0.048
12	0.054	0.063
18	0.075	0.124
24	0.098	0.505
25	0.143	0.596
26	0.185	0.965
27	0.215	1.245
28	0.296	1.542
29	0.554	1.786
30	1.152	1.965

Висновки

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що використання ультразвуку двох частот 1.0–2.5 мГц та 18.0–50.0 кГц при інтенсивності низькочастотного ультразвуку 1.0–2.5 Вт/см², а високочастотного – 2.5–4.0 Вт/см² дозволяє отримувати кухонну сіль, що не злежується протягом 28 місяців.

Література

1. Фурман А.А., Бельды М. П., Соколов И.Д. Поваренная соль. Производство и применение в химической промышленности.–М.: Химия, 1989.– 272 с.
2. Бакланов О.М., Авдеевко А.П., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів.– Краматорськ: вид-во ДДМА, 2011.– 284 с.
3. ДСТУ 3583–97. Сіль кухонна харчова. Загальні технічні умови. – Київ: Держстандарт України, 1997.– 48 с.
4. Матвеева Т.А., Бакланов А.Н., Селитренников Ю.Г. и Бакланова Л.В. Способ получения поваренной соли / А.с. №1491811, СССР.– Оpubл. 07.07.89.– Бюл. № 25.
5. Селитренников Ю.Г., Бакланов А.Н. и Матвеева Т.А. Способ получения поваренной соли / А.с. №1579899, СССР.– Оpubл. 23.07.90.– Бюл. № 27.
6. Бакланова Л.В., Чмиленко Ф.А., Клименко С.А. и Бакланов А.Н. Способ получения поваренной соли / А.с. №1726377, СССР.– Оpubл. 15.04.92.– Бюл. № 14.
7. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл.ред. И.П. Голямина – М.: Сов. энцикл., 1979.– 400 с.
8. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция.–М.: Химия, 1986.– 288 с.
9. Чмиленко Ф.О., Бакланов О.М. Використання ультразвукового випромінювання у хімічному аналізі: монографія. - Горлівка: ПП «Видавництво Ліхтар», 2009.– 172 с.
10. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика: монография.– Днепропетровск: Вид-во Дніпропетр. ун-ту, 2001.– 264 с.
11. ДСТУ 4886.1:2007 – ДСТУ 4886.24:2007. . Сіль кухонна. Методи випробувань.– К: Вид-во стандартів, 2007.– 143с.

References

1. Furman A.A., Bel'dy' M. P., Sokolov I.D. Povarennaya sol'. Proizvodstvo i pri-menenie v himicheskoy promy'shlennosti.–M.: Himiya, 1989.– 272 s.
2. Baklanov O.M., Avde"e"nko A.P., Chmilenko F.O., Baklanova L.V. Anali'tichna hi'mi'ya kuhonnoï soli' ta rozsoliv'v.- Kramators'k: vid-vo DDMA, 2011.– 284 s.
3. DSTU 3583-97. Si'l' kuhonna harchova. Zagal'ni' tehni'chni' umovi. - Kii`v: Derjstandart Ukraïni, 1997.– 48 s.

4. Matveeva T.A., Baklanov A.N., Selitrennikov YU.G. i Baklanova L.V. Sposob polucheniya povarennoy soli / A.s. №1491811, SSSR.- Opubl. 07.07.89.- Byul. № 25.
5. Selitrennikov YU.G., Baklanov A.N i Matveeva T.A. Sposob polucheniya povarennoy soli / A.s. №1579899, SSSR.- Opubl. 23.07.90.- Byul. № 27.
6. Baklanova L.V., Chmilenko F.A., Klimenko S.A. i Baklanov A.N. Sposob polucheniya povarennoy soli / A.s. №1726377, SSSR.- Opubl. 15.04.92.- Byul. № 14.
7. Ul'trazvuk. Malen'kaya e`nciklopediya / Gl.red. I.P. Golyamina - M.: Sov. e`ncikl., 1979.- 400 s.
8. Margulis M.A. Zvukohimicheskie reakcii i sonolyuminescenciya.-M.: Himiya, 1986.-288 s.
9. Chmilenko F.O., Baklanov O.M. Vikoristannya ul'trazvukovogo vipromi'nyu-vannya u hi'mi'chnomu anali'zi': monografi'ya. - Gorli'vka: PP «Vidavnictvo Li'htar», 2009.- 172 s.
10. Chmilenko F.A., Baklanov A.N. Ul'trazvuk v analiticheskoy himii. Teoriya i praktika: monografiya.- Dnepropetrovsk: Vid-vo Dni'propetr. un-tu, 2001.- 264 s.
11. DSTU 4886.1:2007 - DSTU 4886.24:2007. . Si'l' kuhonna. Metodi viprobuvan'.- K: Vid-vo standartiv, 2007.- 143s.

Поступила в редакцию 24 июня 2012 г.

О. И. Юрченко, Л. В. Бакланова, А. Н. Бакланов. Использование двухчастотного действия ультразвука для получения поваренной соли, которая не слёживается.

Изучено использование двухчастотного действия ультразвука при получении поваренной соли, которая не слёживается. Процесс получения поваренной соли состоит в выпаривании ее из рассола до получения солепulpы с содержанием твердой фазы 30–82%, обработки её одновременным воздействием ультразвука частотой 18–50 кГц, интенсивностью 1.5–2.5 Вт/см² и ультразвука частотой 1.0–2.5 мГц, интенсивностью 2.5–4.0 Вт/см² в течении 2–4 мин, центрифугирования и сушки. Поваренная соль, полученная таким образом, не слёживается в течении 28 месяцев.

Ключевые слова: поваренная соль, ультразвук двухчастотного действия, слёживаемость, сопротивление сжатию.

O. I. Yurchenko, L. V. Baklanova, A. N. Baklanov. Application of double-frequency ultrasound action to obtaining common salt, which could not be spoiled by lying.

The usage of double-frequency ultrasound action for obtaining the common salt was investigated. The elaborated technology for obtaining common salt includes the evaporation of its concentrated solution to the salt pulp containing 30-80% of solid at simultaneous ultrasound treatment at frequency 18-50 kHz with power of 2.5-4.0 W/cm² and 1.0-2.5 mHz with power of 2.5-4.0 W/cm² during 2-4 minutes, followed by the centrifugation and drying. The common salt obtained by the above technology was not spoiled by lying during 28 months.

Key words: common salt, double-frequency ultrasound, spoiling by lying, resistance to compression.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 628.54

УЛЬТРАЗВУК У ВИЗНАЧЕННІ ЕМУЛЬГАТОРІВ НА ОСНОВІ МОНОГЛІЦЕРИДІВ ДИСТИЛЬОВАНИХ У КУХОННІЙ СОЛІ

О. І. Юрченко, О. М. Бакланов

Вивчено використання ультразвуку при визначенні моногліцеридів у кухонній солі, що включає їх екстракцію ацетоном під дією ультразвуку частотою 500–800 кГц, інтенсивністю 0.5–1.0 Вт/см² протягом 0.5–1.5 хв. Визначено вміст емульгаторів за різницею мас вихідної наважки та залишку після висушування при температурі 80–100 °С.

Ключові слова: кухонна сіль, моногліцериди, ультразвук, частота, інтенсивність.

Вступ

Моногліцериди дистильовані входять до складу маргаринів і відносяться до продуктів харчування [1-3]. Широко використовуються в харчовій промисловості в якості емульгаторів [2]. У соляній промисловості моногліцериди вводять до кухонної солі для надання їй незлежувальних властивостей [4] при її фторуванні [5] та йодуванні [2]. При цьому, якість йодованої, фторованої кухонної солі та кухонної солі, що не злежується, в значній мірі залежить від кількості введених моногліцеридів [3, 6].

Відомий спосіб визначення моногліцеридів у кухонній солі, що включає екстракцію моногліцеридів із кухонної солі сумішшю бутилового ефіру оцтової кислоти й ацетону та визначення вмісту моногліцеридів йодометричним методом [7]. Розроблено спосіб визначення моногліцеридів у кухонній солі, що включає екстракцію моногліцеридів сумішшю бутилового ефіру оцтової кислоти та ацетону у співвідношенні 4 : (1-2) при 42–53 °С й визначення вмісту моногліцеридів за різницею мас вихідної наважки та залишку після висушування при температурі 80–100 °С [8]. Недоліками методики є низька точність і недостатня відтворюваність результатів визначення моногліцеридів (відносно стандартне відхилення результатів визначення моногліцеридів $S_r \geq 0,10$) та висока трудомісткість, що пов'язана з необхідністю підтримувати температуру екстракції в інтервалі 42–53 °С. Крім того недоліком є використання суміші органічних реагентів як екстрагенту, що збільшує трудомісткість аналізу. Відомо [9], що використання ультразвуку дозволяє інтенсифікувати різноманітні технологічні процеси. Дана робота присвячена дослідженню використання ультразвуку при визначенні моногліцеридів у кухонній солі.

Експериментальна частина

При виконанні роботи використовували ультразвуковий генератор типу 24–УЗГИ–К–1.2, до якого підключали п'єзоелектричні випромінювачі, що дозволяють створювати в досліджуваних розчинах ультразвукові коливання в інтервалі частот від 300 до 900 кГц. Застосовували стандартні п'єзоелектричні випромінювачі типу ЦТС–19, виготовлені із цирконата титану–плюмбуму із захисним покриттям із фторопласту [2]. Дані п'єзокерамічні випромінювачі були обрані тому, що мають достатню механічну міцність і стабільність випромінювання при високих частотах ультразвуку (від 100 кГц до 2.5 мГц) при інтенсивності до 12 Вт/см² [10].

Методика дослідження: у хімічний реактор місткістю 200 мл (попередньо висушений до постійної маси разом з фільтром "біла стрічка") поміщали досліджувану пробу кухонної солі сорту «Екстра» за ГОСТ 13685-97, що містить моногліцериди, а також сіль йодовану з добавками КJ та сіль фторовану з добавкою NaF, зважували з точністю не більше 0.2 мг. Доливали відповідну кількість ацетону й діяли ультразвуком з відповідними параметрами (частотою, інтенсивністю, часом дії). Рідку частину зливали через паперовий фільтр "біла стрічка" і цю операцію повторювали ще раз, після чого фільтр вкладали у стаканчик із залишком і висушували до постійної маси в сушильній шафі при 80–100 °С. Вміст моногліцеридів визначали за різницею мас вихідної наважки та залишку після висушування.

Результати та їх обговорення

При екстрагуванні моногліцеридів під дією ультразвуку максимальна величина їх вилучення була в інтервалі частот 500–800 кГц з інтенсивністю 0.5–1.0 Вт/см² протягом 0.5–1.5 хв. (табл.1). При визначенні оптимальної інтенсивності ультразвуку використовували ультразвук частотою 500 кГц протягом 1 хв. При визначенні оптимальної частоти ультразвуку використовували ультразвук інтенсивністю 0.5 Вт/см² протягом 1 хв. При визначенні оптимального часу дії ультразвуку використовували ультразвук частотою 500 кГц й інтенсивністю 0.5 Вт/см². Дослідження проводили на кухонній солі з добавками фториду та йодиду натрія Слов'янського солевиварювального заводу.

Таблиця 1. Вплив параметрів ультразвуку на ступінь вилучення моногліцеридів з кухонної солі при інтенсифікації екстракції ультразвуком

Інтенсивність ультразвуку, Вт/см ²	Ступінь вилучення, %	Частота ультразвуку, кГц	Ступінь вилучення, %	Час дії ультразвуку, хв.	Ступінь вилучення, %
0.4	91	300	92	0.4	91
0.5	99	490	94	0.5	98
0.7	99	500	99	1.0	99
1.0	98	750	99	1.5	98
1.1	95	800	98	1.6	94
1.0	90	810	91	2.0	92

При визначенні: оптимальної інтенсивності ультразвуку використовували ультразвук частотою 500 кГц протягом 1 хв.; оптимальної частоти ультразвуку використовували ультразвук інтенсивністю 0.5 Вт/см² протягом 1 хв.; оптимального часу дії ультразвуку використовували ультразвук частотою 500 кГц та інтенсивністю 0.5 Вт/см². Дослідження проводили на йодованій кухонній солі Слов'янського солевиварювального заводу

Таблиця 2. Вплив виду екстракційного реактиву на ступінь вилучення моногліцеридів при інтенсифікації екстракції

Екстракційний реактив	Ступінь вилучення, %	
	Сіль кухонна з добавками KJ	Сіль кухонна з добавками NaF
Суміш бутилового ефіру оцтової кислоти з ацетоном 4:1	99	98
Суміш бутилового ефіру оцтової кислоти з ацетоном 4:2	98	99
Ацетон	99	99
Бутиловий ефір оцтової кислоти	96	96

Використовували ультразвук частотою 500 кГц, інтенсивністю 0.5 Вт/см² протягом 1 хв. Дослідження проводили на йодованій та фторованій кухонній солі Слов'янського солевиварювального заводу

Таблиця 3. Визначення моногліцеридів у кухонній солі

Проба	Введено моногліцеридів, г	Методика, що пропонується			Методика за [8]		
		Знайдено моногліцеридів, г	Ступінь вилучення моногліцеридів, %	S _r (n=6)	Знайдено моногліцеридів, г	Ступінь вилучення, моногліцеридів, %	S _r (n=6)
Сіль кухонна йодована	0	2.507	99	0.07	2.351	90	0.12
	1.000	3.471		0.05	2.566		0.14
Сіль кухонна фторована	0	1.512	98	0.06	1.472	85	0.12
	0.500	1.971		0.08	1.676		0.14

Використання ультразвуку для інтенсифікації екстракції моногліцеридів пояснюється особливостями утворення й схлопування кавітаційних пухирців при даних параметрах ультразвуку, де переважно (більше ніж 90 %) утворюються малі сферичні кавітаційні пухирці, при схлопуванні яких інтенсифікується процес екстракції. При даних частотах інтенсифікуються ультразвукові течії, що у свою чергу призводить, ймовірно, до інтенсифікації процесів екстракції [10]

Слід також зазначити, що використання суміші ацетону з бутиловим ефіром оцтової кислоти не дало переваги перед використанням одного ацетону (табл.2), що дозволило значно спростити процес аналізу.

В табл. 3 наведено результати порівняння способу визначення моногліцеридів, що пропонується, та способу згідно роботи [8].

При цьому, згідно [8] екстракцію проводили сумішшю бутилового ефіру оцтової кислоти та ацетону в співвідношенні 4:2. Висушуванню піддавали твердий залишок при 80 °С. За способом, що пропонується, параметри ультразвуку при екстракції моногліцеридів ацетоном були наступними – частота 500 кГц, інтенсивність 0.5 Вт/см², час дії 1хв.

Як видно з табл. 3, найбільш точні результати визначення моногліцеридів одержують при використанні запропонованого способу. При використанні способу за [8] відносно стандартне відхилення результатів аналізу становить $S_r = 0.12-0.14$; а за способом, що пропонується, $S_r = 0.05-0.08$, ступінь вилучення введеної частини моногліцеридів за способом [8] була 85–90 %, а за способом, що пропонується – 98–99 %.

Висновки

Таким чином, в результаті проведених досліджень розроблено методику визначення моногліцеридів у кухонній солі, що полягає в екстракції ацетоном під дією ультразвуку в інтервалі частот 500–800 кГц, інтенсивністю 0.5–1.0 Вт/см² протягом 0.5–1.5 хв та визначенні вмісту моногліцеридів за різницею мас вихідної наважки та залишку після висушування при температурі 80–100 °С. Правильність методики перевірена методом «введено-знайдено», а також аналізом проб за розробленою методикою та методикою згідно [8] (табл.3).

Методика визначення моногліцеридів у кухонній солі

У хімічний реактор місткістю 200 мл (попередньо висушений до постійної маси разом з фільтром "біла стрічка") поміщують 100 г досліджуваної проби кухонної солі, що містить моногліцериди, й зважують з точністю не більше 0.2 мг. Доливають 80-90 мл ацетону й діють ультразвуком частотою 500–800 кГц та інтенсивністю 0.5–1.0 Вт/см² протягом 0.5–1.5 хв. Рідку частину зливають через паперовий фільтр "біла стрічка" й цю операцію повторюють ще раз, після чого фільтр вкладають у стаканчик із залишком і висушують до постійної маси у сушильній шафі при 80-100°С. Вміст моногліцеридів визначають за формулою:

$$x = (a - b) \cdot 100/a, \%$$

де: x – вміст моногліцеридів в пробі, мас. %;

a – маса стаканчика, фільтра й проби до екстракції, г;

b – маса стаканчика, фільтра й проби після екстракції та висушування, г.

Література

1. Абрамович А.А. Технология получения маргаринов.–М.: Чезет, 2012.– 191 с.
2. Абрамович А.А., Тетельман Я.И. Моноглицериды дистиллированные, свойства и применение в пищевой промышленности.–М.: Чезет, 2012.– 165 с.
3. Фурман А.А., Бельды М. П., Соколов И.Д. Поваренная соль. Производство и применение в химической промышленности.–М.: Химия, 1989.– 272 с.
4. Матвеева Т.А., Бакланов А.Н., Селитренников Ю.Г. и Бакланова Л.В. Способ получения поваренной соли / А.с. №1491811, СССР.– Оpubл. 07.07.89.– Бюл. № 25.
5. Чмиленко Ф.А., Бакланова Л.В., Голик В.Б. и Бакланов А.Н. Способ получения фторированной соли / А.с. № 1623953 А1, СССР.– Оpubл. 22.02.1989. Бюл. №4.
6. Бакланов О.М., Авдєєнко А.П., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів.– Краматорськ: вид-во ДДМА, 2011.– 284 с.

7. Коренман И.М. Фотометрический анализ и методы определения органических соединений.- М.: Химия, 1975.- 360 с.
8. Бакланова Л.В., Чмиленко Ф.О., Бакланов О.М., Матвеева Т.О. Способ определения моноглицеридов в поваренной соли / А.с. №1610437А1, СССР.- Опубл. 30.11.1990.- Бюл № 44.
9. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл.ред. И.П. Голямина – М.: Сов. энцикл., 1979.- 400 с.
10. Чмиленко Ф.О., Бакланов О.М. Використання ультразвукового випромінювання у хімічному аналізі: монографія. - Горлівка: ПП «Видавництво Ліхтар», 2009.- 172 с.

References

1. Abramovich A.A. Tehnologiya polucheniya margarinov.-M.: SHezet, 2012.- 191 s.
2. Abramovich A.A., Tetel'man YA.I. Monoglyceridy' distillirovanny'e, svoystva i primeneniye v pisch'evoy promy'shlennosti.-M.: SHezet, 2012.- 165 s.
3. Furman A.A., Bel'dy' M. P., Sokolov I.D. Povarennaya sol'. Proizvodstvo i primeneniye v himicheskoy promy'shlennosti.-M.: Himiya, 1989.- 272 s.
4. Matveeva T.A., Baklanov A.N., Selitrennikov YU.G. i Baklanova L.V. Sposob polucheniya povarennoy soli / A.s. №1491811, SSSR.- Opubl. 07.07.89.- Byul. № 25.
5. Chmilenko F.A., Baklanova L.V., Golik V.B. i Baklanov A.N. Sposob polucheniya ftorirovannoy soli / A.s. № 1623953 A1, SSSR.- Opubl. 22.02.1989. Byul. №4.
6. Baklanov O.M., Avde"e"nko A.P., Chmilenko F.O., Baklanova L.V. Anali'tichna hi'mi'ya kuhonnoï soli' ta rozsoliv.- Kramators'k: vid-vo DDMA, 2011.- 284 s.
7. Korenman I.M. Fotometricheskiy analiz i metody' opredeleniya organicheskikh soedineniy.- M.: Himiya, 1975.- 360 s.
8. Baklanova L.V., Chmilenko F.O., Baklanov O.M., Matve"e"va T.O. Sposob opredeleniya monoglyceridov v povarennoy soli / A.s. №1610437A1, SSSR.- Opubl. 30.11.1990.- Byul № 44.
9. Ul'trazvuk. Malen'kaya e`nciklopediya / Gl.red. I.P. Golyamina - M.: Sov. e`ncikl., 1979.- 400 s.
10. Chmilenko F.O., Baklanov O.M. Vikoristannya ul'trazvukovogo vipromi'nyuvannya u hi'mi'chnomu analizi': monografi'ya. - Gorli'vka: PP «Vidav-nictvo Li'htar», 2009.- 172 s.

Поступила в редакцию 26 июня 2012 г.

О. И. Юрченко, А. Н. Бакланов. Ультразвук при определении эмульгаторов на основе моноглицеридов дистиллированных в кухонной соли.

Изучено использование ультразвука при определении моноглицеридов в кухонной соли, включающее их экстракцию ацетоном под действием ультразвука частотой 500–800 кГц, интенсивностью 0,5–1 Вт/см² в течении 0,5–1,5 мин. Определено содержание эмульгаторов по разности масс исходной навески и остатка после высушивания при температуре 80–100 °С.

Ключевые слова: кухонная соль, моноглицериды, ультразвук, частота, интенсивность.

O. I. Yurchenko, A. N. Baklanov. Ultrasound at detection of emulgators on the base of monoglycerides distilled in common salt.

The influence of ultrasound at detection of monoglycerides in common salt, which includes their extraction by acetone under the action of ultrasound of 500-800 kHz frequency and a power of 0.5-1 W/cm² during 0.5-1.5 minutes. The emulgator content was detected by the difference of masses of the initial sample and the residue after its drying at 80-100 °C.

Key words: common salt, monoglycerides, ultrasound, frequency, power.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 615.327.074:543.422:546.42

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

А. В. Чуенко, А. В. Латаева, Л. Б. Солодова, Е. М. Никипелова,
Е. М. Коева, К. А. Коева, А. В. Добрынин*

Приведены результаты электротермического атомно-абсорбционного определения меди в минеральных водах с минерализацией до 360 г/дм^3 . Проведен метрологический контроль метода и подтверждена возможность его применения при анализе минеральных вод. Сопоставлены результаты анализа, полученные путём прямого атомно-абсорбционного определения меди и методом стандартных добавок для высокоминерализованных вод. Показано, что предел определения меди составляет 0.0006 мг/дм^3 при относительной погрешности 3 - 5 % и процентной мере правильности 98.9 %.

Ключевые слова: медь, электротермическая атомная абсорбция, минеральные воды, метрологический контроль.

Медь является жизненно важным элементом, который входит в состав многих витаминов, гормонов, ферментов, дыхательных пигментов, участвует в процессах обмена веществ, в тканевом дыхании и т. д. [1]. Медь входит в перечень компонентов, контроль которых необходим и регламентирован ДСТУ 878-93 “Води мінеральні фасовані. Технічні умови”. Благодаря низкому пределу определения, точности и экспрессности анализа, электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС) нашла широкое применение при определении меди в различных объектах [2-5]. Однако прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение микрограммовых количеств элементов в природных водах затруднено из-за мешающего влияния сопутствующих компонентов. Для устранения этого влияния применяются различные подходы, такие как модификация матрицы с помощью нитрата аммония [6], смеси нитрата аммония и натриевой соли изоникотиноилгидразона пировиноградной кислоты [7], применение экстракционного выделения комплексов определяемых элементов с пиrolлидин-дитиокарбаматом аммония в метилизобутилкетоне [8], предварительное сорбционное концентрирование на композиционном сорбенте на основе полиакрилонитрильного волокна и окисленного угля, модифицированных N-бензоилфенилгидроксиламиноом и дифенилтиоугидроксамовой кислотой [9]. Ранее нами было показано, что при определении меди в минеральных водах (МВ) с минерализацией до 10 г/дм^3 введенные добавки стандартных растворов обнаружены, в основном, с процентной мерой правильности 90-110 % от введенного количества меди [10]. Эти результаты хорошо согласуются с нормами относительной погрешности определения меди 20 и 40 % при содержании металла от 10 до 50 мкг/дм^3 и от 1 до 10 мкг/дм^3 , соответственно [3].

Однако согласно требованиям ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 [11] при исследовании конкретных объектов необходим контроль метрологических характеристик. **Цель настоящей работы** – вычислить нижний предел обнаружения меди, сходимость метода и его правильность при ЭТААС-анализе меди в минеральных водах, используя методы “введено-найдено” и метод стандартных добавок.

Экспериментальная часть

Основной раствор меди 0.01 мг/см^3 в 0.2 %-ном растворе азотной кислоты марки ОСЧ готовили из растворов стандартных образцов МСО 0523:2003 с концентрацией 1.00 мг/см^3 . Градуировочные растворы с концентрацией 10 – 40 мкг/дм^3 готовили в день определения. В качестве объектов исследования выбраны минеральные воды с минерализацией (М) от 0.3 до $360,0 \text{ г/дм}^3$. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115 М1 с дейтериевым корректором фона и электротермическим атомизатором Графит-5. Использовали графитовые

* ГУ “Український НІІІ медичинської реабілітації і курортології МЗ України”, 65014, г. Одеса – 14, Лермонтовський пер., 6, e-mail: center@kurort.odessa.net

© А. В. Чуенко, А. В. Латаева, Л. Б. Солодова, Е. М. Никипелова, Е. М. Коева, К. А. Коева, А. В. Добрынин, 2012

кюветы с пиролитическим покрытием, спектральную лампу ЛС с полым катодом фирмы “Эко-ника”. В качестве защитного газа применяли высокочистый аргон. Атомное поглощение измеряли по резонансной линии меди 324.7 нм при ширине щели 0.4 нм в режиме “газ-стоп” на стадии атомизации. Анализируемые растворы в объеме 20 мкл с помощью автоматического дозирования вводили в графитовую печь и проводили термическую обработку по заданной программе: высушивание 30 с при 90 °С, озоление 10 с при 700 °С, атомизация 5 с при 2000-2300 °С. Измеряемые образцы минеральных вод перед определением подкисляли путем добавления 1 капли 8 %-ной азотной кислоты к 2 см³ пробы.

Массовую концентрацию меди рассчитывали по формуле:

$$C_{Cu} = C_{измер.} \cdot F, \text{ где}$$

$C_{измер.}$ – концентрация меди, найденная по градуировочной зависимости;
 F – кратность разбавления пробы.

Результаты и их обсуждение

Для проверки правильности результатов измерения содержания меди в гидрокарбонатно-кальциевой минеральной воде “Монастырская” с минерализацией 0.33 г/дм³ использован метод “введено-найденно”. В разбавленную в 2 раза пробу было внесено 6.2 мкг/дм³ меди. Как видно из представленных в табл. 1 результатов десяти определений пробы без добавки и пробы с добавкой, внесенная добавка обнаружена с процентной мерой правильности 98.9 % и относительной погрешностью 4.3 и 5.0 %, соответственно. Таким образом, поскольку внесенная в образец добавка меди практически полностью обнаружена, можно предположить, что результаты определения меди в слабоминерализованных водах достаточно надежны и корректны. Ранее на примерах минеральных вод “Шабелинская”, “Лужанская” и “Монастырская” результаты определения меди были подтверждены методом вольтамперометрии и методом стандартных добавок, когда градуирование производится на каждом отдельном образце минеральной воды [10].

Таблица 1. Результаты определения содержания меди методом “введено-найденно” в минеральной воде “Монастырская”, АР Крым, г.Алушта, М = 0.33 г/дм³

№ определения	Концентрация меди, мкг/дм ³	
	Проба без добавки	Проба с добавкой
1	5.73	11.23
2	5.97	12.01
3	6.04	12.03
4	6.15	12.23
5	6.16	12.23
6	6.26	12.25
7	6.41	12.75
8	6.46	12.85
9	6.55	12.95
10	6.55	13.06
\bar{X}	6.23	12.46
Среднеквадратичное отклонение, S	0.27	0.62
Относительное стандартное отклонение, S _r , %	4.3	5.0
Процентная мера правильности, %	98.9	

При медико-биологической оценке качества и ценности минеральных вод для определения перспективности их практического использования при промышленном фасовании обязательно определение ряда металлов, в т. ч. и меди. В табл. 2 представлены результаты определения содержания меди в некоторых минеральных водах, а также их химический макросостав, содержание метакремниевой и ортоборной кислот [12]. При определении меди в минеральных водах с высокой минерализацией использовали такую же методику, как и для слабоминерализованных вод, но с предварительным разбавлением образцов в 20-50 раз и последующим умножением

результатов на кратность разбавления. В табл. 3 приведены результаты прямого определения меди в разбавленных растворах, а также методом стандартных добавок от 10 до 30 мкг/дм³.

Таблица 2. Результаты определения содержания меди в минеральных водах

Наименование МВ	Формула химического состава	Содержание, мг/дм ³		
		биологически активных компонентов и соединений		медь
		метакремниевая кислота	ортоборная кислота	
АР Крым, г. Саки, "Кримська"	$M_{2.08} \frac{Cl\ 51\ HCO_3\ 42\ SO_4\ 7}{(Na + K)\ 97\ Ca\ 2\ Mg\ 1}$	21.05	29.40	0.0041
Закарпатская обл., Свалявский р-н, "Поляна Квасова"	$M_{9.92} \frac{HCO_3\ 88\ Cl\ 12}{(Na + K)\ 94\ Na\ 4\ Mg\ 2}$	18.51	243.50	0.0014
Закарпатская обл., Свалявский р-н, "Лужанська 3"	$M_{3.07} \frac{HCO_3\ 96\ Cl\ 3\ SO_4\ 1}{(Na + K)\ 78\ Ca\ 20\ Mg\ 2}$	31.07	69.35	0.0020
Запорожская обл., "Молочанська"	$M_{0.78} \frac{HCO_3\ 37\ Cl\ 32\ SO_4\ 31}{(Na + K)\ 54\ Ca\ 28\ Mg\ 19}$	45.00	< 0.80	0.0057
Херсонская обл., "Каховка"	$M_{0.71} \frac{HCO_3\ 49\ SO_4\ 26\ Cl\ 25}{Ca\ 37\ (Na + K)\ 33\ Mg\ 30}$	17.88	3.00	0.0040
Днепропетровская обл., г. Павлоград, "Бірюзова"	$M_{0.37} \frac{HCO_3\ 54\ Cl\ 24\ SO_4\ 22}{(Na + K)\ 78\ Ca\ 13\ Mg\ 9}$	47.32	5.47	0.0074
Запорожская обл., "Мирненська"	$M_{0.80} \frac{HCO_3\ 40\ Cl\ 34\ SO_4\ 26}{(Na + K)\ 88\ Ca\ 7\ Mg\ 5}$	21.14	7.20	0.0131
Полтавская обл., Кременчугский р-н, "Станислава"	$M_{0.72} \frac{HCO_3\ 73\ SO_4\ 14\ Cl\ 13}{Ca\ 42\ (Na + K)\ 35\ Mg\ 23}$	22.31	< 0.80	0.0017
Тернопольская обл., Залищицкий р-н, "Дзвінка"	$M_{0.43} \frac{HCO_3\ 90\ Cl\ 9\ SO_4\ 1}{Ca\ 75\ Mg\ 22\ (Na + K)\ 3}$	18.16	< 0.80	0.0018

Таблица 3. Сравнение результатов определения меди в высокоминерализованных водах прямым определением разбавленных образцов и методом стандартных добавок

Анализируемая МВ	Концентрация меди, мкг/дм ³		Минерализация, г/дм ³ Основные компоненты, г/дм ³
	Прямое ЭТААС определение	Метод стандартных добавок	
Запорожская обл., г. Бердянск, санаторий "Лазурный", скв. № 746-Г	6.70	9.0±2.0	58.86 Cl ⁻ 36.21 Na ⁺ + K ⁺ 19.36
г. Одесса, Куяльницкий лиман	30.00	8.0±1.0	198.89 Cl ⁻ 120.70 Na ⁺ + K ⁺ 58.64
Ивано-Франковская обл., с. Межгорье, ист. № 2С	7.00	0.6±0.1	318.33 Cl ⁻ 188.15 Na ⁺ + K ⁺ 122.96
Львовская обл., г. Трускавец, скв. № 28 РГ	157.00	3.0±0.5	358.54 Cl ⁻ 177.5 Na ⁺ + K ⁺ 124.15

Как видно из представленных в табл. 3 результатов, прямое ЭТААС-определение меди в водах с минерализацией от 199 до 358 г/дм³ приводит к завышенным на 1-2 порядка результатам.

К таким объектам необходимо использовать специальные подходы по градуированию с помощью метода стандартных добавок. Предел обнаружения меди, равный 0.6 мг/дм^3 , определяли как удвоенное значение среднеквадратичного отклонения 20-кратного измерения меди в нулевом растворе.

Таким образом, способ электротермического атомно-абсорбционного определения меди позволяет определять медь в минеральных водах с относительным стандартным отклонением от 3 до 5 %, нижним пределом обнаружения 0.6 мг/дм^3 и процентной мерой правильности 98.9 %.

Литература

1. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биоэлементы в медицине. М.: Мир, 2004. 272 с.
2. Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб РД 52.24.377-2008. М.: Росгидромет, 2008. 21 с.
3. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
4. Ермаченко Л. А., Ермаченко В. М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Под ред. Л.Г. Подуновой. М.:ПАИМС, 1999. 220 с.
5. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
6. Е. М. Никипелова, Г. В. Решетник, Л. Б. Солодова, Т. Г. Филипенко, Т. В. Ларченко. Перспективность использования атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы при анализе минеральных вод // Химия и технология воды. 2002. Т.24, № 5. С.473-480.
7. С. Н. Сухарев, О. Ю. Сухарева, Н. И. Мишанич, М. В. Сливка. Атомно-абсорбционное определение меди в морской воде и природных рассолах // Химия и технология воды. 2004. Т.26, № 6. С.567-573.
8. Robert R. Brooks, Bob J. Presley, Isaac R. Kaplan. APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic-absorption spectrophotometry // Talanta. 1967. Vol.14, № 7. P.809-816.
9. А. И. Самчук. Сорбционное концентрирование и атомно-абсорбционное определение подвижных форм тяжёлых металлов в природных объектах // Химия и технология воды. 2000. Т.22, № 3. С.274-280.
10. А. В. Чуенко, А. В. Латаева, Е. М. Никипелова. Электротермическое атомно-абсорбционное определение меди и цинка в минеральных водах и пелоидах // Химия и технология воды. 2009. Т.31, № 1. С.50-56.
11. ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій.
12. О. М. Нікіпелова, Т. Г. Філіпенко, Л. Б. Солодова. Посібник з методів контролю природних мінеральних вод, штучно-мінералізованих вод та напоїв на їх основі/ Мін-во охорони здо-ров'я України; Укр. наук.-досл. Ін-т медичної реабілітації та курортології. Одеса, 2002. Ч. 1. Фізико-хімічні дослідження. 2002. 96 с.

References

1. Skal'nyj A. V., Rudakov I. A. Bioelementy v medicine. M.: Mir, 2004. 272 s.
2. Massovaja koncentracija aljuminija, berillija, vanadija, zheleza, kadmija, kobal'ta, marganca, medi, molibdena, nikelja, svinca, serebra, hroma i cinka v vodah. Metodika vypolnenija izmerenij metodom atomnoj absorbcii s prjamoj elektrotermicheskoj atomizacijej prob RD 52.24.377-2008. M.: Rosgidromet, 2008. 21 s.
3. GOST R 51309-99 Voda pit'evaja. Opredelenie soderzhanija elementov metodami atomnoj spek-trometrii.
4. Ermachenko L. A., Ermachenko V. M. Atomno-absorbcionnyj analiz s grafitovoj pech'ju / Pod red. L.G. Podunovoj. M.:PAIMS, 1999. 220 s.
5. Pupyshev A. A. Atomno-absorbcionnyj spektral'nyj analiz. M.: Tehnosfera, 2009. 784 s.
6. E. M. Nikipelova, G. V. Reshetnik, L. B. Solodova, T. G. Filipenko, T. V. Larchenko. Perspektiv-nost' ispol'zovanija atomno-absorbcionnoj spektrometrii s elektrotermicheskoj atomi-

- zaciej probej pri analize mineral'nyh vod // Himija i tehnologija vody. 2002. T.24, № 5. S.473-480.
7. S. N. Suharev, O. U. Suhareva, N. I. Mishanich, M. V. Slivka. Atomno-absorbicijnoe opredelenie medi v morskoj vode i prirodnyh rassolah // Himija i tehnologija vody. 2004. T.26, № 6. S.567-573.
 8. Robert R. Brooks, Bob J. Presley, Isaac R. Kaplan. APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic-absorption spectrophotometry // Talanta. 1967. Vol.14, № 7. P.809-816.
 9. A. I. Samchuk. Sorbcijnoe koncentrirovanie i atomno-absorbicijnoe opredelenie podviznyh form tjazholyh metallov v prirodnyh ob'ektah // Himija i tehnologija vody. 2000. T.22, № 3. S.274-280.
 10. A. V. Chuenko, A. V. Lataeva, E. M. Nikipelova. Elektrotermičeskoe atomno-absorbicijnoe opredelenie medi i cinka v mineral'nyh vodah i peloidah // Himija i tehnologija vody. 2009. T.31, № 1. S.50-56.
 11. DSTU ISO/IEC 17025:2006 Zagal'ni vimogi do kompetentnosti viprobuval'nih ta kalibruval'nih laboratorij.
 12. O. M. Nikipelova, T. G. Filipenko, L. B. Solodova. Posibnik z metodiv kontrolju prirodnih miner-al'nih vod, shtucho-mineralizovanih vod ta napoiv na ih osnovi/ Min-vo ohorony zdorov'ja Ukrainy; Ukr. nauk.-dosl. In-t medicnoi reabilitacii ta kurortologii. Odesa, 2002. Ch. 1. Fiziko-himichni doslidzhennja. 2002. 96 s.

Поступила в редакцию 28 июня 2012 г.

A. V. Чуєнко, A. V. Латаєва, Л. Б. Солодова, O. M. Нікіпелова, O. M. Коєва, K. A. Коєва, O. V. Добринін. Електротермічне атомно-абсорбційне визначення міді в мінеральних водах.

Наведено результати електротермічного атомно-абсорбційного визначення міді в мінеральних водах з мінералізацією до 360 г/дм^3 . Проведено метрологічний контроль методу і підтверджено можливість його застосування при аналізі мінеральних вод. Співставлені результати аналізу, отримані шляхом прямого атомно-абсорбційного визначення міді і методом стандартних добавок для високомінералізованих вод. Показано, що межа визначення міді становить 0.0006 мг/дм^3 при відносній похибці 3 - 5% і процентній мірі правильності 98.9%.

Ключові слова: мідь, електротермічна атомна абсорбція, мінеральні води, метрологічний контроль.

A. V. Chuenko, A. V. Lataeva, L. B. Solodova, E. M. Nikipelova, E. M. Koeva, K. A. Koeva, A. V. Dobrynin. Electro-thermal atomic-absorption determination of copper in mineral waters.

The results of electro-thermal atomic-absorption determination of copper in mineral waters with salinity up to 360 g/dm^3 are provided. The metrological control of method is carried out and the possibility of its application in the analysis of mineral waters is confirmed. The results of the analysis obtained by direct atomic-absorption determination of copper and the method of standard additions of highly mineralized waters were compared. The detection limit of copper is 0.0006 mg/dm^3 with a relative error of 3 - 5% and the percentage measure of the correctness of 98.9%.

Key words: copper, electro-thermal atomic-absorption, mineral waters, metrological control.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 543.070:541.49

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНЕБА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСУЛЬФОФЕНИЛФЛУОРОНА И ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА

Т. С. Чмиленко, Л. А. Иваница, Ф. А. Чмиленко*

Разработан спектрофотометрический метод определения содержания цинеба в картофеле и коммерческом образце фунгицида защитно-контактного действия в виде тройного металлополимерного комплекса (ТМПК) дисульфопенилфлуорон–полигексаметиленгуанидиний хлорид–цинк. Найден оптимальные условия и спектрофотометрические характеристики комплекса, определено влияние посторонних ионов и производных дитиокарбаматов. Методика с использованием ТМПК позволяет определять содержания цинеба в интервале концентраций 0,1–10,0 мг/л.

Ключевые слова: спектрофотометрия, этилен-бис-дитиокарбамат цинка, 2,4-дисульфопенилфлуорон, полигексаметиленгуанидиний хлорид, тройной металлополимерный комплекс.

Фунгициды занимают особое место среди многочисленных видов загрязнений, вызывающих изменение экосистем. Их применение в борьбе с патогенными грибами растений приводит к накоплению в плодах и почве, что ставит вопрос о разработке экспрессных методов определения остаточных количеств фунгицидов в сельскохозяйственной продукции и объектах окружающей среды.

Производное дитиокарбаминовой кислоты, техническое название: дитан Z-78, дитекс, лонакол, аспор, кипцин, лонакол, парцат – цинеб относится к фунгицидам для опрыскивания зеленых растений, является составной частью фунгицида купрозан (смесь цинеба с комплексом гидроксида и хлорида меди) [1]. Принятое для Европейского союза ПДК дитиокарбаматов в пищевых продуктах составляет 2–7 мг/кг [2]. Согласно СанПиН № 2264-80, СанПиН №4630-88 и ТУ № 1287-75 значения ПДК цинеба: 0,2 мг/кг в почве; 0,03 мг/л в воде; 0,0004 мг/л в воде рыбохозяйственного назначения; 0,5 мг/л в воздухе. Максимально допустимое содержание цинеба в картофеле – 0,1 мг/кг, в зерновых – 0,2 мг/кг, в других растительных пищевых продуктах – 0,6 мг/кг, в малине, смородине, крыжовнике – не допускается.

Методы определения цинеба включают кислотный гидролиз дитиокарбамата до сероуглерода с последующим его газохроматографическим [4] и фотометрическим определением после адсорбции диэтиламинол с последующим образованием дитиокарбамата меди (предел обнаружения 5 мкг) [5], либо основаны на разложении цинеба соляной кислотой и дальнейшем определении цинка с сульфурасазеном [6]. Триоксифлуороны предложены как реагенты для определения дитиокарбаматных фунгицидов в присутствии цетилпиридиний бромида (интервал обнаружения 0,2–2,7 мг/л) [2,3]. Предел обнаружения известных методик определения цинеба значительно превышает ПДК, поэтому актуальной остается задача разработки новых чувствительных и экспрессных неразрушающих методик определения остаточных количеств цинеба.

Расширяют возможности аналитических методик и повышают чувствительность аналитической реакции органический реагент (ОР) – металл введением в систему третьего компонента – катионного полиэлектролита (кПЭ) [7]. Цель данной работы – разработка методики определения цинеба с пределом обнаружения на уровне ПДК по содержанию цинка дисульфопенилфлуороном, предорганизованным кПЭ.

Экспериментальная часть

Оптическую плотность растворов измеряли на регистрирующем спектрофотометре SPECORD M-40 (Германия, точность измерения $\pm 0,001A$), кислотность растворов контролировали на иономере универсальном ЕВ-74 со стеклянным индикаторным электродом марки ЕСЛ-6307 (ТУ 25.05.2234-77) и хлорсеребряным электродом сравнения марки ЕВЛ-1М3.

* Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

Синтез цинеба проведен по [8], продукт обезвоживали высушивая до постоянной массы в сушильном шкафу при 90°C. Рабочий раствор цинеба готовили растворением навески массой 100 мг в 100 мл гидроксида натрия (0,1 моль/л).

Раствор ДСФФ ($C = 2,5 \times 10^{-4}$ моль/л) готовили растворением в этаноле (96%) с добавлением 1 мл 6 моль/л HCl.

Раствор ПГМГ ($M_r \approx 10^4$, $n = 56$) с $C = 2,5 \times 10^{-4}$ моль/л готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде.

Раствор соли цинка с $C_{Zn} = 2,5 \times 10^{-4}$ моль/л готовили растворением точной навески $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ в бидистиллированной воде.

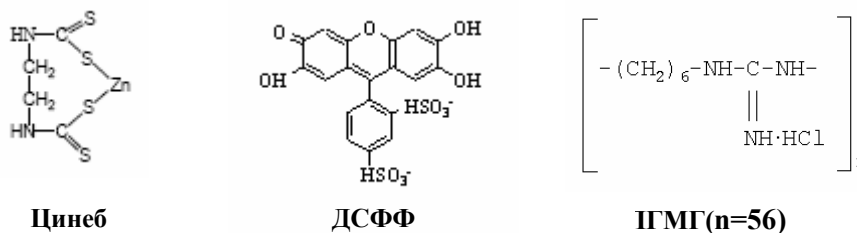


Рис. 1. Структурные формулы реагентов

Буферный раствор с pH 8,5 готовили смешиванием 15 мл 0,1 моль/л HCl и 85 мл 0,05 моль/л раствора $Na_2B_4O_7$, приготовленного растворением 6,180 г $Na_2B_4O_7$ в 50 мл 1 моль/л NaOH и доводили объем до 500 мл бидистиллированной водой.

Растворы солей, содержащих мешающий анион, готовили растворением солей щелочных металлов в бидистиллированной воде. Растворы солей, содержащих мешающий катион готовили по [9].

Рабочие растворы готовили разбавлением исходных в день эксперимента. Все реактивы, использованные в работе были квалификации не ниже «х.ч.».

Для обработки экспериментальных данных по методу Гиббса-Розенбома пользовались компьютерной программой Statistica 6.0, где используется треугольная система координат на плоскости или в пространстве.

Результаты и их обсуждение

ПГМГ взаимодействует как с цинком с образованием макрометаллохелатного комплекса [10], так и с анионными формами ДСФФ [11], приводя к усилению кислотных свойств оксигрупп ОР. Введение ПГМГ в раствор ОР с целью предорганизации красителя и получения максимального аналитического сигнала при комплексообразовании с металлом описано в [11-13]. Спектры поглощения красителя, комплекса ДСФФ–Zn, ассоциата ДСФФ–ПГМГ и тройной системы ПГМГ – ДСФФ – Zn представлены на рис. 2. В присутствии ПГМГ полоса поглощения комплекса Zn–ДСФФ ($\lambda_{max} = 512$ нм) батохромно смещается на 28 нм за счет образования тройного комплекса ПГМГ – ДСФФ – Zn.

Оптимальное pH комплексообразования Zn с ДСФФ в водном [14] и водно-полиэлектrolитном растворе лежит в области pH 7,5 – 8,8 (рис. 3). Для исследования выбран боратный буферный раствор с pH 8,5 (объем аликвоты 3 мл).

Предорганизация ДСФФ полиионом позволяет получить максимальную интенсивность сигнала при $\lambda = 540$ нм, оптическая плотность возрастает в 1,5 раза по сравнению с бинарным комплексом. Введение ПГМГ в раствор комплекса Zn – ДСФФ улучшает аналитические характеристики системы, однако оптическая плотность повышается только в 1,2 раза. Предорганизация ОР путем введения водорастворимых полиэлектролитов, в частности ПГМГ, обусловлена изменением конформации поликатиона под действием анионных форм ОР и их сольubilизации в гидрофобную фазу водно-полиэлектrolитного раствора [15]. В области концентрации ПГМГ от 2×10^{-7} до 1×10^{-6} моль/л в системе ДСФФ – ПГМГ – Zn наблюдается увеличение аналитического сигнала (рис. 4), характерное для двойных систем ПГМГ – ТОФ [15] и объясняется полиэлек-

тролитным эффектом поликатиона. Максимальной оптической плотности соответствует молярное соотношение ПГМГ : Zn : ДСФФ = 1 : 5 : 5.

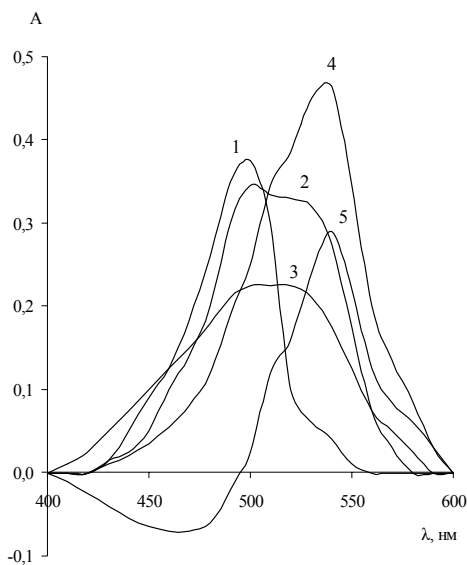


Рис. 2. Спектры поглощения: 1 – ДСФФ; 2 – ДСФФ – Zn; 3 – ДСФФ – ПГМГ; 4, 5 – ДСФФ – ПГМГ – Zn. Раствор сравнения – вода (1-4), ассоциат ПГМГ – ДСФФ (5).
 $C_{\text{ДСФФ}} = C_{\text{ПГМГ}} = C_{\text{Zn}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л; рН 8,5; $\ell = 1$ см.

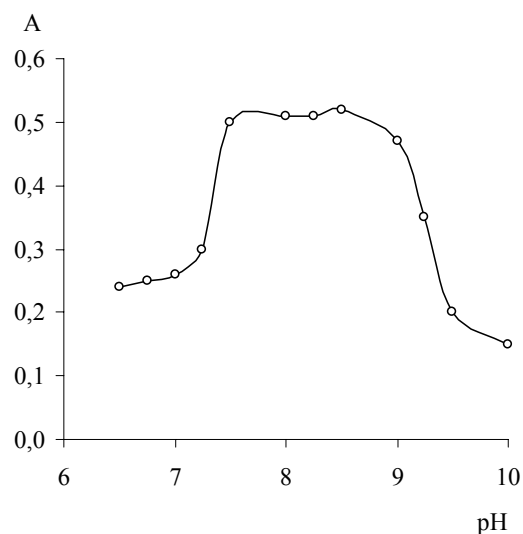


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов ПГМГ – ДСФФ – Zn от кислотности среды. $C_{\text{ДСФФ}} = C_{\text{ПГМГ}} = C_{\text{Zn(II)}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л; $\lambda = 540$ нм; рН 8,5; $\ell = 1$ см.

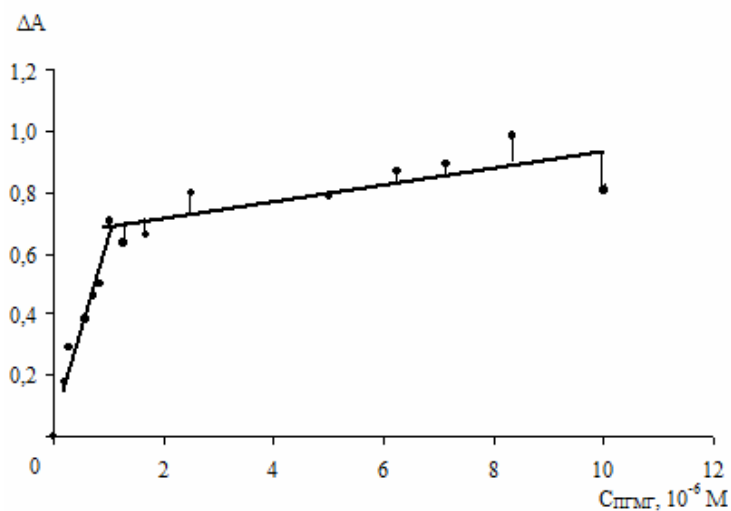


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов Zn – ДСФФ от концентрации ПГМГ. $\lambda = 540$ нм; рН 8,5; $\ell = 5$ см; $C_{\text{Zn}} = C_{\text{ДСФФ}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л. Раствор сравнения – система Zn – ДСФФ.

Молярное соотношение компонентов в ТМПК определено методом молярных отношений (рис. 5, а) при постоянной концентрации ПГМГ и методом Гиббса-Розенбома (рис. 5, б). Согласно [12] Zn с ДСФФ в водной среде образует два комплекса 1:1 (рН 8,5) и 1:2 (рН 10,0). В водно-полиэлектrolитном растворе методом молярных отношений найдены молярные соотношения Zn : ДСФФ 1 : 1 и 1 : 2 (насыщение по металлу) и 1 : 1 (насыщение по красителю).

Полимерные лиганды ПГМГ с ионами цинка образуют макрометаллохелатные комплексы [10]. При этом ПГМГ может занимать от 1 до 4 координационных мест Zn в области

$C_{\text{ПГМГ}}=10^{-3}$ моль/л. Наличие незамкнутых изохром на треугольной диаграмме (рис. 5, б) показывает, что в разбавленных растворах ПГМГ макромолекула координирует два иона Zn (точка 2) или образует ассоциат состава ПГМГ(ДСФФ)₂ (точка 1). Образование тройного металлополимерного комплекса подтверждается наличием замкнутых изохром на треугольнике состава (точки 3 и 4 на рис. 5, б). Точки 3 и 4 (рис. 5, в) на четырехмерной диаграмме рассеяния соответствуют максимумам оптической плотности и позволяют предположить образование в растворе комплексов двух типов – ПГМГ : (Zn : ДСФФ)₂ и ПГМГ : (Zn : ДСФФ)₅, последний из которых характеризуется максимальной оптической плотностью.

Поверхность эффективности аналитического сигнала в тройной системе ПГМГ – ДСФФ – Zn (рис. 5,б) отражает взаимное влияние основных составляющих смеси и выражается уравнением зависимости оптической плотности от состава:

$A=1,2461 \times X - 0,0687 \times Y + 0,5302 \times Z - 4,2469 \times X \times Y - 3,7867 \times X \times Z + 1,9541 \times Y \times Z + 21,7478 \times X \times Y \times Z$, где X, Y, Z – мольные доли ПГМГ, ДСФФ и Zn соответственно.

Образование ТМПК цинка с ПГМГ и ДСФФ представляет интерес для разработки экспрессной методики определения цинба, основанной на разрушении дитиокарбамата цинка при помощи ПГМГ с последующим фотометрическим определением цинка в виде ТМПК: ПГМГ – ДСФФ – Zn.

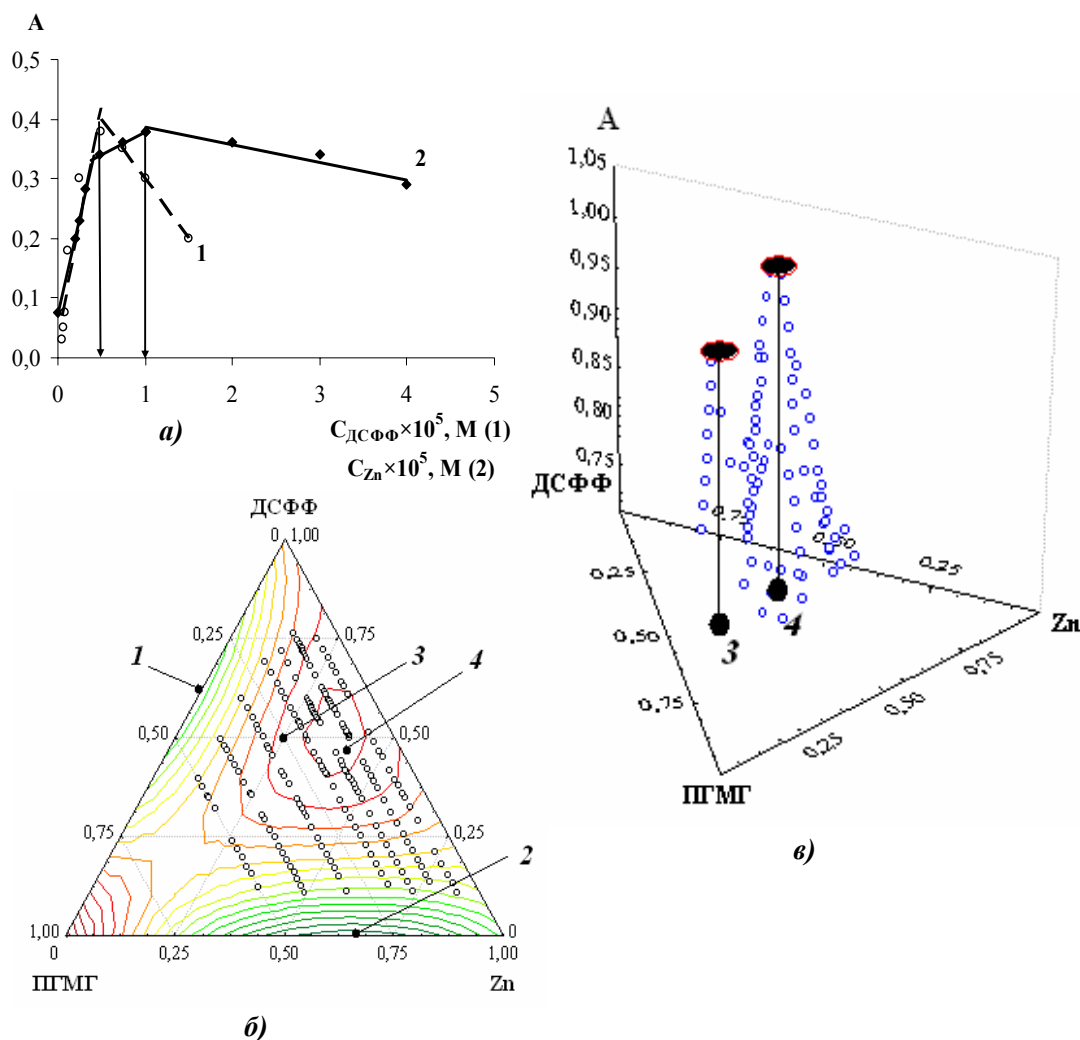


Рис. 5. Молярные отношения компонентов тройного металлополимерного комплекса: а – метод молярных отношений; б – треугольная диаграмма Гиббса-Розенблома; в – четырехмерная диаграмма рассеяния оптической плотности системы ПГМГ – ДСФФ – Zn. а) 1 – $C_{\text{Zn}} = C_{\text{ПГМГ}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л; 2 – $C_{\text{ДСФФ}} = C_{\text{ПГМГ}} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л. б, в) $\Sigma C = 1 \times 10^{-5}$ моль/л; pH 8,5; $l = 5$ см.

Методика определения цинеба

Построение градуировочного графика

В мерные колбы емкостью 25 мл вносили 0,5 мл раствора ДСФФ с $C = 2,5 \times 10^{-4}$ моль/л, 1 мл раствора ПГМГ с $C = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, 0,05; 0,12; 0,25; 0,5; 1,0; 1,75; 2,5; 5,0; 7,5 мл раствора цинеба с $C = 30,8$ мг/л, прибавляли 3 мл боратного буферного раствора с pH 8,5. Доводили объем бидистиллированной водой до метки, перемешивали и через 15 мин измеряли оптическую плотность раствора при 540 нм относительно холостого раствора, содержащего все реактивы, кроме цинеба. Градуировочный график (ГГ), представленный на рис. 6, линейен в диапазоне концентраций $C_{\text{цинеб}} = 0,1-10,0$ мг/л, чувствительность метода сопоставима с существующей методикой определения цинеба в виде фенилфлуоронового комплекса цинка в присутствии ЦПБ [2], интервал линейности расширен до 0,1–10,0 мг/л (для системы ДСФФ – Zn – ЦПБ 0,2-2,7 мг/л).

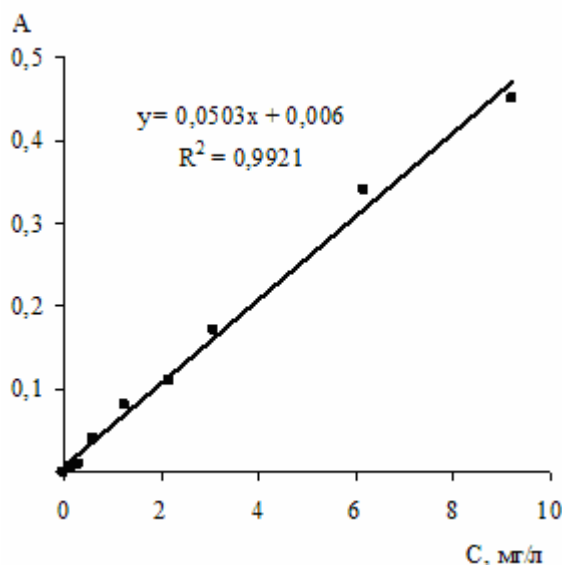


Рис. 6. Градуировочный график для определения цинеба. $C_{\text{ДСФФ}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{ПГМГ}} = 1 \times 10^{-6}$ моль/л, $\lambda = 540$ нм, $\ell = 5$ см, pH 8,5. Раствор сравнения – ДСФФ – ПГМГ.

Влияние мешающих катионов, анионов и дитиокарбамата натрия (набам) на определение цинеба в виде ТПК: ПГМГ – ДСФФ – Zn приведены в таблице 1. Избыточное количество цинка, мешающее определению цинеба удаляют, проводя экстракцию цинеба в хлороформ. Мешают определению цинеба в любых количествах йоны: Fe(II), Fe(III), Cd(II), V(V), Cr(VI). Набам не мешает определению цинеба в концентрации ниже 300 мг/л.

Таблица 1. Влияние посторонних ионов на определение цинеба.

Анион	Концентрация, мг/л	Катион	Концентрация, мг/л
Cl ⁻	1000	Zn(II)	0,1
Br ⁻	150	Cu(II)	400
CO ₃ ²⁻	200	Co(II)	500
SO ₄ ²⁻	100	Mo(VI)	150
PO ₄ ²⁻	20	Mn(II)	50
C ₂ O ₄ ²⁻	200	Cr(III)	10
NO ₃ ⁻	150	Ca(II)	30

*В пробе $C_{\text{цинеб}} = 0,4$ мг/л.

Определение содержания цинеба в коммерческом образце фунгицида

Для анализа отбирали пробы фунгицида защитно-контактного действия «Цинеб 80%, с.п.» (ООО «Урожайная ферма»). Цинеб в присутствии влаги и света нестабилен, поэтому отбор пробы и проведение анализа проводили согласно рекомендациям [8].

Пробы «цинеб 80%, с.п.» массой 100 мг встряхивали в течении 1 ч. со 100 мл хлороформа. Фильтровали, массу осадка на фильтре учитывали при расчетах. Фильтрат выпаривали на во-

дяной бане (90°C), остаток растворителя удаляли в сушильном шкафу в потоке сухого воздуха (50°C). Сухой остаток цинеба растворяли в 0,1 моль/л гидроксида натрия и определяли в соответствии с процедурой, описанной для построения ГГ. В качестве альтернативного метода проводили атомно-абсорбционное определение цинеба по содержанию цинка в дитиокарбамате. При анализе (n=3, P=0,95) образцов с заявленным производителем содержанием цинеба 80% найдено спектрофотометрическим методом: $71,7 \pm 0,07\%$ ($S_r = 0,028$), атомно-абсорбционным: $71,8 \pm 0,04\%$ ($S_r = 0,017$).

Методика определения содержания цинеба в соке картофеля

Измельчали образцы картофеля на мелкой терке, отделяли сок от мякоти. Взвешивали 2 г картофельного сока на аналитических весах с точностью 0,0002 г, приливали известное количество цинеба и встряхивали смесь с хлороформом, готовили раствор и определяли содержание цинеба в соответствии с процедурой, описанной для построения ГГ. Результаты определений цинеба сведены в табл. 2. Альтернативным методом содержание цинеба по концентрации цинка в образце определено атомно-абсорбционным методом.

Таблица 2. Результаты определения содержания цинеба в картофеле (n=5, P=0,95)

Метод					
Спектрофотометрический			Атомно-абсорбционный		
Введено	Найдено	S_r	Введено	Найдено	S_r
0,60 мг/л	$0,61 \pm 0,06$ мг/л	0,02	0,60 мг/л	$0,59 \pm 0,07$ мг/л	0,03

Выводы

Для определения остаточных количеств фунгицида «Цинеб» разработана простая, экспрессная, чувствительная спектрофотометрическая методика, основанная на разрушении дитиокарбамата цинка катионным полиэлектролитом и последующем спектрофотометрическом определении в виде тройного металлополимерного комплекса ПГМГ – ДСФФ – Zn. Взаимодействие цинка с 2,4-дисульфобензилфлуороном в присутствии полигексаметиленгуанидиний хлорида проводят при pH 8,5, большинство сопутствующих ионов и дитиокарбамат натрия, допустимы при определении в значительных количествах. Чувствительность методики на уровне ПДК цинеба для картофеля и ниже ПДК для других растительных продуктов ($C_{\min} = 0,1$ мг/л, $\varepsilon = 7,2 \times 10^4$).

Литература

1. Иванова С.Н. Фунгициды и их применение // Труды Всесоюзного химического общества им. Д.Н. Менделеева. – 1964. – Т. 9. – №5. – С. 496-503.
2. Malik A.K., Kapoor J., Rao A.L.J. Simple and sensitive spectrophotometric determination of ziram, zineb and ferbam in commercial samples and foodstuffs using phenylfluorone / J. Environ. Monit. – 2000. – №2. – P. 367-371.
3. Zaijun L, You F, Zhongyun L, Jian T. Spectrophotometric determination of iron(III)-dimethyldithiocarbamate (ferbam) using 9-(4-carboxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyl-6-fluorone / Talanta, 2004. – V. 63. – P. 647-651.
4. Патент RU № 2013771. Способ количественного определения цинеба в кормовых корнеплодах // Халиулин Г.Л., Студенцов Ю.В., Марушкин Е.А., Сметов П.К. Опубл. 30.05.1994.
5. Prez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Toms V., Casajs R. Flow-injection fluorimetric determination of nabam and metham / Talanta, 1996. – V. 43. – P. 193-201.
6. Перегуд Е. А. Санитарно-химический контроль воздушной среды. Справочник. Л., «Химия», 1978. – 336 с.
7. Чмиленко Т. С. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе: моногр. / Т. С. Чмиленко, Ф. А. Чмиленко. – Д.: Изд-во ДНУ, 2012. – 224 с.
8. Мельников Н.Н. Пестициды — М.: Химия, 1987. — 712 с.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Наука, 1964. – 202 с.

10. Нижник В.В., Нижник Т.Ю., Малишева М.Л., Астрелін І.М. Асоціація іонів металів з водорозчинним полігексаметиленгуанідином солянокислим / Вопр. химии и химтехн. – 2006. – №6. – С. 120-124.
11. Чмиленко Т.С., Ключник Л.О., Пшедзял А.М., Чмиленко Ф.О. Асоціати дисульфофенілфлуорону з полігексаметиленгуанідином як аналітична форма для визначення вітаміну В12 // Вопр. химии и химтехн. – 2011. – №5. – С. 85-89.
12. Чмиленко Т. С., Чёрный А. Н., Чмиленко Ф. А. Спектрофотометрическое определение кобальта(II) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в присутствии полигексаметиленгуанидиний хлорида // Вестн. ДНУ: Химия. – 2010. – №12. – С. 10-14.
13. Чмиленко Т. С., Чёрный А. Н., Соловьёва А. С., Чмиленко Ф.А. Определение содержания металлов системой азокраситель–полигексаметиленгуанидиний хлорид–соль металла / Вестн. ДНУ. Сер. Ракетно-космическая техника.–2010. – №15. – С. 47-53.
14. Назаренко В.А., Бирюк Е.А., Рубель А.П., Ульянова Т.Н. Триоксифлуороны как фотометрические реагенты на цинк / Журн. аналит. хим. – 1978. – Т. 33. – №5. – С. 903-908.
15. Чмиленко Т.С., Ключник Л.А., Бохан Ю.В., Чмиленко Ф.А. Особенности поведения салицилфлуорона в водно-полиэлектrolитных растворах / Вопр. химии и химтехн. – 2010. – №6. – С. 86-91.

References

1. Ivanova S.N. Fungicidy' i ih primeneniye // Trudy' Vsesoyuznogo himicheskogo obsch'estva im. D.N. Mendeleeva. -1964. - Т. 9. – №5. - PP. 496-503.
2. Malik A.K., Kapoor J., Rao A.L.J. Simple and sensitive spectrophotometric determination of ziram, zineb and ferbam in commercial samples and foodstuffs using phenylfluorone / J. Environ. Monit. – 2000. – №2. – PP. 367-371.
3. Zaijun L, You F, Zhongyun L, Jian T. Spectrophotometric determination of iron(III)-dimethyldithiocarbamate (ferbam) using 9-(4-carboxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyl-6-fluorone / Talanta, 2004. – V. 63. – P. 647-651.
4. Pat. RU № 2013771. Sposob kolichestvennogo opredeleniya cineba v kormovy'h korneplodah // Haliulin G.L., Studencov Yu.V., Marushkin E.A., Smetov P.K. Opubl. 30.05.1994.
5. Prez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Toms V., Casajs R. Flow-injection fluorimetric determination of nabam and metham / Talanta. – 1996. – V. 43. – PP. 193-201.
6. Peregud E. A. Sanitarno-himicheskiiy kontrol' vozdushnoy sredy'. Spravochnik. L.: Himiya, 1978. - 336 p.
7. Chmilenko T. S. Analiticheskaya himiya polie`lektrolitov i ih primeneniye v analize : monogr. / T. S. Chmilenko, F. A. Chmilenko. - D.: DNU, 2012. - 224 p.
8. Mel'nikov N.N. Pesticidy'. - M.: Himiya, 1987. — 712 p.
9. Korostelev P.P. Prigotovleniye rastvorov dlya himiko-analiticheskikh rabot. Izd. 2-e, pererab. i dop. - M.: Nauka, 1964. - 202 p.
10. Nijnik V.V., Nijnik T.YU., Malisheva M.L., Astrelin I.M. Asoc'iaciya i'oni'v metaliv z vodorozchinnim poli'geksametilenguani'dinom solyanokislim / Vopr. himii i himtehn. - 2006. - №6. - PP. 120-124.
11. Chmilenko T.S., Klyuchnik L.O., Pshedzyal A.M., Chmilenko F.O. Asoc'iaty disul'fofenil'fluoronu z poli'geksametilenguani'dinom yak anali'tichna forma dlya viznachennya vi'tami'nu B12 // Vopr. himii i himtehn. - 2011. - №5. - PP. 85-89.
12. Chmilenko T.S., Che'rny'y A.N., Chmilenko F.A. Spektrofotometrcheskoe opredeleniye kobal'ta(P) s 4-(2-piridnlazo)rezorcnnom v prisutstvii poligeksametilenguaniidiniy hlorida // Vestn. DNU: Ximiya. - 2010. - №12. - PP. 10-14.
13. Chmilenko T.S., Che'rny'y A.N., Solov'e'va A.S., Chmilenko F.A. Opredeleniye soderjaniya metallov sistemoy azokrasitel'-poligeksametilenguaniidiniy hlorid-sol' metalla / Bestn. DNU. Ser. Paketno-kosmicheskaya tehnika.-2010.- №15. - PP. 47-53.
14. Nazarenko V.A., Biryuk E.A., Rubel' A.P., Ul'yanova T.N. Trioksisfluorony' kak fotometricheskie reagenty' na cink / J. Analit. Chem. - 1978. - Т. 33. - №5. - PP. 903-908.
15. Chmilenko T.S., Klyuchnik L.A., Bohan Yu.V., Chmilenko F.A. Osobennosti povedeniya salicilfluorona v vodno-polie`lektrolitny'h rastvorah / Vopr. himii i himtehn. - 2010. - №6. - PP. 86-91.

Поступила в редакцию 30 июня 2012 г.

Т. С. Чмиленко, Л. О. Іваниця, Ф. О. Чмиленко. Спектрофотометричне визначення цинебу з використанням дисульфобензилфлуорону та полігексаметиленгуанідиній хлориду.

Розроблений спектрофотометричний метод визначення вмісту цинебу в картоплі та комерційному зразку фунгіциду захисно-контактної дії у вигляді потрійного металополімерного комплексу дисульфобензилфлуорон–полігексаметиленгуанідиній хлорид–цинк. Знайдені оптимальні умови та спектрофотометричні характеристики комплексу, визначений вплив сторонніх іонів і похідних дитіокарбаматів. Методика з використанням ПМПК дозволяє визначати вміст цинебу в інтервалі концентрацій 0,1-10,0 мг/л.

Ключові слова: спектрофотометрія, етилен-біс-дитіокарбамат цинку, 2,4-дисульфобензилфлуорон, полігексаметиленгуанідиній хлорид, потрійний металополімерний комплекс.

T. S. Chmilenko, L. A. Ivanitsa, F. A. Chmilenko. Spectrophotometric determination of zineb with disulfo-phenylfluorone and polyhexamethyleneguanidine chloride.

Spectrophotometric method for the determination of Zineb in potatoes and commercial sample of fungicide in the form of ternary metal-polymer complex disulfo-phenylfluorone–polyhexamethyleneguanidine chloride – Zn is presented. Optimal conditions, spectrophotometric characteristics of the complex and the effect of foreign ions and derivatives of dithiocarbamates is determined. The procedure with the using of TMPC allows to determine the content of Zineb in the concentration range of 0,1-10,0 mg/l.

Key words: spectrophotometry, zinc ethylene-bis-dithiocarbamate, 2,4-difulophenylfluorone, polyhexamethyleneguanidine chloride, ternary metal-polymer complex.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 543.544.943.3

ВОСХОДЯЩЕЕ ЭЛЮИРОВАНИЕ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА НОРМАЛЬНО-ФАЗОВЫХ СОРБЕНТАХ: СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ

А. Ю. Ренкевич, А. П. Бойченко, Л. П. Логинова, А. Ю. Куликов

В работе определены физико-химические характеристики (поверхностное натяжение и вязкость) мицеллярных подвижных фаз на основе катионного поверхностно-активного вещества цетилпиридиний хлорида с концентрацией 0.01, 0.02 и 0.03 М с добавками этанола, 1-пропанола, 1-бутанола или 1-пентанола. Исследовано влияние свойств подвижной фазы на скорость элюирования в восходящем режиме тонкослойной хроматографии. Показано, что вязкость мицеллярных подвижных фаз монотонно возрастает, а плотность уменьшается с увеличением объемной доли модификатора в мицеллярном элюенте. Поверхностное натяжение при введении спиртов в мицеллярный элюент уменьшается. Это приводит к увеличению времени элюирования в мицеллярной тонкослойной хроматографии (МТСХ). Значения факторов задерживания тестовых веществ (азорубин, бриллиантовый голубый) практически не зависят от доли модификатора в подвижной фазе для всех спиртов, за исключением этанола. Модель Гиддинга удовлетворительно описывает движение подвижной фазы в МТСХ для элюентов с различной концентрацией поверхностно-активного вещества (ПАВ) и долей модификатора.

Ключевые слова: мицеллярная тонкослойная хроматография, вязкость, поверхностное натяжение, модель Гиддинга.

Введение

Развитие практических применений любого метода химического анализа неразрывно связано с более глубоким пониманием его физико-химических основ [1, 2]. Это позволяет направленно подбирать оптимальные экспериментальные условия и заранее судить о применимости того или иного метода анализа для решения поставленных задач.

В отличие от газовой и колоночной хроматографии, где поступление подвижной фазы обусловлено перепадом давлений на входе и выходе из колонки, движение растворителя в тонкослойной хроматографии вызвано действием капиллярных сил. Жидкость вначале заполняет более узкие капилляры, затем заполняются более крупные. В тонкослойной хроматографии движение фронта жидкости определяется квадратичной зависимостью, которая достаточно хорошо изучена [2-4]. Так как в нормально-фазовой тонкослойной хроматографии используются летучие растворители, то значительное влияние на скорость движения фронта подвижной фазы оказывает насыщение камеры [5-8].

В мицеллярном варианте, в отличие от нормально-фазовой тонкослойной хроматографии, необходимость насыщать камеру отсутствует, т.к. используют лишь небольшие добавки органических растворителей к водным мицеллярным растворам поверхностно-активных веществ. Солюбилизация способствует уменьшению давления насыщенных паров растворителя над мицеллярным раствором и снимает необходимость насыщать хроматографическую камеру перед разделением.

Известно, что растворы поверхностно-активных веществ значительно влияют на поверхностное натяжение, потому поверхностное натяжение в случае мицеллярной тонкослойной хроматографии должно оказывать значительный эффект на скорость движения подвижной фазы.

В этой работе исследованы зависимости поверхностного натяжения, вязкости и плотности мицеллярных подвижных фаз содержащих 0.01 или 0.03 М катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), от объемной доли модификаторов. В качестве модификаторов мицеллярных подвижных фаз мы опробовали добавки (от 0.5 % до 8 % по объему) этанола, 1-пропанола, 1-бутанола и 1-пентанола.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы

Для приготовления 0.01 М раствора ЦПХ (Merck), модифицированного спиртом, использовали мерную колбу на 100 мл, куда вносили 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 6.0; 8.0 мл спирта (этанол «фарм.», 1-пропанол «х.ч.», 1-бутанол «х.ч.», 1-пентанол «х.ч.»); 10.0 мл 0.10 М раствора ЦПХ, приготовленного гравиметрически, и доводили до метки бидистиллированной водой. Подвижные фазы с содержанием 1-бутанола больше 10 % (по объему) и больше 3 % (по объему) 1-пентанола расслаивались. Аналогичным образом готовились подвижные фазы, содержащие 0.03 М ЦПХ.

Для приготовления немиецеллярных подвижных фаз также использовали мерную колбу на 100 мл, куда вносили 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 6.0; 8.0 мл спирта и доводили до метки бидистиллированной водой. При этом эмульсия образовывалась при приготовлении подвижных фаз, содержащих 2 % 1-бутанола и 1 % 1-пентанола.

Растворы тестовых веществ (куркумина, азорубина, бриллиантового голубого) готовили растворяя 100 мг каждого красителя в 10 мл *изо*-пропанола.

Хроматографические разделения

Хроматографирование проводили в ненасыщенных *N*-камерах на пластинках Sorbfil TCX 10 см × 10 см (Россия), которые предварительно разрезали на полоски размером 2.5 см × 10 см. Объем наносимой пробы красителей составлял 2 мкл.

Измерение вязкости и поверхностного натяжения подвижных фаз

Значения кинематической вязкости определяли в соответствии с ГОСТ 10028-81 с использованием стеклянного вискозиметра ВПЖ-1 при температуре 25.0 ± 0.1 °С. Динамическую вязкость рассчитывали как произведение кинематической подвижной фазы на ее плотность, определенную гравиметрически. Поверхностное натяжение подвижных фаз измеряли по методу максимального давления в пузырьке (метод Ребиндера [9]), который основан на измерении давления в момент отрыва пузырька газа, продавливаемого в жидкость через капилляр.

Результаты и обсуждение

Влияние количества модификатора на вязкость подвижной фазы

Вязкость, внутреннее трение, – это свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. В жидкости молекула может проникнуть в соседний слой лишь при образовании в нём полости, достаточной для «перескакивания» молекулы. На образование полости (на «рыхление» жидкости) расходуется так называемая энергия активации вязкого течения. Энергия активации уменьшается с ростом температуры и понижением давления. Возникновение в жидкостях (дисперсных системах или растворах полимеров) пространственных структур, образуемых сцеплением частиц или макромолекул, вызывает повышение вязкости. При течении «структурированной» жидкости работа внешней силы затрачивается не только на преодоление истинной (ньютоновской) вязкости, но и на разрушение структуры. На рис. 1, 2 приведены зависимости вязкости подвижных фаз содержащих 0.01 М или 0.03 М ЦПХ и модифицированных различными добавками этанола (EtOH), 1-пропанола (PrOH), 1-бутанола (BuOH) или 1-пентанола (PtOH). При увеличении объемной доли спирта наблюдается увеличение вязкости. Также увеличение вязкости наблюдается при увеличении концентрации ЦПХ для одного и того же модификатора и его объемной доли в растворе. Сравнивая рисунки 1 и 2 можно говорить о нивелировании влияния природы модификатора на значение вязкости при увеличении концентрации ЦПХ в растворе.

Влияние количества модификатора на поверхностное натяжение подвижной фазы на основе ЦПХ

В данной работе поверхностное натяжение подвижных фаз измерялось по методу Ребиндера (метод определения максимального давления в пузырьке), который основан на измерении давления в момент отрыва пузырька газа, продавливаемого в жидкость через капилляр. Прибор градуировали по известным значениям поверхностного натяжения для воды.

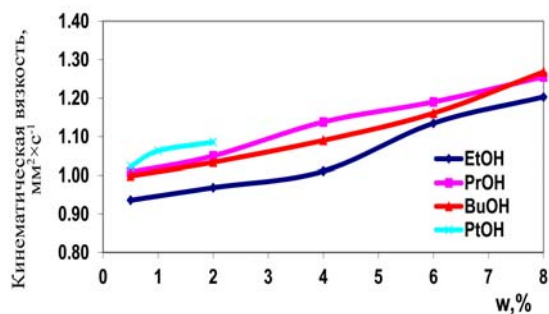


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости от объемной доли модификатора в 0.01 М растворе ЦПХ

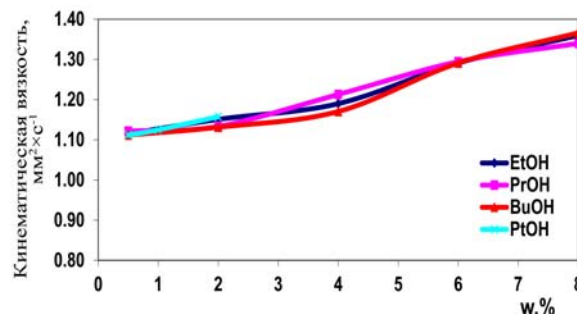


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости от объемной доли модификатора в 0.03 М растворе ЦПХ

Спирты, как и ЦПХ, снижают поверхностное натяжение водных растворов за счет ориентации на поверхности раздела вода-воздух. Поэтому интересным является эффект уменьшения поверхностного натяжения мицеллярных растворов ЦПХ при введении в них спиртов. На рис. 3 и 4 приведены зависимости поверхностного натяжения от объемной доли модификатора.

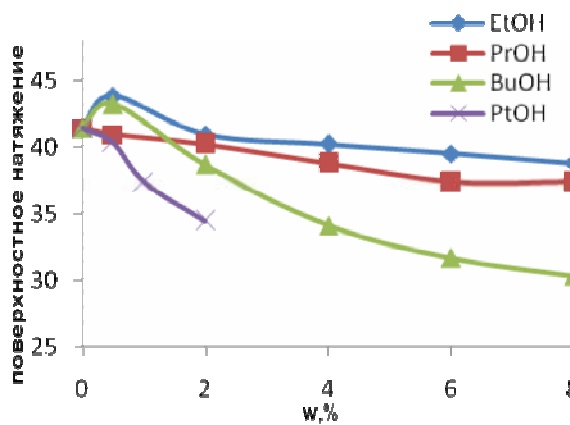


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения подвижной фазы от объемной доли модификатора, концентрация ЦПХ 0.01 М

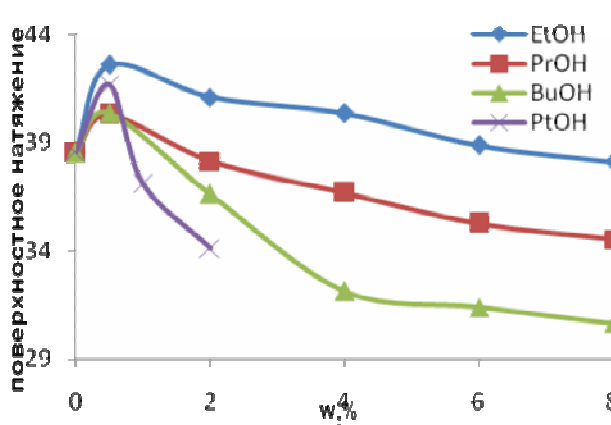


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения подвижной фазы от объемной доли модификатора, концентрация ЦПХ 0.03 М

По влиянию спиртов на поверхностное натяжение их можно разделить на две группы: (1) этанол и 1-пропанол, которые вызывают плавное снижение поверхностного натяжения и (2) 1-бутанол вызывающие более резкое снижение. Поверхностное натяжение подвижных фаз содержащие максимальное количество 1-бутанола(6% по объему) и 1-пентанола(1% по объему) без добавок ЦПХ составляет: 32,11 мН×м⁻¹ и 39,94 мН×м⁻¹ соответственно. Влияние спиртов на поверхностное натяжение растворов ПАВ сейчас подробно изучается в литературе [10]. Интерпретация, полученных нами результатов будет проведена нами позднее.

Влияние состава подвижной фазы на удерживание в мицеллярной тонкослойной хроматографии.

Для изучения влияния состава подвижной фазы на удерживание в мицеллярной тонкослойной хроматографии использовали смесь трех красителей куркумина, азорубина и бриллиантового голубого. На рис. приведены зависимости значений R_f азорубина и бриллиантового голубого от доли модификатора. Движения гидрофобного красителя куркумина ($\log K_{ow} = 4.02$ ACDLabs 4.01) при использовании всех подвижных фаз не наблюдалось, а бриллиантовый голубой и азорубин имели высокие значения R_f . При добавлении алифатических спиртов к мицеллярным подвижным фазам форма хроматографических пятен улучшалась, однако значения R_f азорубина и бриллиантового голубого мало зависят от содержания модификатора в мицеллярной подвижной фазе.

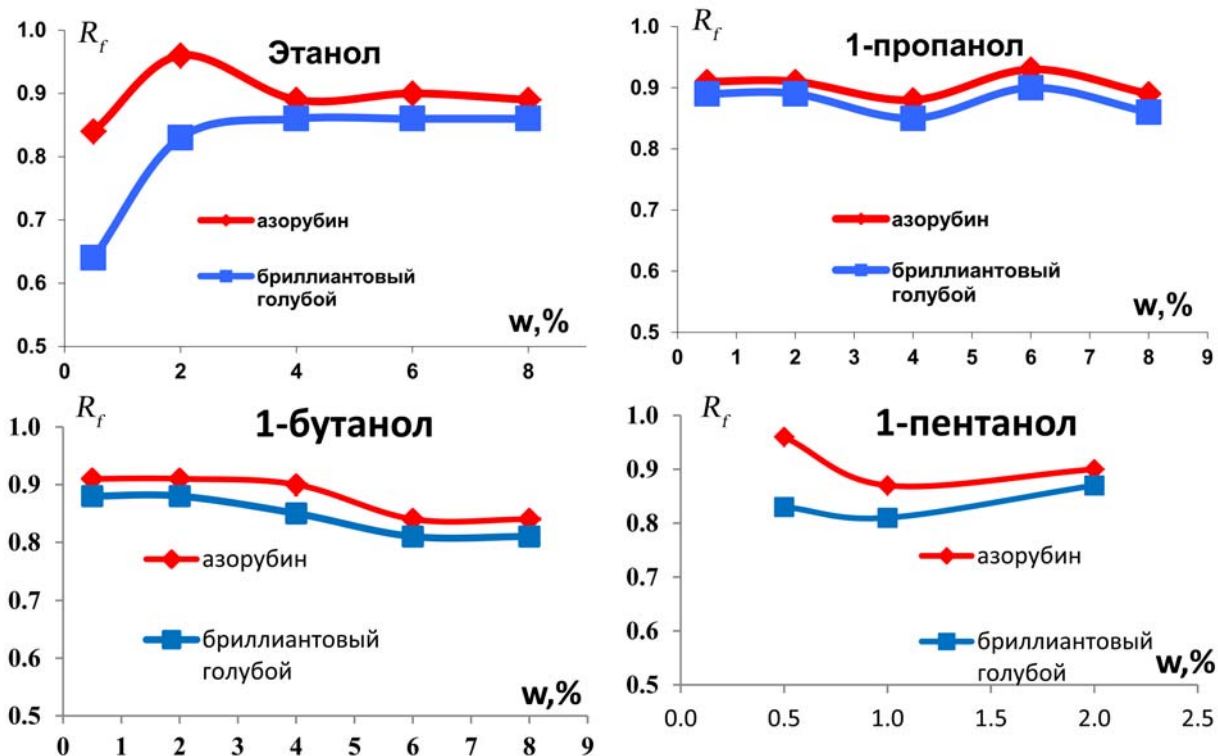


Рис. 5. Зависимость значений R_f бриллиантового голубого и азорубина от объемной доли модификтора для А – этанола, Б – 1-пропанола, В – 1-бутанола; Г – 1-пентанола, концентрация ЦПХ в подвижной фазе – 0.01 М.

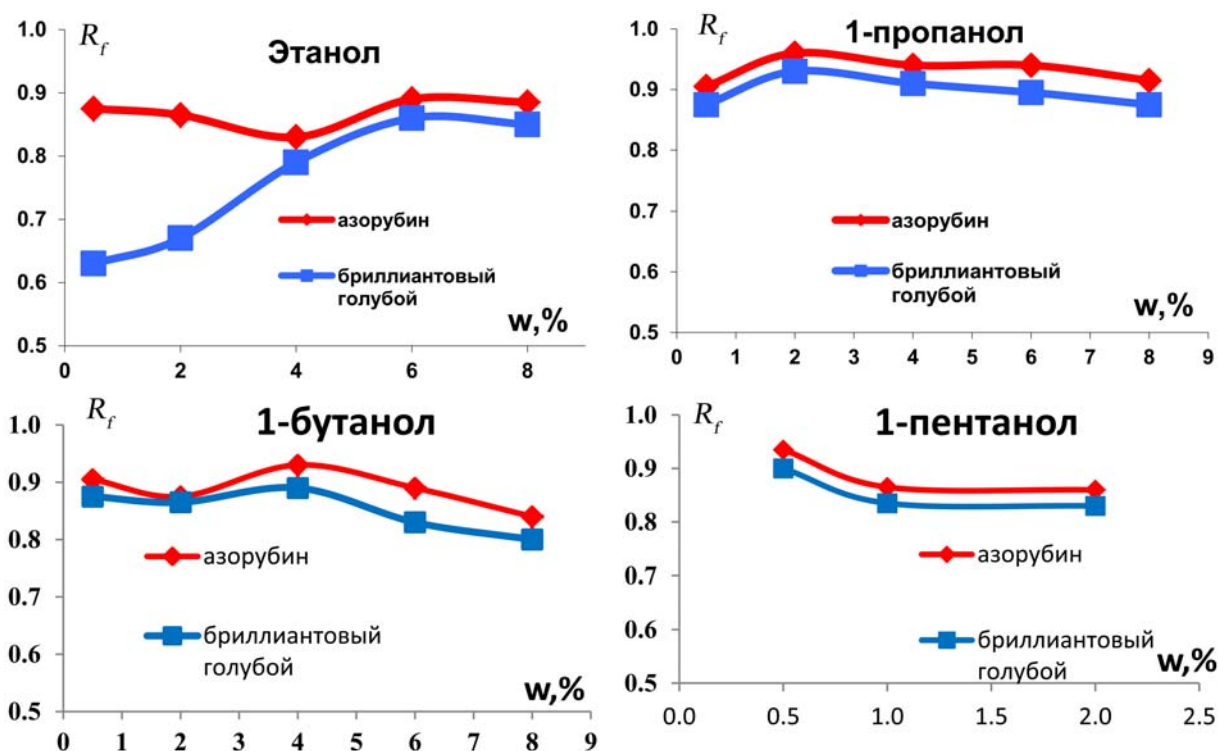


Рис. 6. Зависимость значений R_f бриллиантового голубого и азорубина от объемной доли модификтора для А – этанола, Б – 1-пропанола, В – 1-бутанола; Г – 1-пентанола, концентрация ЦПХ в подвижной фазе – 0.03 М.

Такое поведение может свидетельствовать о псевдомицеллярном характере разделения в тонкослойной хроматографии на нормально-фазовых сорбентах, что связано со значительно

большой скоростью движения подвижной фазы, обедненной молекулами поверхностно-активного вещества по сравнению с движением фронта, содержащего мицеллы ЦПХ. Таким образом, большую часть времени аналиты контактируют с домицеллярным раствором ПАВ. Это подтверждают и близость значений R_f тестовых веществ, полученных с мицеллярными подвижными фазами, и R_f , полученными с использованием чистой воды в качестве элюента (0.86 и 0.91 соответственно). Однако использование подвижных фаз без добавок ЦПХ приводит к уменьшению селективности разделения красителей.

Модель Гиддинга для описания движения подвижной фазы в нормально-фазовой мицеллярной тонкослойной хроматографии

Согласно модели Гиддинга [3, 4], в восходящей тонкослойной хроматографии время хроматографирования связано с расстоянием от линии погружения до линии финиша (z_f) следующим уравнением:

$$z_f = \sqrt{\chi t} \quad (1)$$

где χ – постоянная потока или «коэффициент скорости»; t – время хроматографирования.

Постоянная потока характеризует скоростные свойства фронта для конкретного сочетания подвижной и стационарной фазы и зависит от параметра проницаемости (k_0), на который влияет структура пор сорбента, диаметр частиц сорбента (d), поверхностное натяжение (γ) и динамическая вязкость подвижной фазы (η):

$$\chi = 2k_0 d \frac{\gamma}{\eta} \quad (2)$$

Преобразуя формулы (1) и (2), можно получить выражение, связывающее отношение времени хроматографирования к квадрату пройденного фронтом расстояния с отношением динамической вязкости подвижной фазы к ее поверхностному натяжению:

$$\frac{t}{z_f^2} = \frac{\eta}{2k_0 d \gamma} \cong \text{const} \frac{\eta}{\gamma} \quad (3)$$

При введении модификаторов в мицеллярные подвижные фазы время хроматографирования увеличивалось, т.к. при добавлении алифатических спиртов увеличивается вязкость и уменьшается поверхностное натяжение подвижных фаз.

На рис. 7 приведена зависимость отношения времени хроматографирования к квадрату пройденного расстояния от отношения динамической вязкости к поверхностному натяжению, построенная для мицеллярных подвижных фаз, содержащих 0.01 М, 0.02 М, 0.03 М ЦПХ и различные добавки спиртов-модификаторов. Данные для подвижных фаз с концентрацией ЦПХ 0.02 М были получены нами ранее [11].

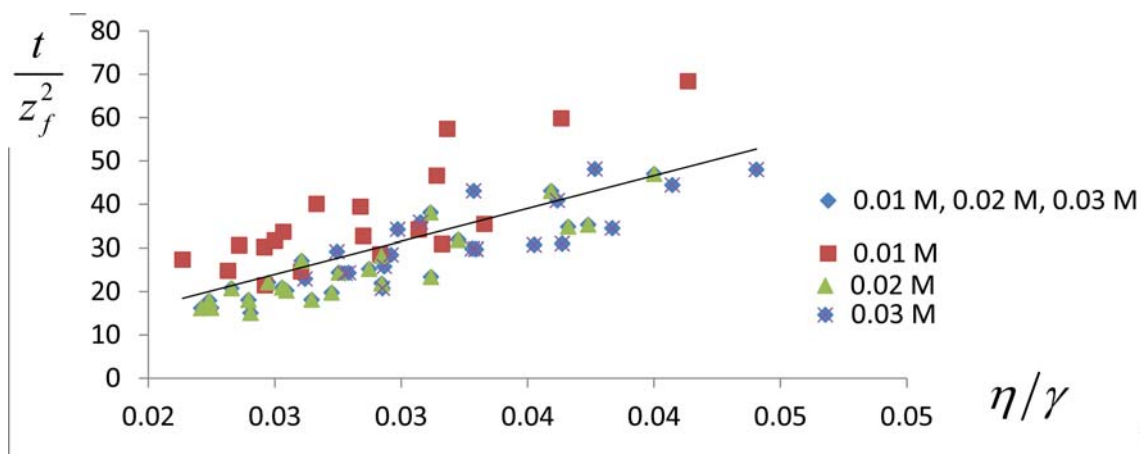


Рис. 7. Зависимость t/z_f^2 от отношения динамической вязкости к поверхностному натяжению, построенная для подвижных фаз, с концентрацией ЦПХ 0.01, 0.02, 0.03 М.

Линейная зависимость $t/z^2 = 1500(\pm 300)\eta/\gamma + 13(\pm 10)$ удовлетворительно описывает наблюдаемый тренд значений. Коэффициент корреляции составляет 0.74, значение F -критерия равно 69, количество точек – 59. Анализ полученного графика указывает на смещение экспериментальных значений t/z^2 в область более высоких значений, что соответствует большим временам хроматографирования, что будет изучено в наших последующих работах.

Выводы

Таким образом, модель Гиддинга удовлетворительно описывает движение подвижной фазы в МТСХ для элюентов с различной концентрацией ПАВ и долей модификатора. Увеличение вязкости мицеллярных подвижных фаз с увеличением объемной доли модификатора, а также уменьшение поверхностного натяжения приводит к увеличению времени элюирования в мицеллярной ТСХ. Изменение содержания модификатора в мицеллярном элюента на основе цетилпиридиний хлорида мало влияет на селективность разделения гидрофильных веществ (азорубин, бриллиантовый голубой), что скорее всего с псевдомицеллярным характером разделения для веществ с высокими значениями факторов задерживания.

Литература / References

1. Braithwaite, A. and F.J. Smith, Chromatographic Methods. 1999: Kluwer Academic Publishers.
2. Geiss, F., Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography). Chromatographic methods. 1987, Heidelberg: Huethig Verlag.
3. Giddings, J.C., G.H. Stewart, and A.L. Ruoff, Zone migration in paper chromatography. Journal of Chromatography, 1960. 3: p. 239-251.
4. Ruoff, A.L. and J.C. Giddings, Paper geometry and flow velocity in paper chromatography Journal of Chromatography, 1960. 3: p. 438-442.
5. Berezkin, V.G., Development of nontraditional planar-chromatographic methods. Journal of Planar Chromatography - Modern TLC, 2008. 21(5): p. 325-329.
6. Berezkin, V.G., Nontraditional variants of thin layer chromatography. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2008. 82(7): p. 1197-1201.
7. Berezkin, V.G., et al., Use of thin-layer chromatography with closed sorption layer for the determination of volatile compound. Petroleum Chemistry, 2009. 49(5): p. 401-405.
8. Berezkin, V.G. and S.L. Bolotov, Thin-layer chromatography with mobile phases of low volatility. Talanta, 1987. 34(1): p. 183-189.
9. Rebinder, P.A., Selected works. Surface phenomena in dispersed systems. Colloid chemistry. 1978, Moscow: Nauka. 121.
10. Zdziennicka, A. and B. Jan'czuk, Behavior of cationic surfactants and short chain alcohols in mixed surface layers at water-air and polymer-water interfaces with regard to polymer wettability. I. Adsorption at water-air interface. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. 349: p. 374-383.
11. Boichenko, A.P., et al., The mobile phase motion in ascending micellar thin-layer chromatography with normal-phase plates. Journal of Planar Chromatography: Modern TLC, 2011: p. accepted for publication.

Поступила в редакцию 10 июля 2012 г.

А. Ю. Ренкевич, О. П. Бойченко, Л. П. Логінова, А. Ю. Куліков. Висхідне елюювання в міцеллярній тонкошаровій хроматографії на нормально-фазових сорбентах: швидкість руху рухомої фази.

У роботі визначені фізико-хімічні характеристики (поверхневий натяг і в'язкість) міцеллярних рухомих фаз на основі катіонної поверхнево-активної речовини цетилпіридиній хлориду з концентрацією 0.01, 0.02 і 0.03 М з добавками етанолу, 1-пропанолу, 1-бутанолу або 1-пентанолу. Досліджено вплив властивостей рухомої фази на швидкість елюювання у висхідному режимі тонкошарової хроматографії. Показано, що в'язкість міцеллярної рухомих фаз монотонно зростає, а густина зменшується зі збільшенням об'ємної частки модифікатора в міцеллярному елюенті. Поверхневий натяг при введенні спиртів в міцеллярний елюент

зменшується. Це призводить до збільшення часу елюювання в міцелярній тонкошаровій хроматографії (МТШХ). Значення факторів затримання тестових речовин (азорубін, діамантовий блакитний) практично не залежать від частки модифікатора в рухомій фазі для всіх спиртів, за винятком етанолу. Модель Гіддінгса задовільно описує рух рухомої фази в МТШХ для елюентів з різною концентрацією поверхнево-активної речовини (ПАР) і вмістом модифікатора.

Ключові слова: міцелярна тонкошарова хроматографія, в'язкість, поверхневий натяг, модель Гіддінгса.

A. Yu. Renkevich, A. P. Boichenko, L. P. Loginova, A. U. Kulikov. Ascending elution in micellar thin layer chromatography on normal-phase sorbents: mobile phase velocity.

In this paper, physico-chemical characteristics (surface tension and viscosity) of micellar mobile phases on the basis of the cationic surfactant cetylpyridinium chloride with a concentration 0.01, 0.02 and 0.03 M with additives of ethanol, 1-propanol, 1-butanol or 1-pentanol were obtained. The effect of the properties of the mobile phase on the elution velocity in ascending mode of thin layer chromatography was investigated. It is shown that the viscosity of micellar mobile phases increases monotonically and the density decreases with increasing volume fraction of modifier in the micellar eluent. The surface tension of the micellar eluent is reduced after the addition of alcohol. This leads to the increasing of elution time in micellar TLC (MTLC). The values of the retardation factors of the test substances (azorubin, brilliant blue) practically do not depend on the fraction of modifier in the mobile phase for all alcohols except ethanol. Giddings model satisfactorily describes the motion of the mobile phase in MTLC for eluents with various concentrations of surface-active agent (surfactant) and the proportion of the modifier.

Key words: micellar thin layer chromatography, viscosity, surface tension, Giddings model.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 544+543.553+546.39

АМПЕРОМЕТРИЧНІ ХЕМОСЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ АМОНІЮ

Н. Є. Стасюк, Г. З. Гайда, М. В. Гончар, Є. П. Ковальчук*

Методом електрохімічної полімеризації на поверхні електродів синтезовано полімерні плівки поліаніліну, поліпіролу та купрум (I) оксиду. Сформовано чутливий елемент амперометричних хімічних сенсорів для визначення іонів амонію в розчині. Методом циклічної вольтамперометрії досліджено електрохімічну активність сконструйованих сенсорів.

Ключові слова: електропровідні полімери, поліанілін, поліпірол, амперометричний сенсор, іони амонію.

Серед матеріалів, які найчастіше використовують у сенсориці, першість належить полімерам [1]. Електричні і оптичні властивості електропровідних полімерів (ЕП), а також їх унікальна властивість ефективно переносити електрони до поверхні електрода, разом із можливістю інкорпорації ферментів у полімерній матриці під час електрохімічної полімеризації, роблять їх привабливими матеріалами для створення різноманітних сенсорних пристроїв [2]. Так, на основі ЕП створено біосенсорні системи для визначення глюкози [3], креатинину [4], лактату [5], карбаміду [6] та ін.

В останні роки велика увага приділяється використанню каталітично активних оксидів в якості електропровідних матеріалів при створенні хімічних сенсорів. Відома велика група сенсорів на основі SnO_2 , ZnO , TiO_2 , Ga_2O_3 та WO_3 , однак ці оксиди застосовують як сенсорні платформи для газоподібних речовин [7, 8]. Для визначення розчинених компонентів в рідинах, зокрема, кисню чи гідроген пероксиду, поверхні електродів модифікують оксидами металів (Ag , Pt , Pd , Ru , Ir , Cu і Rh), які каталізують електрохімічну реакцію [9, 10]. Використання купрум (I) оксиду (Cu_2O) як сенсорної платформи на визначення іонів амонію є перспективним при створенні біосенсора на глюкозу [11, 12].

Метою нашої роботи було дослідження впливу модифікації поверхні платиного, графітового та мідного електродів плівками поліаніліну (ПАНі), поліпіролу (ПП) та Cu_2O на чутливість їх до іонів амонію для вибору найбільш ефективного медіатора електронного перенесення.

Експериментальна частина

Під час досліджень використовували анілін – марки “SIGMA-ALDRICH” (чистота 95 %), пірол – марки “SIGMA-ALDRICH” (чистота 97 %), *p*-толуен сульфорова кислота – марки “SIGMA-ALDRICH” (чистота 95 %). Кваліфікація хімічних реактивів вітчизняного виробництва – “ч.д.а.” та “х.ч.”.

Амперометричні хемосенсори конструювали на базі стандартного амперометричного потенціостату за використання трьохелектродної сенсорної конфігурації: хлорсрібний $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3 М) електрод – електрод порівняння, як допоміжний – стержневий Pt електрод (діаметр 1 мм). Застосовували різні типи робочих електродів: на основі графітового стержня (RW001, діаметр 3.05 мм, Ringsdorff Werke, Бонн, ФРН), поміщеного в скляну трубку і герметично залитого епоксидним клеєм; Pt електроду (ALS Co., Токіо, Японія) діаметром 3.03 мм та Cu стержня (тип RW001, діаметр 3.03 мм). Перед безпосереднім використанням робочу поверхню графітових електродів полірували на наждачному папері. Pt електроди полірували на полірувальній тканині, використовуючи алюміній оксидної пасту (Лесо, ФРН) з різним діаметром частинок (1.0, 0.5 та 0.3 мм). Відполіровані електроди відмивали водою в ультразвуковій лазні 10-15 хв.

Амперометричні дослідження проводили за допомогою потенціостату CH1 1200A (J Cambridge Scientific, Bury Port, Англія), з'єданого з персональним комп'ютером для реєстрації та обробки результатів.

* Інститут біології клітини НАНУ, Львів

Усі досліді проводились у чотирьох-шести повторах. Для кожної вибірки показників визначали середнє арифметичне значення (M), стандартну похибку середнього (m) та середнє арифметичне відхилення (σ). Для розроблених аналітичних методів розраховували коефіцієнт варіації ($C_v, \%$). Розрахунок статистичних показників і побудову графіків проводили за допомогою програми OriginPro 8,5. Лінеаризацію графіків проводили за рівнянням регресії $Y = A + B \cdot X$ (A і B – параметри рівняння), розраховували коефіцієнт кореляції R та рівень достовірності зв'язку r (для події $R = 0$). Вказані параметри та статистичні показники наведені в рисунках.

Електроосажену плівку Cu_2O на поверхні Cu електроду отримували за реакцією відновлення Cu^{2+} із лужного розчину $Cu(II)$ лактату. Перед початком роботи 45 г $CuSO_4$ розчиняли в 75 мл 88 % розчину лактатної кислоти для формування перехідного комплексу $Cu(II)$ лактату [12]. До отриманого розчину вносили невеликими порціями 5 М $NaOH$ для підтримання сталого рН розчину 9. Отриману суміш нагрівали до температури 65 °С. Електроосадження плівки Cu_2O здійснювали у потенціодинамічному режимі із розгорткою потенціалу в діапазоні від -1.0 до $+0.7$ В з швидкістю 50 мВ/с [11].

Синтез поліпірольної (ПП) плівки на поверхні графітового (С) електроду проводили в потенціостатичному режимі при сталому потенціалі $+0.8$ В протягом 3 хв. із розчину, що містив 0.1 М пірол та 0.1 М п-толуен сульфонову кислоту [13].

Після електроосадження описаних медіаторів, робочі електроди поміщали на 5-7 хв. у 30 мМ К, Na-фосфатний буфер (ФБ), рН 7.5 для відмивання неосаженої частини медіатора.

Амоній-селективна мембрана Pt електроду формувалась в два етапи: нанесенням 5 мкл 5 % Нафіону (сульфованого політетрафторидетилену) на поверхню Pt електроду та, після його висихання, електроосадженням поліаніліну (ПАНі) із 0.2 М розчину аніліну у 0.5 М HCl , попередньо дегазованого аргонном. Процедуру електроосадження здійснювали в діапазоні напруг від -200 мВ до $+1100$ мВ, із швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с. Для усунення мономерів аніліну після електроосадження електрод занурювали у дистильовану воду та прикладали постійний потенціал -0.3 В протягом 30 хв.

Результати дослідження та обговорення

Для дослідження ефективності роботи медіаторів (ПАНі, ПП та електрохімічно осажденного Cu_2O) по перенесенню електронів до поверхні робочих електродів було використано метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА), де порівнювали профілі ЦВА у відсутності іонів амонію та при внесенні їх в систему (рис. 1Б, 2А, 3Б).

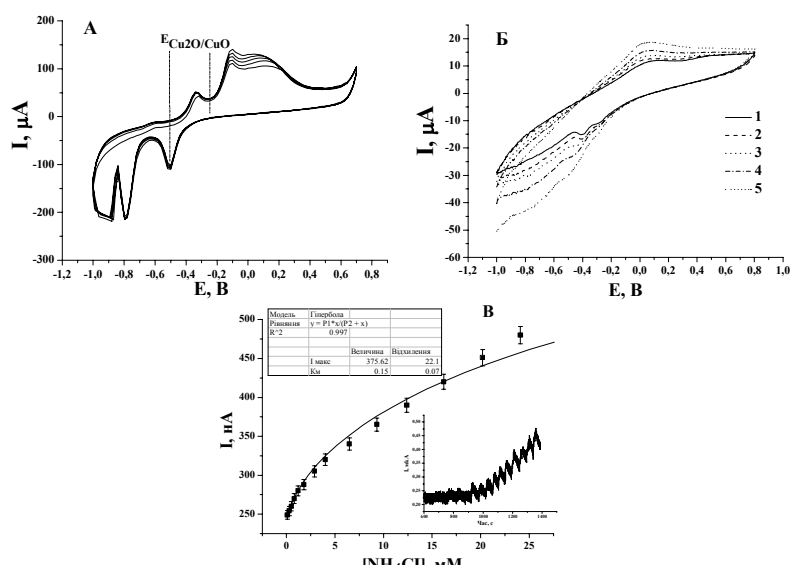


Рис. 1. Характеристика Cu_2O/Cu електроду: (А) – ЦВА процесу електроосадження Cu_2O . Умови: 5 циклів осаження із швидкістю сканування 50 мВ/с; (Б) – ЦВА у відсутності (1) та в присутності 0.1 мМ (2), 0.8 мМ (3), 1 мМ (4) та 8 мМ (5) NH_4Cl ; (В) – Градувальний графік залежності сили струму від концентрації іонів амонію та хроноамперограма (вставлена) при оптимальному потенціалі $+150$ мВ.

1. *Електрохімічна поведінка реакції окиснення/відновлення іонів амонію на Cu_2O модифікованому Cu електроді ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$).* Нещодавно стало відомо [11], що електрохімічно осаджений Cu_2O проявляє каталітичні властивості у реакціях окиснення/відновлення. На рис. 1 А наведено ЦВА електроосадженого Cu_2O на поверхні мідного електроду. На вольтамперограмі присутній пік у катодній (+0.1 В) області та два піки у анодній області (– 0.45 В та – 0.05 В). Пік в катодній області при потенціалі +0.1 В відповідає перетворенню Cu^{1+} до Cu^0 , тоді як анодний пік (– 0.45 В) відповідає переходу Cu^{1+} до Cu^{2+} [11, 12]. При внесенні зростаючих концентрацій NH_4Cl (рис. 1 Б) на циклічній вольтамперограмі спостерігається пік відновлення в діапазоні напруг від –0.1 до –0.6 В та пік окиснення в межах від 0 до +0.3 В.

Відклик на ЦВА (рис. 1 Б) вказує на можливість використання каталітично активного Cu_2O у створенні ефективної електрохімічної системи для визначення іонів амонію в широкому діапазоні напруг (+0.3 В до – 0.6 В).

Деякі фізико-хімічні характеристики створеного хемосенсора досліджено хроноамперометрично (рис. 1 В). Як видно з рис. 1 Б, величина рівноважного струму на Cu електроді, модифікованому плівкою Cu_2O , при внесенні NH_4Cl зростає із 10 мкА до 17 мкА, тоді як контрольний Cu електрод у цих умовах не дає відклику (рис. 5). Аналіз градувального графіку (див. рис. 1 В) засвідчує, що порогова чутливість сенсора є досить високою – $3.03 \pm 0.13 \text{ нА}/(\text{мМ}\cdot\text{мм}^2)$. Позитивна константа Міхаеліса-Ментен, визначена за градувальним графіком, дорівнює $0.15 \pm 0.07 \text{ мМ}$. Нижня межа визначення іонів амонію хемосенсором становить $9.5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, час відклику на аналіт – 10 с. Лінійний діапазон концентрацій знаходиться в межах від 0.5 до 7.5 мМ NH_4Cl .

2. *Створення електрохімічно активної системи на основі електропровідного поліпіролу (ПП).*

Для вивчення ефективності перенесення електронів через посередництво електроосадженої плівки ПП, було проведено циклічне вольтамперометричне дослідження в широкому діапазоні напруг від –0.9 до +0.6 В при внесенні зростаючих концентрацій NH_4Cl (рис. 2 А). На отриманій вольтамперограмі (рис. 2 А) спостерігається збільшення величини рівноважного струму ПП-модифікованого С електроду на доданий NH_4Cl . Виходячи із наведених даних ЦВА, встановлено оптимальний робочий потенціал (+ 250 мВ), якому відповідає пік окиснення ПП.

На рис. 2 Б наведено градувальний графік та хроноамперограму (вставлено). Максимальний струм відклику на 2.9 мМ аналіт становить $2640 \pm 179 \text{ нА}$. Аналіз градувального графіку показує, що порогова чутливість сенсора є достатньо високою – $7.85 \pm 0.25 \text{ нА}\cdot\text{мм}^{-1}\cdot\text{мм}^{-2}$. Позитивна константа Міхаеліса-Ментен, визначена із даних градувального графіку, становить $0.76 \pm 0.1 \text{ мМ}$. Нижня межа визначення сенсором іонів амонію становить $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, із часом відклику на аналіт - 10 с. Лінійний діапазон концентрацій NH_4Cl знаходиться в межах від 0.01 до 0,75 мМ.

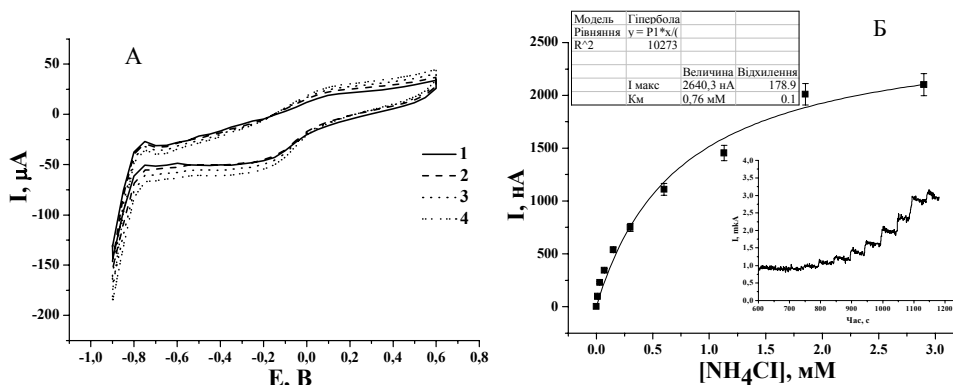


Рис. 2. Характеристика ПП/С електроду (А) – ЦВА у відсутності (1) та в присутності 0.01 мМ (2), 0.03 мМ (3) та 0.07 мМ (4) NH_4Cl ; (Б) – Градувальний графік залежності сили струму від концентрації іонів амонію та хроноамперограма (вставлена) при оптимальному потенціалі +250 мВ (Умови: проти $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{М KCl}$, 22 °С, у 30 мМ боратному буфері, pH 8.8).

Раніше було повідомлено про конструювання хемосенсора на іони амонію за використання ПП з наступними характеристиками: чутливість $40 \pm 20 \text{ мкА}\cdot\text{мм}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$, межа визначення $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ [14]. Запропонований нами хемосенсор за використання ПП демонструє деякі переваги, а

само: 50-кратне збільшення чутливості та 3.3-кратне зниження межі визначення, у порівнянні із відомим сенсором [14].

Циклічна вольтамперограма, яка відображає зміну електрохімічної активності модифікованого електрода при додаванні в електрохімічну комірку NH_4Cl , відображає (рис. 2 А) зростання величини анодного струму окиснення NH_4^+ із одночасним зсувом його в катодну область. Відомо, що інтенсивне окиснення NH_4^+ на ПП-модифікованому С електроді починається при +0.05 В [5]. Можливість конструювання хемосенсорів за умов невисокого окиснювального потенціалу відкриває перспективу застосування таких електродів для визначення вмісту іонів амонію в біологічних об'єктах.

3. *Хемосенсор на основі електропровідного поліаніліну (ПАНі).* Для конструювання чутливого до іонів амонію хемосенсора на ПАНі платформі використано Нафіон - як компенсатор негативного заряду, що виникає в процесі анодної полімеризації ПАНі [15, 16].

Плівку ПАНі електроосаджували на поверхню Pt електрода із попередньо адсорбованим Нафіоном. Оптимальну кількість циклів (11) було обрано експериментально. Морфологію електроосадженої плівки ПАНі на поверхні Pt електрода досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ), на приладі Solver P47-PRO (NT - MDT) та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), на СЕМ-мікроаналізаторі РЕММА-102-02 р [17].

Спектральні характеристики утвореного ПАНі досліджували на спектрофотометрії Шімадзу UV-1650 РС. Для цього яскраво-зелену плівку ПАНі, попередньо сформовану за оптимальних умов електроосадження, розчиняли у 1 мл диметилформаміду та знімали електронний спектр поглинання у діапазоні 350 – 750 нм (рис. 3). Максимум поглинання при 640 нм свідчить про утворення емеральдинової солі ПАНі [18].

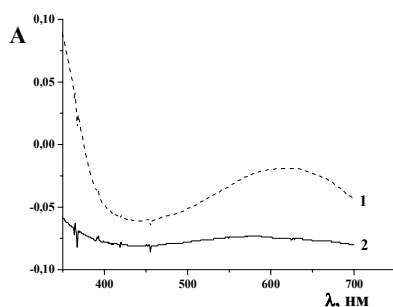


Рис. 3. Електронний спектр поглинання ПАНі (1) та вихідного розчину аніліну (2).

Характеристику процесу електроосадження плівки ПАНі на поверхні Нафіон/Pt електрода наведено на рис. 4 А. Із профілю ЦВА (рис. 4 А) видно, що відбувається поступове збільшення редокс-піків із кожним наступним циклом електроосадження. Таке явище свідчить, що утворений полімер є електроактивним. Електроліз підкисленого водного розчину аніліну спричиняє появу на поверхні аноду забарвленого у зелений колір полімерного шару. Вважають, що вихід полімеру є прямо пропорційним кількості електрики, що пройшла через розчин, і регулювати товщину шару можна за допомогою кулонометричних вимірювань [19]. Для того, щоб розрахувати поверхневу концентрацію ПАНі ($\Gamma_{\text{ПАНі}}^*$), утвореного на поверхні Pt електрода, використовують рівняння Брауна-Енсона [20]:

$$I_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot \Gamma_{\text{ПАНі}}^* \cdot A}{4RT} \cdot \nu \quad (1)$$

де: I_p - струм максимуму (А); n – кількість перенесених електронів ($n=2$), F – число Фарадея (96486 Кл/моль); $\Gamma_{\text{ПАНі}}^*$ - поверхнева концентрація ПАНі (моль·см⁻²); A – площа поверхні електрода (0.0785 см²); ν – швидкість розгортки потенціалу (В·с⁻¹); R – універсальна газова константа (8.314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹); T – абсолютна температура системи (298 К).

На ЦВА, одержаній в процесі електроосадження ПАНі (рис. 4 А), спостерігається три окисно-відновних максимуми, які відповідають різним ступеням окиснення ПАНі. Оскільки значення струму катодного максимуму А (I_a) є близьким до 0.15 мкА (див. рис. 4 А), то обчислена поверхнева концентрація плівки ПАНі становить $1.13 \cdot 10^{-11}$ моль·см⁻².

Для вивчення ефективності перенесення електронів на поверхню Pt електрода через посередництво ПАНі плівки було проведено циклічне вольтамперометричне дослідження. На вольт-

амперограмі (рис. 4 Б) видно чітку відмінність між кривою, отриманою без NH_4Cl (1) та після внесення NH_4Cl до концентрацій 0.1 мМ (2), 0.2 мМ, 0.7 мМ та 3.5 мМ (3). На ЦВА при потенціалі -200 мВ спостерігається максимальний пік відновлення при збільшенні концентрації іонів амонію. Тому даний потенціал було вибрано робочим для подальших хроноамперометричних досліджень. На рис. 4 В зображено градууювальний графік та хроноамперограму (вставлено). Максимальний струм відклику на 3.25 мМ аналіт є 2250 нА. Для сконструйованого хемосенсора досліджено основні аналітичні характеристики, зокрема, встановлено чутливість ($159 \pm 1.2 \text{ нА} \cdot \text{мМ}^{-1} \cdot \text{мм}^{-2}$) та нижню межу визначення іонів амонію ($5.35 \cdot 10^{-6} \text{ М}$).

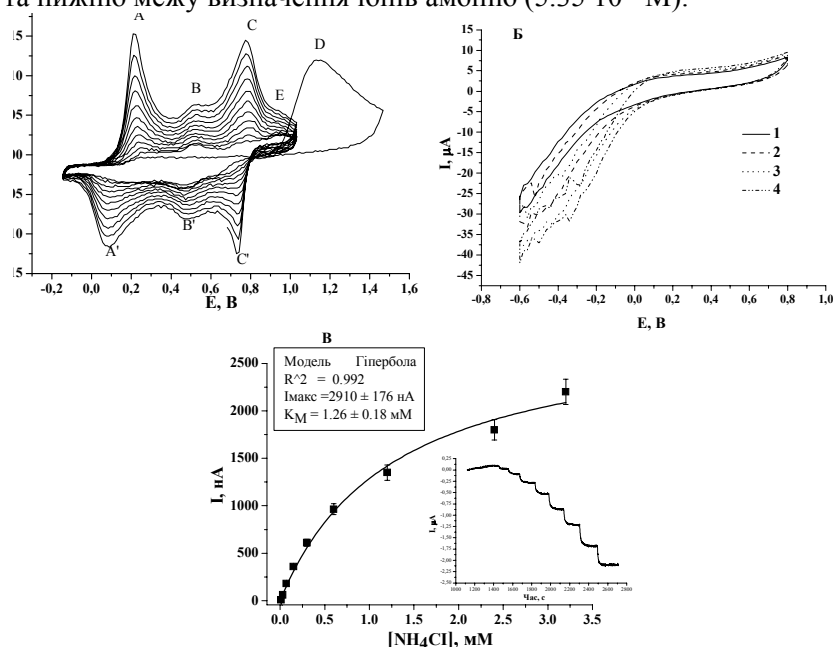


Рис. 4. Характеристика ПАНі/Pt електроду (А) – ЦВА процесу електроосадження ПАНі; (Б) – ЦВА у відсутності (1) та в присутності 0.01 мМ (2), 0.03 (3) та 0.07 мМ (4) NH_4Cl ; (В) – Градууювальний графік залежності сили струму від концентрації іонів амонію та хроноамперограма (вставлена) при оптимальному потенціалі -200 мВ. Умови: проти $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{М KCl}$, 22 °С, у 30 мМ фосфатному буфері, рН 7.5.

Порівняння хроноамперограм для трьох типів сенсорних систем, запропонованих та досліджених нами (рис. 1 В, 2Б, 4В - вставлені), дозволило нам узагальнити результати досліджень (рис. 5). Як видно із рис. 5, максимальний відклик на аналіт досягається при використанні ПП та ПАНі в якості медіаторів електронного перенесення.

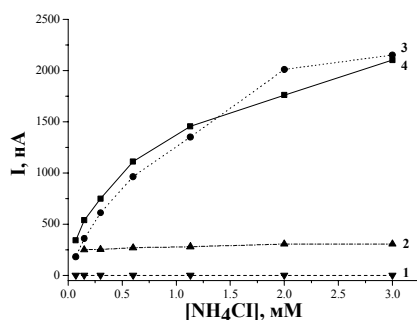


Рис. 5. Градууювальні графіки залежності сили струму від концентрації іонів амонію для трьох типів електродів: 1) контрольний експеримент з Cu , Pt та C електродами; 2) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ (потенціал +0.15 В); 3) ПП/С (потенціал +0.25 В); 4) ПАНі/Pt (потенціал -0.2 В).

Порівняння основних аналітичних характеристик (чутливість, позірна K_M , нижня межа визначення) розроблених сенсорних систем показало, що найефективнішим із запропонованих хемосенсорів для визначення іонів амонію є поліпірол.

Література / References

1. Karakus E., Pekyardimci S., Esmâ K. Artif. Cells Blood Substit. Immobil. Biotechnol. 2005. V. 33, No. 3. P. 329-341.
2. Rao P.S., Subrahmanya S., Sathyanarayana D.N. Synth. Metals. 2002. V.128. P. 311-316.
3. Setti L., Fraleoni-Morgera A., Ballarin B., Filippini A., Frascaro D., Piana C., Biosens. Bioelectron. 2005. V. 20. P.2019-2026.
4. Shih Y.T., Huang H.J. Anal. Chim. Acta. 1999. V. 392. P.143-150.
5. Chaubey A., Pande K.K., Malhotra B.D. Anal. Sci. 2003. V.19, No. 11. P.1477-1480.
6. Gupta B., Singh S., Mohan S., Prakash R. In-Tech: Biosensors. 2010. P. 93-114.
7. More P.S., Kholam Y.B., Deshpande S.B. Mat. Let. 2003. V.58. P.205-210.
8. Kar S., Pal B.N., Chandhuri S., Chakravorty D. J. Phys. Chem. 2006. V.110. P. 4605-4611.
9. Galatsis K., Li Y.X., Wlodarski W., Comini E., Sberveglieri G., Cantalini C. Santucci S., Passacantando M. Sens. Actuator. B: Chem. 2002. V.83. P.276-280.
10. Nikolova V., Nikolov I., Andreev P., Najdenov V., Vitanov T. J. Appl. Electrochem. 2000. V. 30. P.705-710.
11. Li S., Zheng Y., Qin G.W., Ren Y., Pei W., Zuo L. Talanta. 2011. V.85, No.3. P.1260-1264.
12. Paracchino A., Brauer J.C., Moser J.E., Thimsen E., Graetzel M. J. Phys. Chem. C. 2012. V. 16, No. 13. P.7341-7350.
13. Ahuja T., Mir I.A., Kumar D., Rajesh D. Sens. Actuator. B: Chem. 2008. V.134. P.140-145.
14. Strehlitz B., Grundig B., Kopinke H. Anal. Chim. Acta. 2000. V. 403. P.11-23.
15. Luo Y.C., Do J.S. Biosens. Bioelectron. 2004. V.20, No.1. P. 15-23.
16. Hirai T., Kuwabata S., Yoneyama H., J. Electrochem. Soc. 1988. V.135, No.5. P.1132-1137.
17. Stasyuk N., Smutok O., Gayda G., Gonchar M., Koval'chuk Y. Biosens. Bioelectron. 2012. V.37. P. 46-52.
18. Ma X., Li G., Wang M. Cheng Y., Bai R., Chen H. Chem. Eur. J. 2006. V.12. P.3254-3260.
19. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications – New York: J. Wiley and Sons, 2000. – 285 s.
20. Genies E.M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintaris C. Synth. Met. 1990. V.36. P.139-182.

Поступила в редакцию 12 июля 2012 г.

Н. Е. Стасюк, Г. З. Гайда, М. В. Гончар, Е. П. Ковальчук. Амперометрический хемосенсор для анализа ионов аммония.

Методом электрохимической полимеризации на поверхности электродов синтезированы полимерные пленки полианилина, полипиррола и купрум (I) оксида. Сформированы чувствительные элементы амперометрических химических сенсоров для определения ионов аммония в растворе. Методом циклической вольтамперометрии исследована электрохимическая активность сконструированных сенсоров.

Ключевые слова: электропроводящие полимеры, полианилин, полипиррол, амперометрический сенсор, ионы аммония.

N. Ye. Stasyuk, G. Z. Gayda, M. V. Gonchar, Ye. P. Koval'chuk. Amperometric chemosensors for ammonium ions detection.

Polymeric tapes of polypyrrole, polyaniline and copper (I) oxide were synthesized on the surface of the electrodes by the method of electrochemical polymerization. The pickoff of amperometric touchcontrol is formed for determination of ammonium ions in solution. Electrochemical activity of constructed chemosensors was explored by cyclic voltamperometry.

Key words: conducting polymers, polyaniline, polypyrrole, amperometric chemosensor, ammonium ions.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 543.067.5 + 543.33: 546.62

ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И ВИЗУАЛЬНО-ТЕСТОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ**Е. А. Решетняк, Н. В. Ивченко**

Для фотометрического и визуально-тестового определения Al(III) предложены оптически прозрачные твердофазные комплексообразующие реагенты, полученные путем иммобилизации металлоиндикаторов эриохромцианина R, пирокатехинового фиолетового и ализаринового красного S в желатиновые слои коммерческих фотопленок. Выбраны оптимальные условия иммобилизации реагентов и металлокомплексов в пленке, установлен состав продуктов гетерофазных реакций и оценена их устойчивость. Оценены метрологические характеристики фотометрических и визуальных определений с использованием предложенных твердофазных реагентов, правильность определений доказана независимыми методами.

Ключевые слова: желатиновая пленка, твердофазные аналитические реагенты, эриохромцианин R, пирокатехиновый фиолетовый, ализариновый красный S, алюминий(III).

Твердофазные аналитические реагенты (ТАР) широко используют для решения различных практических задач [1, 2], важное преимущество их применения — упрощение процедуры анализа. Одним из способов получения ТАР является физическая иммобилизация на сорбентах различной природы аналитических реагентов, хорошо зарекомендовавших себя в спектрофотометрии растворов.

Наиболее распространенными металлоиндикаторами для фотометрического определения Al(III) в объектах окружающей среды являются алюмининон [3-5], пирокатехиновый фиолетовый [6, 7], 8-гидроксихинолин [4, 5, 8, 9], хромазурол S (ХАЗ) [4], эриохромцианин R (ЭХЦ) [5, 8, 9], хромоксановый фиолетовый [4], ксиленоловый оранжевый [4]. После иммобилизации реагентов на бумаге [2, 10-16], искусственных и натуральных волокнах [14-16], в ксерогелях [2, 17], на анионообменнике АВ-17, силикагеле С₁₈, силихроме С-120, микрокристаллической целлюлозе [18-20] были получены ТАР для концентрирования и определения Al(III) методами твердофазной спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения (СДО), цветометрии и визуальной колориметрии (примеры приведены в табл. 1). С целью улучшения аналитических свойств адсорбированных реагентов иммобилизацию проводили в присутствии катионных или неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [11, 12, 15, 17, 20], при этом изменение окраски сорбента в процессе комплексообразования становилось более контрастным, повышалась селективность реакции, реагенты прочнее удерживались на носителе, снижался предел обнаружения алюминия.

Во многих случаях в практике анализа более удобными могут быть оптически прозрачные ТАР на основе полимеров. Одним из таких материалов является отвержденный желатиновый гель, нанесенный на прозрачную подложку. В желатиновых слоях коммерческих фотопленок были изучены аналитические гетерофазные реакции комплексообразования 4-(2-пиридилазорезорцина) с ионами Co²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ [21]; арсеназо III и арсеназо Б с La (III), Th (IV), U (VI), Ca (II) [22]; нитхромазо с Ba²⁺ [22, 23]; нитрозо-Р-соли с ионами Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ [24]. При выборе оптимальных условий извлечения реагентов в желатиновую матрицу учитывали их заряд и гидрофобность [21-24], а также значение рН в изоэлектрической точке полимера (рI), равное 4.46±0.04 [24] (при рН<4.5 суммарный сеточный заряд желатиновой матрицы положительный, а при рН>4.5 — отрицательный).

Цель данной работы — исследовать реакции взаимодействия Al(III) с металлоиндикаторами эриохромцианином R, пирокатехиновым фиолетовым и ализариновым красным S (АК), иммобилизованными в отвержденном желатиновом геле коммерческих фотопленок, и изучить возможности применения прозрачных комплексообразующих твердофазных реагентов для фотометрического и визуально-тестового определения Al(III) в водных средах.

Таблица 1. Твердофазные аналитические реагенты для определения $^1\text{Al(III)}$ и условия их применения

Реагент	Метод определения	Сорбент	Условия определения	Диапазон определяемого содержания, мг/л	$^2c_{\text{lim}}$ ($^3c_{\text{min}}$), мг/л	Литература
ХАЗ	Визуальное тестирование	Ткани (бязь, шелк, вискоза)	рН 2.5-3 (HCl), гидроксил-амин	0.005-1.0 (концентрирование)	$8 \cdot 10^{-4}$ ($1 \cdot 10^{-4}$)	[14, 15]
		Тканевые тест-полосы		0.1-100	–	
ХАЗ	СДО; визуальное тестирование	Хроматографическая бумага	НПАВ ОП-10, уротропин, фенантролин	0.05-0.6	–	[12]
ПКФ	СДО и цветометрия	Силохром С-120	рН 6.5 КПАВ, концентрирование	Не указан	$c_{\text{min}} = 8 \cdot 10^{-5}$ (СДО); $5.5 \cdot 10^{-4}$ (цветометрия)	[20]
Тиазолил-азопирокатахин	Визуальное тестирование	Бумага	рН 3-5 КПАВ, концентрирование	0.01-0.5	–	[11]
ХАЗ	Визуальное тестирование	Ксерогели из опоки (индикаторный порошок)	рН 5 НПАВ ОП-10,	0.3-300	–	[17]
Алюминон	Визуальное тестирование	Реагентная индикаторная бумага	рН 5.0, концентрирование	0.010-0.160	$3.7 \cdot 10^{-3}$ ($3.1 \cdot 10^{-3}$)	[13]

¹Предельно допустимая концентрация (ПДК) иона алюминия по токсикологическим показателям в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,2 мг/л [3, 6], с учетом валового содержания всех форм — 0,5 мг/л; в водных объектах рыбохозяйственного значения с учетом валового содержания всех форм — 0,04 мг/л.

² c_{lim} – предел определения;

³ c_{min} – предел обнаружения.

Экспериментальная часть

Материалы и методики исследования

Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, соль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (ч.), цетилпиридиний хлорид (ЦПХ, Merck) с массовой долей основного вещества 96%; индикаторы эриохромцианин R (Chemapol), пирокатахиновый фиолетовый (Chemapol) и ализариновый красный S (г. Шостка) квалификации «ч.д.а.».

Концентрацию ионов Al^{3+} в исходном растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ устанавливали обратным комплексонометрическим титрованием [4]. По точной навеске готовили растворы: 0.005 моль/л ПКФ, 0.005 моль/л АК, 0.5 моль/л ЦПХ, 1 моль/л NaF и 0.33% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Раствор ЭХЦ с массовой концентрацией 0.7 мг/л готовили по методике, приведенной в [3]. Требуемые значения рН в растворах создавали добавками кислоты (HCl, HNO_3) или ацетатным буферным раствором.

Для изготовления твердофазных реагентов использовали фотографическую пленку для офсетной печати фирмы AGFA с толщиной желатинового слоя ~ 20 мкм [25], из которого полностью удаляли галогениды серебра, используя коммерческие растворы Agfa Graphics NV (Belgium). Для извлечения реагентов в желатиновую матрицу бесцветные и прозрачные образцы пленок размером 2.5×3.5 см погружали в растворы реагентов на 20 мин, затем извлекали из

раствора и сушили на воздухе. Равномерно окрашенные образцы хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте.

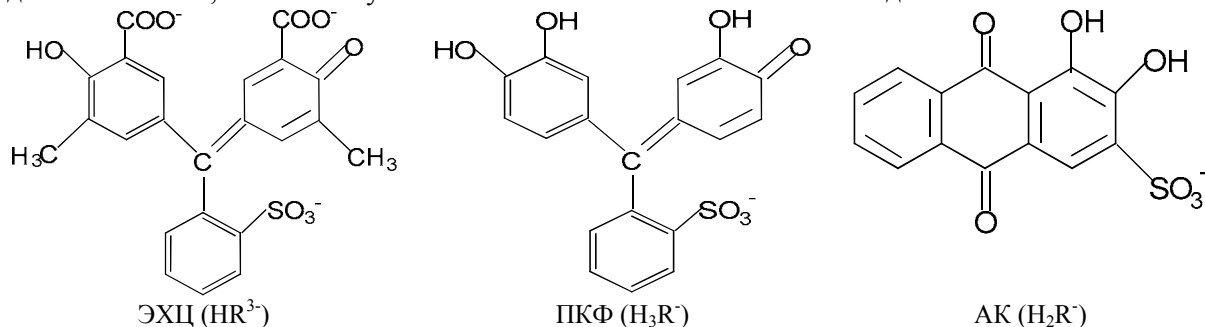
Состав и устойчивость комплексов, образующихся в двухфазной системе вода/желатиновая пленка, устанавливали согласно методике, описанной в работах [21, 24]. Для получения кривых насыщения готовили 10-14 растворов с переменной концентрацией ионов Al^{3+} в растворе: $(0.07-1.0) \cdot 10^{-4}$ моль/л в случае ЭХЦ, $(0.2-2.5) \cdot 10^{-4}$ моль/л в случае ПКФ и $(0.2-4.0) \cdot 10^{-4}$ моль/л в случае АК. Остаточную концентрацию алюминия в растворе (после извлечения пленок из раствора) определяли методом спектрофотометрии с эриохромцианином при pH 5.5.

Светопоглощение желатиновых пленок регистрировали на фотоколориметре КФК-3, закрепляя пленки в держателе непосредственно в кюветном отделении прибора. Пленки с иммобилизованным реагентом фотометрировали против неокрашенного образца, пленки с иммобилизованным комплексом — против образца с реагентом.

Результаты исследований и их обсуждение

Выбор оптимальных условий иммобилизации металлоиндикаторов и комплексов в желатиновой пленке

Эриохромцианин R (2-сульфо-3,3-диметил-4-оксифлуксон-5,5-дикарбоновая кислота), пирокатехиновый фиолетовый (3,3',4'-триоксифуксон-2''-сульфокислота) и ализариновый красный S (натриевая соль 1,2-диоксиантрахинон-3-сульфокислоты) — реагенты, молекулы которых входят заместители, способные участвовать в кислотно-основных взаимодействиях:



В зависимости от кислотности среды, металлоиндикаторы существуют в растворе в разных протонированных формах (табл. 2), что было учтено при выборе условий иммобилизации реагентов в желатиновую пленку — анионные формы реагентов извлекались в пленку только в кислой среде при $pH < 4.5$ ($pH < pI$).

Таблица 2. Условия существования и спектральные характеристики ионных форм металлоиндикаторов в растворах [7, 26, 28]

Реагент	Форма реагента	pH	λ_{max} , нм
ЭХЦ	H_3R^-	<2	480
	H_2R^{2-}	>3	515
	HR^{3-}	>6	430
	R^{4-}	>12	580
ПКФ	H_3R^-	1–6	450
	H_2R^{2-}	>7	600
	HR^{3-}	>9	650
	R^{4-}	40% NaOH	690
АК	H_2R^-	<5	420
	HR^{2-}	>6	525
	R^{3-}	>11	555

Известно [26], что в растворе Al(III) взаимодействует с АК при pH 2.5–4, а с ЭХЦ и ПКФ — при pH 5–6. После погружения модифицированных пленок в раствор Al(NO₃)₃ с указанными значениями pH желтые пленки с АК становились красными вследствие образования комплекса, а пленки с ЭХЦ и ПКФ обесцвечивались, т.к. отрицательно заряженные формы реагентов и комплексов вымывались из желатиновой матрицы (pH 5–6 > pI). Введение катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида в растворы соли металла, ЭХЦ и ПКФ привело к стабилизации реагентов и комплексов в пленке в нужном диапазоне pH в результате гидрофобизации желатиновой матрицы и нейтрализации заряда реагентов и комплексов. Изменился цвет продуктов реакций как в растворе, так и в желатиновой плёнке (образовались ионные ассоциаты), усилилась контрастность реакции (рис. 1, табл. 3).

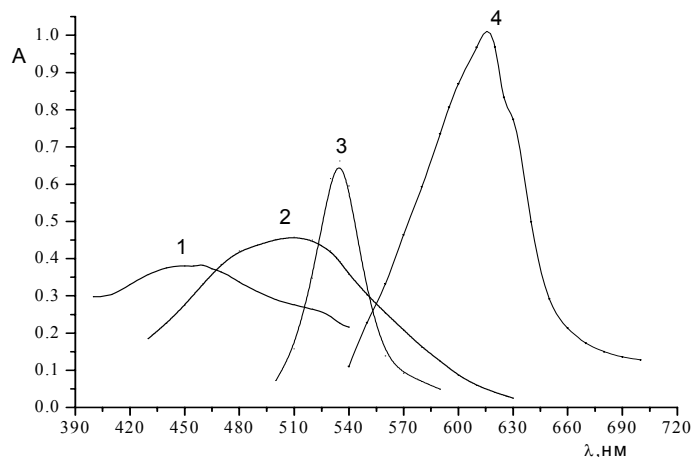


Рис. 1. Спектры поглощения эриохромцианина R (1, 2) и его комплекса с Al(III) (3, 4) в растворах без ЦПХ (1, 3) и в присутствии ЦПХ (2, 4);
 $c(\text{Al}^{3+})=8.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $c(\text{ЭХЦ})=6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c(\text{ЦПХ})=1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 5.5

Комплексообразование ионов алюминия с иммобилизованными металлоиндикаторами

Для установления состава комплексов алюминия с металлоиндикаторами, иммобилизованными в желатиновом геле, применили метод молярных отношений. Кривые насыщения (рис.2, табл. 4) получали из трех серий измерений, в каждой из которых готовили новые растворы и новые индикаторные образцы. Соотношение Al : R в составе всех трех иммобилизованных в пленке комплексов составило 1 : 2. Такое же соотношение Al : R мы установили в составе ассоциатов, образующихся в домицеллярных растворах цетилпиридинийхлорида — Al : ЭХЦ : ЦП = 1 : 2 : 2 и Al : ПКФ : ЦП = 1 : 2 : 5, что подтвердило литературные данные [27].

Таблица 3. Условия иммобилизации реагентов и условия комплексообразования с Al(III) в желатиновой пленке

Реагент	Иммобилизация реагента (R)				Комплексообразование	
	c(R) (с _{ЦПХ}), моль/л	pH*	Преобладающая форма	Цвет пленки (λ _{max} , нм)	pH* (с _{ЦПХ} , моль/л)	Цвет пленки (λ _{max} , нм)
АК	5·10 ⁻⁴	2.0	H ₂ R ⁻	желтый (435)	3.5	красный (505)
ЭХЦ (ЦПХ)	5·10 ⁻⁴ (0.01)	5.5	H ₂ R ²⁻ , HR ³⁻	оранжевый (510)	5.5 (0.001)	синий (610)
ПКФ (ЦПХ)	5·10 ⁻⁴ (0.01)	6.0	H ₃ R ⁻	желто-зеленый (450)	6.0 (5·10 ⁻⁴)	сине-зеленый (680)

*Пленки выдерживали в растворах в течение 20 мин

Процесс комплексообразования в гетерогенной системе вода/желатиновая пленка описывали уравнением (заряд частиц опущен): $Al + 2\bar{R} \rightleftharpoons \overline{AlR}_2$. Условную константу устойчивости комплекса в желатиновом геле, β', определяли как:

$$\beta' = \frac{\overline{c(AlR_2)}}{c(Al) \cdot \{c^*(R)\}^2},$$

где $c(Al)$ — концентрация алюминия в растворе после извлечения пленок с реагентом, $\overline{c(AlR_2)}$ и $\overline{c^*(R)}$ — молярные концентрации комплекса и несвязанного в комплекс реагента в объемной фазе желатинового геля [21, 24]. Значения логарифмов вычисленных условных констант приведены в табл. 4.

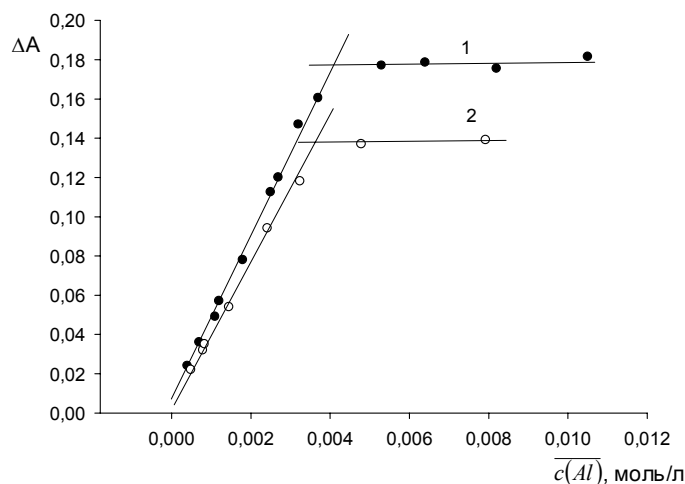


Рис. 2. Зависимость поглощения желатиновых пленок с иммобилизованным комплексом Al^{3+} с ЭХЦ (1) и Al^{3+} с ПКФ (2) от общей концентрации $Al(III)$ в желатиновой матрице (1 — $\lambda=610$ нм, общая концентрация иммобилизованного в пленке эриохромцианина $\overline{c(ЭХЦ)}=8.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 — $\lambda=680$ нм, $\overline{c(ПКФ)}=7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Полученные результаты показали, что при переходе из раствора в пленку устойчивость комплексов понижается, но значения констант остаются достаточно высокими (аналогичный эффект наблюдали для иммобилизованных в желатиновых пленках комплексов ионов переходных металлов с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и нитрозо-Р-солью [21, 24]). Это свидетельствует о способности желатиновых пленок с иммобилизованными комплексообразующими реагентами извлекать из растворов и удерживать ионы Al^{3+} , а, следовательно, о перспективности их использования в качестве оптически прозрачных аналитических твердофазных реагентов для определения алюминия.

Таблица 4. Характеристики состава и устойчивости комплексов, иммобилизованных в желатиновой пленке

Реагент (R)	Соотношение Al : R	$\lg\beta$ (пленка) (n=8–14, P=0.95)	$\lg\beta^c$ (раствор) [28]
ЭХЦ (ЦПХ)	1 : 2	7.3 ± 0.3	-
ПКФ (ЦПХ)	1 : 2	6.2 ± 0.2	19.4
АК	1 : 2	4.7 ± 0.4	7.5

Применение индикаторных пленок для фотометрического и визуально-тестового определений $Al(III)$

Погружение модифицированных желатиновых пленок в растворы, содержащие ионы Al^{3+} , сопровождалось изменением их цвета (табл. 3), а интенсивность окраски продуктов реакции линейно зависела от молярной концентрации алюминия в растворах. Границы диапазонов линейности градуировочных графиков для твердофазно-фотометрического определения $Al(III)$ указаны в табл. 5. Здесь же приведены значения пределов определения c_{lim} , оцененные по градуировочному графику согласно рекомендациям IUPAC [29].

Наличие четкого цветового перехода в процессе реакции позволило использовать твердофазные реагенты для визуально-тестового определения Al(III). Построение цветовых шкал сравнения начинали от концентрации ионов $Al^{3+} 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л для ЭХЦ, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л для ПКФ и $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л для АК. Готовили растворы, в которых содержание алюминия увеличивалось в два раза, растворы переливали в чашки Петри, погружали в них на 20 мин образцы пленок с соответствующим иммобилизованным реагентом, пленки сушили на воздухе, раскладывали на белом листе бумаги в порядке возрастания концентрации и получали цветовую шкалу сравнения.

Значения предела визуального определения оценивали по цветовой шкале статистическим методом согласно [30] (табл. 5). Найденные значения пределов сопоставимы с метрологическими характеристиками методик определения Al(III) с использованием других твердофазных аналитических реагентов, если в методике не предусмотрено предварительное концентрирование анализируемого раствора (табл. 1).

Существенное мешающее влияние на аналитический сигнал всех исследуемых твердофазных реагентов оказывают ионы Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , поэтому при определении Al(III) в анализируемые растворы вводили маскирующие компоненты (аскорбиновую кислоту, NaF, тиомочевину или $Na_2S_2O_3$).

Таблица 5. Диапазоны определяемого содержания и значения предела определения алюминия(III)

Реагент	Диапазон определяемого содержания, 10^{-5} моль/л	$c_{lim}, 10^{-5}$ моль/л (мг/л)	
		СФ	Тест-метод
АК	1.5 – 32.0	1.3 (0.35)	1.1 (0.30)
ЭХЦ (ЦПХ)	0.5 – 4.0	0.33 (0.09)	0.42 (0.11)
ПКФ (ЦПХ)	1.7 – 16.0	1.5 (0.41)	2.2 (0.59)

Индикаторные пленки с иммобилизованным ЭХЦ применили для определения Al(III) в пробах водопроводной воды и в пробах подземной воды, отобранной на глубине 3700 м Борисовского газоконденсатного месторождения; пленки с ПКФ и АК применили для определения содержания металла в уксуснокислых растворах, контактировавших сутки с алюминиевой посудой (табл. 6).

Таблица 6. Результаты определения Al(III) в водных средах

Объект анализа	$c(Al(III)), мг/л$		
	Фотометрический метод (N=3, P=0.95)	Тест-метод (интервал разброса результатов определения, N=10)	Контрольный метод (N=3, P=0.95)
Водопроводная вода	ЭХЦ		0.068 ± 0.004
	0.077 ± 0.009	0.075 (0.055–0.110)	
Подземная вода	0.0125 ± 0.0011	0.013 (0.010–0.030)	0.0128 ± 0.0007
Уксуснокислые вытяжки	АК		0.58 ± 0.04
	0.48 ± 0.08	0.5 (0.4–0.8)	
	ПКФ		
	0.55 ± 0.10	0.5 (0.3–1.0)	

Пробы подземной воды предварительно разлагали с персульфатом аммония [9, 13] и перед анализом в растворы добавляли аскорбиновую кислоту, ЦПХ и буфер с рН 5.5. Для определения массовой концентрации алюминия в уксуснокислых вытяжках образец алюминиевой посуды наполняли раствором уксусной кислоты (4%) и оставляли на сутки. Растворы сливали, упаривали в 10-20 раз, аликвоту полученного раствора (5-10 мл) вносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, буфером или кислотой устанавливали нужное значение рН, добавляли аскорбиновую кислоту и доводили дистиллированной водой до метки. При анализе водопроводной воды подготовку проб проводили аналогичным способом.

Во всех случаях готовили три параллельных пробы. Для каждой пробы использовали две желатиновые пленки с иммобилизованным реагентом. Результаты измерения светопоглощения пленок усредняли. Тестовое определение вели 5 наблюдателей. Из 10 результатов тестирования получали средний результат. Отсутствие систематической погрешности в результатах определений подтвердили независимым фотометрическим методом с алюминоном [31].

Таким образом, выполненные в работе исследования показали, что иммобилизованные в отвержденном желатиновом геле фотопленок металлоиндикаторы эриохромцианин R, ализариновый красный S и пирокатехиновый фиолетовый могут быть использованы как прозрачные твердофазные реагенты для визуально-тестового и фотометрического определения Al(III). Пределы определения алюминия по предложенным методикам сопоставимы со значениями c_{lim} для известных твердофазно-спектроскопических и тестовых методик анализа без предварительного концентрирования пробы.

Литература

1. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
2. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа. /Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. – М.: Изд. «Эдиториал УРСС», 2002. – 302 с.
3. Вода питна. Нормативні документи: довідник у 2 т. Том 1. За ред. Іванова В.І.– Львів: НТЦ «Леонорм-стандарт», 2001. – 260 с.
4. Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – М.: МИР, 1975. – 499 с.
5. Кульский Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Часть 1. / Л.А. Кульский, И.Т. Гороновский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко. – Киев: Наукова думка, 1980. – 680 с.
6. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник / Г.С. Фомин. – М.: Госстандарт России, 1995. – 618 с.
7. Иванов В.М. Пирокатехиновый фиолетовый в спектрофотометрических и новых оптических методах / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаева // Успехи химии. – 2006 – Т.75, №3 – С. 283-295.
8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
9. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Том 1. Основные методы. – Москва, 1987. – 592 с.
10. Островская В.М. Вода. Индикаторные системы. / В.М. Островская, О.А. Запорожец, Г.К. Будников, Н.М. Чернавская. – М.: ФГУП ВТИИ, 2002. – 226 с.
11. Амелин В.Г. Тест-метод анализа с применением иммобилизованных на бумаге ассоциатов азопроизводных пирокатехина, триоксифлуоронов с цетилпиридином и их хелатов с ионами металлов / В.Г. Амелин, В.М. Иванов // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, №4. – С. 411–418.
12. Наджафова О.Ю. Индикаторная бумага для тест-определения алюминия в растворах / О.Ю. Наджафова, С.В. Лагодзинская, В.В. Сухан // Журн. аналит. химии. – 2001. –Т. 56, №2. – С. 201–205.
13. Островская В.М. Определение алюминия в природных водах тест-полосами на основе алюминона / В.М. Островская, Е.А. Решетняк, Н.Н. Немец, В.Н. Шевченко // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – Т. 4, №1. – С. 85-91.
14. Амелин В.Г. Особенности тест-реакций ионов металлов с хромазуолом S, иммобилизованным на тонкослойных матрицах / В.Г. Амелин, О.Б. Чернова // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, №8 – С. 873–879.
15. Амелин В.Г. Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных ПАВ / В.Г. Амелин, О.Б. Ганькова // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, №3 – С. 318–323.

16. Амелин В.Г. Твердофазная флуоресценция в химических тест-методах анализа, основанных на принципах планарной хроматографии. / В.Г. Амелин, Н.С. Алешин // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, №1. – С. 1217–1220.
17. Чернова Р.К. Аналитические возможности ксерогелей на основе опоки и силикатного клея с иммобилизованным хромазуолом S / Р.К. Чернова, Л.М. Козлова, И.В. Мызникова, Ю.Г. Чуднова // Журн. аналит. химии. – 2004– Т.59, №5 – С. 475–479.
18. Ershova N.I. Application of chromaticity characteristics for direct determination of trace aluminum with Eriochrome cyanine R by diffuse reflection spectroscopy / N.I. Ershova, V.M. Ivanov // Anal. Chim. Acta. – 2000 – V. 408. – P. 145.
19. Иванов В.М. Определение алюминия и бериллия методом спектроскопии диффузного отражения с использованием цветометрических функций. / В.М. Иванов, Н.И. Ершова // Журн. аналит. химии. – 2001 – Т. 56, №12. – С. 1257–1262.
20. Кочелаева Г.А. Пирокатехиновый фиолетовый в новых оптических методах определения алюминия / Г.А. Кочелаева, В.М. Иванов, Е.Н. Симонова // Журн. аналит. химии. – 2008. –Т. 63, №4. – С. 376–382.
21. Решетняк Е.А. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля / Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, Л.П. Логинова, Н.О. Мчедлов-Петросян, Н.В. Светлова // Вестн. Харьк. нац. ун-та. Химия. – 2005. –Вып. 13(36), № 669. – С. 67-82.
22. Кузнецов В.В. Аналитические реакции комплексообразования органических реагентов с ионами металлов в отвержденном желатиновом геле / В.В. Кузнецов, С.В. Шереметьев // Журн. аналит. химии. – 2009 –Т. 64, №9. – С. 910-919.
23. Решетняк Е.А. Оптический сенсор на основе отвержденного желатинового геля для фотометрического определения сульфатов в водных средах / Е.А. Решетняк, В.Е. Асмолов, Н.Н. Немец, Н.А. Никитина // Вестн. Харьк. нац. ун-та. Химия. – 2010. – Вып. 18(41), № 895 – С. 74-81.
24. Reshetnyak E.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1- nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, N.A. Nikitina // Cent. Eur. J. Chem. 2012 – V. 10, №5. – P. 1617-1623.
25. Джеймс Т. Теория фотографического процесса / Т. Джеймс. – Ленинград: Химия, 1980. – 672 с.
26. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия / В.Н. Тихонов. – М.: Наука, 1971. – 268 с.
27. Савин С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Савин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
28. Hulanicki L. Complexometric indicators: characteristics and application / L.Hulanicki, Glab S., Ackermann G. // Pure & Appl. Chem. – 1983, V. 7, №55. – P. 1137-1230.
29. Compendium of analytical nomenclature, 3rd edition, edited by J. Inczedy, T. Lengyel, A.M. Ure. – Blackwell Scientific Publications, 1998.
30. Островская В.М. Тест-метод определения суммы металлов реактивной индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / В.М. Островская, Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин // Журн. аналит. хим. – 2004. – Т. 59, №10. – С. 1101-1108.
31. ГОСТ 18165-81. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации алюминия. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 7 с.

References

1. Zolotov YU.A. Sorbcionnoe koncentrirovaniye mikrokomponentov iz rastvorov: primeneniye v neorganicheskom analize / YU.A. Zolotov, G.I. Cizin, S.G. Dmitrienko, E.I. Morosanova. – М.: Nauka, 2007. – 320 s. [in Russian]
2. Zolotov YU.A. Khimicheskie test-metody analiza. / YU.A. Zolotov, V.M. Ivanov, V.G. Amelin – М.: Izd. «Editorial URSS», 2002. – 302 s. [in Russian]
3. Voda pitna. Normativni' dokumenti: dovi'dnik u 2 t. Tom 1. Za red. Ivanova V.I'.- L'vi'v: NTC «Leonorm-standart», 2001. – 260 s. [in Ukrainian]
4. Umland F. Theorie und Praktische Anwendung von Komplexbildnern / F. Umland, A. Yanssen, D. Thierig, G. Wunsch. – Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft, 1971.

5. Kul'skiy L.A. Spravochnik po svoystvam, metodam analiza i ochistke vody'. CHast' 1. / L.A. Kul'skiy, I.T. Goronovskiy, A.M. Koganovskiy, M.A. Shevchenko. - Kiev: Naukova dumka, 1980. – 680 s. [in Russian]
6. Fomin G.S. Voda. Kontrol' himicheskoy, bakterial'noy i radiacionnoy bezopasnosti po mejdunarodny'm standartam. E`nciklopedicheskiy spravochnik / G.S. Fomin. - M.: Gosstandart Ros-sii, 1995. – 618 s. [in Russian]
7. Ivanov V.M. Pirokatehinovy'y fioletovy'y v spektrofotometricheskikh i novy'h opticheskikh metodah / V.M. Ivanov, G.A. Kochelaeva // Uspehi himii. – 2006 – T.75, №3 – S. 283-295. [in Russian]
8. Lur'e YU.YU. Analiticheskaya himiya promy'shlenny'h stochny'h vod / YU.YU. Lur'e. - M.: Himiya, 1984. – 448 s. [in Russian]
9. Unificirovanny'e metody' issledovaniya kachestva vod. CHast' 1. Metody' himicheskogo analiza vod. Tom 1. Osnovny'e metody'. - Moskva, 1987. – 592 s. [in Russian]
10. Ostrovskaya V.M. Voda. Indikatorny'e sistemy'. / Ostrovskaya V.M., Zaporozec O.A., Bud-nikov G.K., CHernavskaya N.M. - M.: FGUP VTII. – M.: FGUP VTII, 2002. – 226 s. [in Rus-sian]
11. Amelin V.G. Test-metod analiza s primeneniem immobilizovanny'h na bumage asociatov azoproizvodny'h pirokatehina, trioksifluoronov s cetilpiridiniem i ih helatov s ionami metallov / V.G. Amelin, V.M. Ivanov // Journ. analit. himii. – 2000. – T. 55, №4. – S. 411–418. [in Rus-sian]
12. Nadjafova O.YU. Indikatornaya bumaga dlya test-opredeleniya alyuminiya v rastvorah / O.YU. Nadjafova, S.V. Lagodzinskaya, V.V. Suhan // Journ. analit. himii. – 2001. –T. 56, №2. – S. 201–205. [in Russian]
13. Ostrovskaya V.M. Opredelenie alyuminiya v prirodny'h vodah test-polosami na osnove alyu-minona / V.M. Ostrovskaya, E.A. Reshetnyak, N.N. Nemech, V.N. Shevchenko // Metody' i ob`ekty' himicheskogo analiza. – 2009. – T. 4, №1. – S. 85-91. [in Russian]
14. Amelin V.G. Osobennosti test-reakciy ionov metallov s hromazurolom S, immobilizovanny'm na tonkosloynny'h matricah / V.G. Amelin, O.B. CHernova // Journ. analit. himii. – 2008. – T. 63, №8 – S. 873–879. [in Russian]
15. Amelin V.G. Fenolkarbonovy'e kisloty' trifenilmetanovogo ryada, immobilizovanny'e na tkanyah iz iskusstvenny'h i natural'ny'h volokon, dlya test-opredeleniya alyuminiya, berilliya i kationny'h PAV / V.G. Amelin, O.B. Gan'kova // Journ. analit. himii. – 2007. – T. 62, №3 – S. 318–323. [in Russian]
16. Amelin V.G. Tverdogaznaya fluorescenciya v himicheskikh test-metodah analiza, osnovanny'h na principah planarnoy hromatografii. / V.G. Amelin, N.S. Aleshin // Journ. analit. himii. – 2009. – T. 64, №1. – S. 1217-1220. [in Russian]
17. CHernova R.K. Analiticheskie vozmozhnosti kserogeley na osnove opoki i silikatnogo kleya s immobilizovanny'm hromazurolom S / R.K. CHernova, L.M. Kozlova, I.V. My'znikova, YU.G. CHudnova // Journ. analit. himii. – 2004– T.59, №5 – S. 475-479. [in Russian]
18. Ershova N.I. Application of chromaticity characteristics for direct determination of trace alu-minum with Eriochrome cyanine R by diffuse reflection spectroscopy / N.I. Ershova, V.M. Ivanov // Anal. Chim. Acta. – 2000 – V. 408. – P. 145.
19. Ivanov V.M. Opredelenie alyuminiya i berilliya metodom spektroskopii diffuznogo otrajeniya s ispol'zovaniem cvetometricheskikh funkciy. / V.M. Ivanov, N.I. Ershova // Journ. analit. himii. – 2001 – T. 56, №12. – S. 1257-1262. [in Russian]
20. Kochelaeva G.A. Pirokatehinovy'y fioletovy'y v novy'h opticheskikh metodah opredeleniya alyuminiya / G.A. Kochelaeva, V.M. Ivanov, E.N. Simonova // Journ. analit. himii. – 2008. –T. 63, №4. – S. 376-382. [in Russian]
21. Reshetnyak E.A. Protoliticheskie i kompleksobrazuyusch'ie svoystva indikatorov v srede je-latinovogo gelya / E.A. Reshetnyak, N.A. Nikitina, L.P. Loginova, N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.V. Svetlova // Vestn. Har'k. nac. un-ta. Himiya. – 2005. –Vy'p. 13(36), № 669. – C. 67-82. [in Russian]
22. Kuznecov V.V. Analiticheskie reakcii kompleksobrazovaniya organicheskikh reagentov s ionami metallov v otverjdenom jelatinovom gele / V.V. Kuznecov, S.V. SHERemet'ev // Journ. analit. himii. – 2009 – T. 64, №9. – S. 910-919. [in Russian]
23. Reshetnyak E.A. Opticheskiy sensor na osnove otverjdennogo jelatinovogo gelya dlya fotometricheskogo opredeleniya sul'fatov v vodny'h sredah / E.A. Reshetnyak, V.E. Asmolov,

- N.N. Nemes, N.A. Nikitina // Vestn. Har'k. nac. un-ta. Himiya. – 2010. – Vy'p. 18(41), № 895 – S. 74-81. [in Russian]
24. Reshetnyak E.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / E.A. Reshetnyak, N.V. Ivchenko, N.A. Nikitina // Cent. Eur. J. Chem. 2012 – V. 10, №5. – P. 1617-1623.
 25. Djejms T. Teoriya fotograficheskogo processa / T. Djejms. – Leningrad: Himiya, 1980. – 672 s. [in Russian]
 26. Tihonov V.N. Analiticheskaya himiya alyuminiya / V.N. Tihonov. - M.: Nauka, 1971. - 268 s. [in Russian]
 27. Savvin S.B. Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva / S.B. Savvin, R.K. Chernova, S.N. Shtykov. – M.: Nauka, 1991. – 251 s. [in Russian]
 28. Hulanicki L. Complexometric indicators: characteristics and application / L.Hulanicki, Glab S., Ackermann G. // Pure & Appl. Chem. – 1983, V. 7, №55. – P. 1137-1230.
 29. Compendium of analytical nomenclature, 3rd edition, edited by J. Inczedy, T. Lengyel, A.M. Ure. – Blackwell Scientific Publications, 1998.
 30. Ostrovskaya V.M. Test-metod opredeleniya summy' metallov reaktivnoy indikatornoy bumagoy i ego metrologicheskie harakteristiki / V.M. Ostrovskaya, E.A. Reshetnyak, N.A. Nikitina, A.V. Panteleymonov, YU.V. Holin // Journ. analit. him. – 2004. – T. 59, №10. – S. 1101-1108. [in Russian]
 31. GOST 18165-81. Voda pit'evaya. Metody' opredeleniya massovoy koncentracii alyuminiya. - M.: Izdatel'stvo standartov, 1990. - 7 s. [in Russian]

Поступила в редакцию 15 июля 2012 г.

О. О. Решетняк, Н. В. Івченко. Оптично прозорі твердофазні аналітичні реагенти для фотометричного і візуально-тестового визначення алюмінію.

Для фотометричного і візуально-тестового визначення Al(III) запропоновані оптично прозорі твердофазні комплексоутворюючі реагенти, отримані шляхом іммобілізації металоіндикаторів еріохромціанину R, пірокатехінового фіолетового і алізаринового червоного S в желатинові шари комерційних фотоплівок. Обрано оптимальні умови іммобілізації реагентів і металокомплексів в плівці, встановлений склад продуктів гетерофазних реакцій і оцінена їх стійкість. Оцінені метрологічні характеристики фотометричних і візуальних визначень з використанням запропонованих твердофазних реагентів, правильність визначень доведена незалежними методами.

Ключові слова: желатинова плівка, твердофазні аналітичні реагенти, еріохромціанін R, пірокатехіновий фіолетовий, алізариновий червоний S, алюміній(III).

E. A. Reshetnyak, N. V. Ivchenko. The optical transparent solid-phase analytical reagents for the photometric and visual-test determination of aluminium.

The optical transparent solid-phase complexing reagents obtained by the immobilization of metall indicators eriochrome cyanine R, pyrocatechol violet and alizarin red S in gelatin layers of commercial photographic films are recommended for the photometric and visual-test determination of Al(III). The optimal conditions for reagent and metal complexes immobilization were selected, the composition of the products of heterophase reactions was estimated, and their stability were evaluated. The metrological characteristics for photometric and visual determination with the use of recommended solid-phase reagents were determined, the accuracy of the determinations was confirmed by the independent methods.

Key words: gelatin film, solid-phase analytical reagents, eriochrome cyanine R, pyrocatechol violet, alizarin red S, aluminium(III).

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.643:076.2

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА – ЛИТИРОВАННОГО ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА – ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Э. В. Панов¹, С. М. Малеваный¹, Ю. А. Тарасенко², Н. Т. Картель²

Показаны возможности регулирования электрохимических свойств катодного материала - LiFePO_4 - путем изменения методов и условий его синтеза. Обсуждаются оптимальные способы получения нанокompозита LiFePO_4 с проводящим углеродом (механическая смесь компонентов или покрытие на зернах LiFePO_4), а также методы улучшения обратимости электродного процесса (пики на ЦВА 3,3/3,5В), стабильности циклирования катода, достижения высоких зарядных характеристик (до 150 мАч/г) путем допирования композита LiFePO_4/C катионами переходных металлов Mn, Cr, Ni, Zn и др. и анионами Cl^- .

Ключевые слова: нанокompозит LiFePO_4/C , синтез и допирование катионами переходных металлов и Cl^- , свойства и характеристики катода.

Введение

Фосфаты металлов подгруппы железа - представители новой группы электродных материалов для перезаряжаемых литий-ионных источников тока [1], среди которых наиболее перспективен LiFePO_4 со структурой оливина [2]. Он обладает рядом важных особенностей: высокая теоретическая емкость (170 мАч/г), термическая устойчивость ($\leq 80^\circ\text{C}$), высокий потенциал заряда/разряда (3.4 В относительно литиевого электрода), приемлемая устойчивость в процессе заряда/разряда, низкая стоимость производства и высокая экологичность. Основные недостатки этого материала - низкая электронная проводимость при комнатной температуре (10^{-9} См·см⁻¹) и замедленная диффузия ионов лития ($1.8 \cdot 10^{-14}$ см²/с) [1-3].

При получении таких материалов обычно широко используются следующие методики [1-3]: твердофазный и гидротермальный синтезы, золь-гель - метод, спрей-пиролиз, осаждение из газовой фазы, темплатные и микроэмульсионные технологии, а также размалывание в планетарных мельницах.

Недостатки твердофазного синтеза: высокая температура (до 1300 °С), повышенное содержание примесей в получаемых продуктах, низкая гомогенность образцов и сложность формирования наноразмерных кристаллов.

Для получения кристаллических образцов заключительной стадией синтеза в остальных названных методах является термообработка (6-36 часов при 600-800 °С в Ar или N₂). При этом размеры частиц и морфология порошков изменяются в худшую сторону.

В настоящей работе на примере LiFePO_4 рассматриваются пути устранения указанных недостатков, в том числе за счет синтеза в солевых расплавах композитов - литированных фосфатов железа с углеродом.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Синтез LiFePO_4 со структурой оливина

Для характеристики синтезированных порошков на основе LiFePO_4 использовали методы: рентгенофазовый анализ (РФА: определение фазового состава и среднего размера частиц), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ: морфология, размер частиц, дисперсность), химический элементный анализ (содержание Fe, P и примесей в образцах), Раман-спектроскопия (содержание и форма введенного в порошки углерода). При изучении функциональных свойств катодов, полученных из синтезированных порошков по технологии толстых

¹ Институт общей и неограниченной химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

² Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, г. Киев

пленок, применяли методы: циклическая вольтамперометрия (ЦВА: обратимость катодного процесса), гальваностатические заряд/разрядные кривые (определение циклической стабильности и зарядной емкости), импедансная спектроскопия (определение проводимости LiFePO_4 и коэффициента диффузии Li^+).

Традиционно порошки аморфных литированных фосфатов железа получают взаимодействием растворов солей Li_2CO_3 (или LiCl), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (или FeC_2O_4), которые в химическом синтезе служат соответственно источниками Li, P и Fe. Примеры проведения синтезов приведены в табл. 1. Здесь же показаны условия термообработки, необходимые для получения кристаллических порошков. Перспективным методом формирования катодного материала LiFePO_4 является разработанный нами синтез его в нитратных расплавах при $400\text{ }^\circ\text{C}$ [5-7].

Таблица 1. Способы синтеза кристаллов LiFePO_4 [4].

Исходные вещества	Источник P	Источник Fe	Условия термообработки
Источник Li	Источник P	Источник Fe	
Li_2CO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	$800\text{ }^\circ\text{C}$, 24 часа в Ar
Li_3PO_4	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		$700\text{ }^\circ\text{C}$, 7 час в Ar
Li_2CO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$800\text{ }^\circ\text{C}$, 36 час в N_2
LiNO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$750\text{ }^\circ\text{C}$, 12 час в Ar
LiCl	H_3PO_4	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$700\text{ }^\circ\text{C}$, 12 час в N_2
Li_2CO_3	$\text{Fe}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$		$>600\text{ }^\circ\text{C}$, >16 час в N_2
$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$	H_3PO_4	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	(золь-гель) $500\text{ }^\circ\text{C}$, 10 часов в N_2 , $600\text{ }^\circ\text{C}$, 10 часов в N_2
LiH_2PO_4		Fe_2O_3	$750\text{ }^\circ\text{C}$, 8 часов в Ar
Li_3PO_4	FePO_4 , Fe		$600\text{ }^\circ\text{C}$, 30 минут в Ar
Li_3PO_4	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		$550\text{ }^\circ\text{C}$, 15 минут в N_2

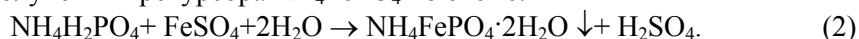
Такой синтез выполняется путем ионного обмена Li^+ (расплав) с катионом NH_4^+ прекурсора $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Таблица 2. Результаты оптимизации условий получения прекурсора $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

№ пп	прекурсор Fe	Прекурсор P	pH	Содержание, %вес.		
				Fe	P	NH_4^+
1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6	41.27	14.08	8.33
2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4	33.52	18.04	10.51
3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2	25.60	28.37	9.12
4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	6	43.05	13.71	8.17
5	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	4	34.22	17.98	10.82
6	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6	42.86	13.89	8.45
7	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4	35.14	17.92	10.78
8	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2	27.78	26.07	9.31

После изучения различных возможных способов синтеза (см. табл. 2) нами разработана и оптимизирована методика получения прекурсора NH_4FePO_4 по схеме:



Реакция (2) протекает в присутствии ацетатного буфера.

Для получения композита LiFePO_4/C в расплав добавляли аскорбиновую кислоту в количестве, соответствующем 20 %-ному содержанию углерода в порошке. Синтезированные образцы идентифицированы методами РФА, ПЭМ и элементного анализа. Данные рентгенофазового анализа синтезированных в расплавах образцов LiFePO_4 (рис. 1) свидетельствуют, что полученные наноразмерные кристаллические порошки литированного фосфата железа.

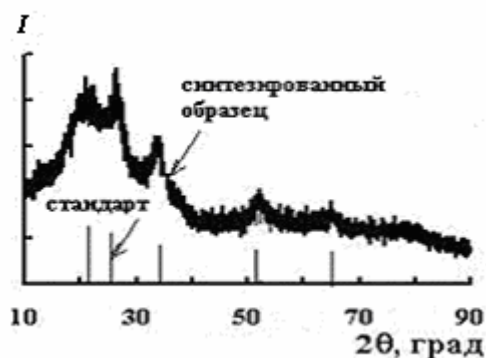


Рис. 1. Дифрактограмма образца LiFePO_4 , синтезированного в расплаве KNO_3 при 400°C .

Этим методом (без дополнительной термообработки) можно получать порошки с размерами зерен d в диапазоне 5-20 нм (величина d определена по формуле Шеррера из уширения рефлексов на дифрактограммах (рис. 1)) с допустимым содержанием примесей, выраженной кристаллическостью и нужной морфологией. Порошки, получаемые указанными выше традиционными методами (табл. 1), также наноразмерны, но после обязательной при этих методах термообработки они рекристаллизуются (укрупняются). При этом размытые максимумы на дифрактограммах переходят в острые пики, характерные для микрокристаллических порошков.

Макроэлектропроводность литированных фосфатов железа

Уже в первой работе [1], показавшей перспективность использования LiFePO_4 со структурой оливина в качестве катодного материала литий-ионного аккумулятора, было установлено, что введение в катодную массу углерода для увеличения электропроводности G улучшает его электрохимические свойства. Например [8], при увеличении содержания углерода с 3 до 7 % на циклической вольтамперограмме уменьшается сдвиг между анодным и катодным пиками (с 0.8 В до 0.5 В), пики сужаются и удлиняется горизонтальное плато на кривой «емкость - количество циклов заряд/разряд» (с 130 мА ч/г до 165 мА ч/г при скорости 0.1 С).

Использовались два приема: введение углерода различных модификаций (ацетиленовая сажа, графиты) в катодную массу, либо формирование углеродного покрытия на уже полученных или синтезируемых кристаллах LiFePO_4 путем введения в реакцию смесь дополнительного источника углерода (глюкоза, этиленгликоль и др.). В итоге получается композитный материал типа LiFePO_4/C . Наличие в электродном материале углерода (в виде наполнителя или покрытия) подтверждено [9] Раман - спектрами (рис. 2) и данными просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ [10] (рис. 3).

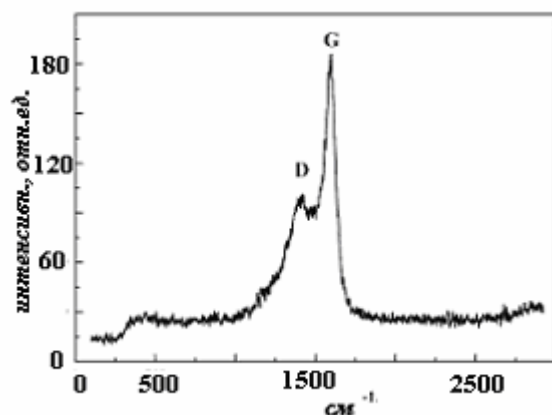


Рис. 2. Раман - спектр наночастиц LiFePO_4 с углеродным покрытием LiFePO_4/C : D-аморфный углерод, G - графит.

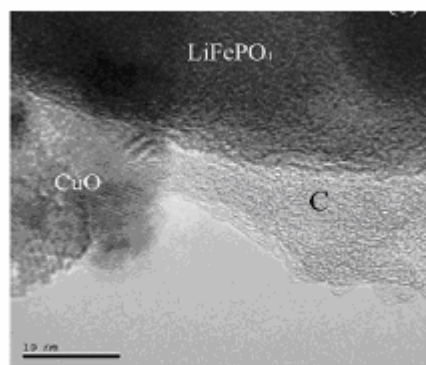


Рис. 3. ПЭМ - изображение зерна LiFePO_4 с комбинированным углеродным (C) и оксидным (CuO) покрытиями.

При сравнении таких носителей углерода как «graphite», «carbon black», «acetylen black» в случае композита LiFePO_4/C (смесь компонентов), лучшие показатели получены для graphite [11]. Критериями оценки качества катодного материала служат значения сопротивления омических потерь R_Ω и переноса заряда R_{ct} , которые минимальны для graphite. Общая электропроводность G в этом случае изменяется [11] от $10^{-9} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ для LiFePO_4 до 10^{-2} - $10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ для LiFePO_4/C . Величины R_Ω и R_{ct} получены из данных импедансной спектроскопии [11].

Наиболее объективные данные об электронной проводимости и скорости диффузии Li^+ в LiFePO_4 дает импедансная спектроскопия. На рис. 4 приведено изменение формы графиков годографа импеданса Z'' , Z' за период 50-ти заряд - разрядных циклов для двух материалов одинаковой дисперсности ($\approx 50 \text{ нм}$) без и с комбинированным ($\text{CuO} + \text{C}$)-покрытием [10].

Видно, что транспортные свойства материала для частиц с покрытием стабилизируются после 10-и циклов, что отражается сближением точек пересечения дуг $Z'Z''$ с осью Z' (рис. 4).

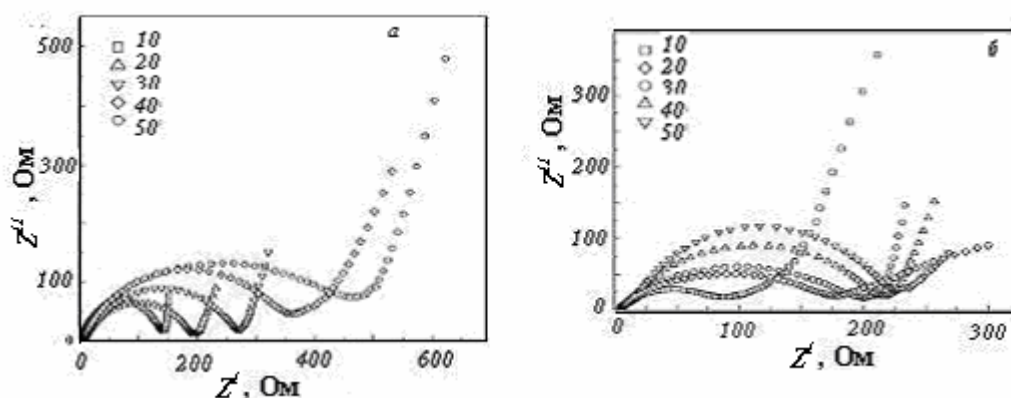


Рис. 4. Спектр импеданса Z катода (графики Z' , Z'') при 2.5 В для материалов: LiFePO_4/C (а), $\text{CuO}:\text{LiFePO}_4/\text{C}$ (б), полученные после n -го цикла заряд-разряд (значения n указаны над кривыми Z' , Z'').

Допированные структуры литированных фосфатов железа

Для увеличения быстродействия и стабильности циклирования катодного материала на основе LiFePO_4 обычно применяют его допирование ионами переходных металлов Mn, Cr, Ti, V, W, Ni, Co, Cu и анионами Cl. Рассмотрим более подробно механизм допирования LiFePO_4 и влияние допанта на свойства катодного материала.

Замещение Fe^{2+} в кристаллической решетке LiFePO_4 катионами переходных металлов и некоторыми анионами создает в решетке дефекты, которые способствуют улучшению как проводимости, так и диффузионных процессов в катодном материале на основе LiFePO_4 . Примеры наблюдаемых эффектов для катионов цинка и никеля [12, 13] приводятся ниже. На рис. 5 показано соотношение между активной составляющей импеданса Z' для электродов из LiFePO_4 (1) и $\text{LiZn}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}\text{PO}_4$ (2) и обратным квадратным корнем из частоты ($\omega^{-1/2}$) в низкочастотном диапазоне.

По этим графикам были рассчитаны коэффициенты диффузии недопированного и допированного цинком LiFePO_4 . Они оказались равными $9.98 \cdot 10^{-14}$ и $1.58 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, соответственно, т. е. допирование несколько увеличивает коэффициент диффузии ионов лития за счет так называемого «pillar»-эффекта в кристаллической решетке. Коэффициенты диффузии лития в LiFePO_4 с углеродным покрытием заметно возрастают, поскольку интеркаляция и деинтеркаляция - также Red/Ox-процессы [14]. Этот вывод подтверждается данными рис. 6, где приведена обработка в виде зависимости пика тока от скорости сканирования потенциала.

На заряд-разрядных кривых электрода LiFePO_4/C после допирования его ионами Cl существенно возрастает зарядная емкость. Вольтамперограммы имеют острые пики окисления - восстановления; после допирования хлором пики тока восстановления увеличиваются от 0.412 до 0.692 А/г. Разность потенциалов между пиками окисления и восстановления уменьшаются от 0.214 до 0.174 В, что свидетельствует об улучшении обратимости процесса. Отмеченное улучшение электродной кинетики согласуется с направлением изменения скорости процессов переноса тока и лития после допирования хлором: электропроводность LiFePO_4 увеличивается с

$8.51 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ до $1.01 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, коэффициент диффузии ионов Li^+ увеличивается с $5.55 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ до $1.05 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

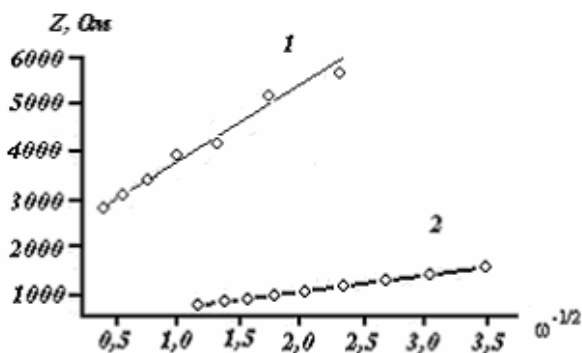


Рис. 5. Зависимости активной составляющей импеданса Z от частоты $\omega^{-1/2}$ для электродов из LiFePO_4 (1) и $\text{LiZn}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}\text{PO}_4$ (2).

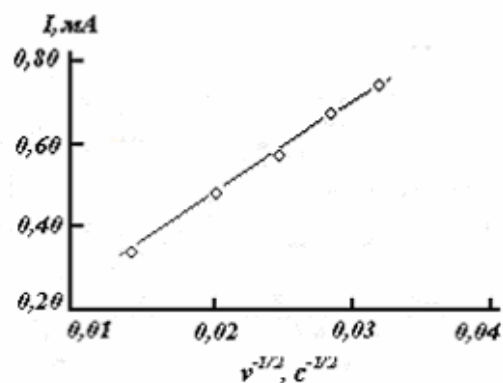


Рис. 6. Зависимость высоты пика анодного тока от скорости сканирования (ν , В/с) потенциала для электрода из $\text{LiNi}_{0,02}\text{Fe}_{0,98}\text{PO}_4/\text{C}$.

Важным преимуществом получаемого катодного материала (LiFePO_4) перед коммерческим (LiCoO_2) является безопасность его работы при высоких температурах. На рис. 7 приведено сравнение электрохимических характеристик электрода при температурах, отличающихся от комнатной [15].

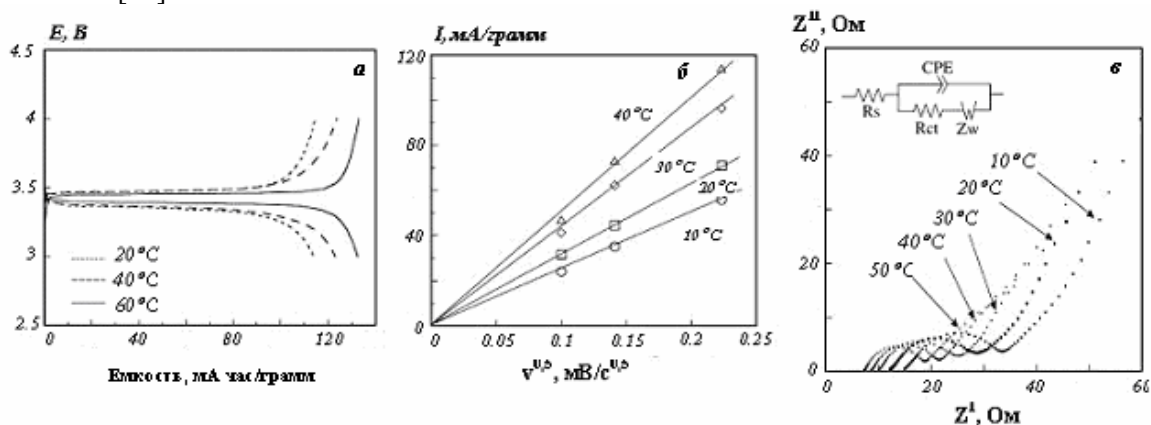


Рис. 7. Влияние температуры (10-60 °С) на процессы заряда-разряда электрода на основе нанокристаллического LiFePO_4 : заряд-разрядные кривые C , E (а); зависимости пика катодного тока от скорости сканирования потенциала I_k , $\nu^{0,5}$ (б) и спектры электрохимического импеданса Z^I , Z^{II} (в).

Видно (рис. 7 а), что до 60 °С заряд-разрядные характеристики не искажены и показывают рост емкости электрода. Из анализа катодных пиков ЦВА (рис. 7, б) и годографа импеданса (рис. 7, в) следуют важные выводы: скорости межфазного переноса электрона и диффузии лития увеличиваются с ростом температуры. Увеличение зарядной емкости с температурой свидетельствует, что можно более рационально использовать объем электродного материала для диффузии лития (вблизи центра частиц LiFePO_4). С ростом температуры увеличивается электронная проводимость электродного материала, что видно на рис. 7, в по сдвигу годографа импеданса.

Электродный материал, получаемый в расплаве LiNO_3 - композит с углеродом и частично замещенным железом на хром в решетке оливина, имеет также хорошие и стабильные электрохимические характеристики.

Так, на кривой ЦВА (рис. 8, а) видны острые анодный и катодный пики, почти совпадающие с пиками окисления и восстановления. Емкость электрода (рис. 8, б) характеризуется постоянством и воспроизводимостью при длительном циклировании.

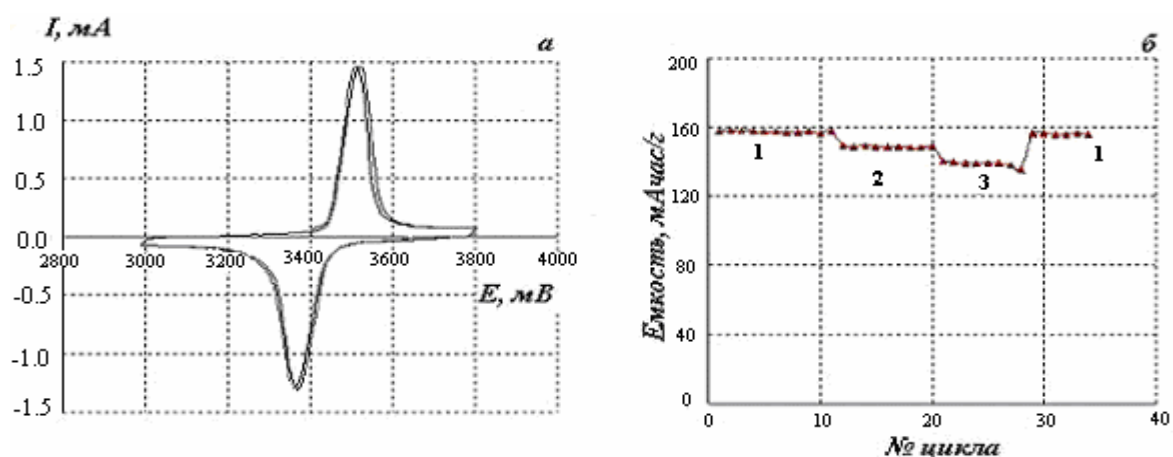


Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма (а) катода на основе синтезированного в нитратном расплаве композита $\text{LiCr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ (содержание хрома 0,6 мол %), 0,1 мВ/с; зависимость емкости (б) этого же катода от продолжительности циклирования при гальваностатическом разряде токами со скоростью $C/5$ (1), $1C$ (2), $3C$ (3).

Заключение

Существующие методы синтеза LiFePO_4 , исключая твердофазный, близки по сложности и трудоемкости, содержанию примесей в конечном продукте и ограниченности выбора прекурсоров. С их помощью может быть получен только аморфный нанодисперсный порошок LiFePO_4 с широкой гистограммой распределения частиц по размерам. Микроэмульсионный метод (синтез в среде высших спиртов при $t < 200$ °С) предпочтителен при получении осадков сложной формы и преимущественно монодисперсных. Перспективен также среднетемпературный синтез (до 400 °С) в расплаве LiNO_3 . В этом случае возможно получение в одну стадию нанодисперсных кристаллических осадков (10 - 50 нм) без мешающих примесей оксидных и фосфидных фаз; при этом удастся избежать дополнительной операции - высокотемпературной термообработки. Этим же методом можно получать замещенные (Fe на Cr или Mn) формы оливина $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ и их композиты с углеродным материалом.

Формирование композита LiFePO_4/C путем введения в порошки LiFePO_4 углеродсодержащего компонента или нанесения углеродного покрытия на зерно LiFePO_4 увеличивает макроэлектропроводность G композита, его разрядную емкость и обратимость электродного процесса. При этом необходимо найти компромисс, поскольку добавление углерода не только увеличивает G , но и уменьшает долю электроактивного вещества.

Литература

1. Jeffrey W. Fergus. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries.// Journal of Power Sources.- 2010.-V.195.-P. 939–954.
2. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough. Phospho olivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries.// J. Electrochem. Soc. - 1997.-144.-P. 1188-1194.
3. Kinetic study on low-temperature synthesis of LiFePO_4 via solid-state reaction.// Hao-Hsun Chang, Chun-Chih Chang, Hung-Chun Wu, Zheng-Zhao Guo, and others- Journal of Power Sources.- 2006.-V. 158.-P. 550–556.
4. W. Ojczyk, J. Marzec, K. Swierczek, W. Zajac, M. Molenda, R. Dziembaj, J. Molenda. Studies of selected synthesis procedures of the conducting LiFePO_4 -based composite cathode materials for Li-ion Batteries.// Journal of Power Sources. - 2007 - V. 173 - P. 700–706
5. С. М. Малеваный, П. Г. Нагорный, Э. В. Панов. Синтез в солевых расплавах проводящих структур фосфатов подгруппы железа и их электродные свойства.// Тези доповідей XVIII Української конференції з неорганічної хімії, м. Харків, 27 червня - 1 липня 2011 року.-С. 47.
6. С. М. Малеваный, Э. В. Панов. Синтез у сольових розплавах та електрохімічні властивості нанопорошку LiFePO_4 .// Вопросы химии и химической технологии.-2011.-№4, том 2.-С. 47-49.

7. Электрохимические свойства проводящих структур фосфатов подгруппы железа/ Э. В. Панов, С. М. Малеваный, Ю. А. Тарасенко, Н. Т. Картель.// Вопросы химии и химической технологии.-2011.-№4, том 2.-С. 111-115.
8. Synthesis and characterization of high-density LiFePO_4/C composites as cathode materials for lithium-ion Batteries.// Zhao-Rong Chang, Hao-Jie Lv, Hong-Wei Tang and others - *Electrochimica Acta*. - 2009.-V. 54 -P. 4595 – 4599.
9. Jing Liu, Jiawei Wang, Xuedong Yan, Xianfa Zhang, Guiling Yang, Abraham F. Jalbout, Rongshun Wang. Long-term cyclability of $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite cathode material for lithium-ion battery applications.// *Electrochimica Acta*. - 2009. - V. 54. - P. 5656–5659.
10. Yan Cui, Xiaoli Zhao, Ruisong Guo. Enhanced electrochemical properties of LiFePO_4 cathode material by CuO and carbon co-coating.// *Journal of Alloys and Compounds*. - 2010. - V. 490. - P. 236–240.
11. Ho Chul Shin, Won Il Cho, Ho Jang. Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO_4 cathode using graphite, carbon black, and acetylene black. // *Electrochimica Acta*. - 2006.-V.52 - P.1472–1476
12. H. Liu, Q. Cao, L.J. Fu, C. Li, Y.P. Wu, H.Q. Wu. Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries.// *Electrochemistry Communications*. - 2006. - V. 8. - P. 1553–1557
13. Yang Lu, Jichen Shi, Zaiping Guo, Qingsong Tong, Weijing Huang, Bianyun Li. Synthesis of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$ composites and their electrochemical performance// *Journal of Power Sources*. - 2009. - V. 194. - P. 786–793.
14. Synthesis of LiFePO_4 with fine particle by co-precipitation method.// K. S. Park, K. T. Kang, S. B. Lee and others. *Materials Research Bulletin*.- 2004.-V. 39.-P. 1803-1810.
15. Masaya Takahashi, Shin-ichi Tobishima 1, Koji Takei, Yoji Sakurai. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries.// *Solid State Ionics*. - 2002. - V. 148. - P. 283– 289.

References

1. Jeffrey W. Fergus. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries.// *Journal of Power Sources*.- 2010.-V.195.-P. 939–954.
2. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough. Phospho olivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries.// *J. Electrochem. Soc.* - 1997.-144.-P. 1188-1194.
3. Kinetic study on low-temperature synthesis of LiFePO_4 via solid-state reaction.// Hao-Hsun Chang, Chun-Chih Chang, Hung-Chun Wu, Zheng-Zhao Guo, and others- *Journal of Power Sources*.- 2006.-V. 158.-P. 550–556.
4. W. Ojczyk, J. Marzec, K. Swierczek, W. Zajac, M. Molenda, R. Dziembaj, J. Molenda. Studies of selected synthesis procedures of the conducting LiFePO_4 -based composite cathode materials for Li-ion Batteries.// *Journal of Power Sources*. - 2007 - V. 173 - P. 700–706
5. S. M. Malyovaniy, P. G. Nagorny, E. V. Panov. Sintez u solyovuch rozplavach provodyashich struktur fosfatov podgruppyi jeleza i ich electrodnyie svoistva // Teziy dopovidey XVIII Ukrainskoiy konferencii z neorganichnoiy khimii, m. Charkiv, 27 chervnya - 1 lyipnya 2011 roku.-С. 47.
6. S. M. Malyovaniy, E. V. Panov. Sintez u solyovuch rozplavach ta electrochimichni vlastuvosti nanoporoshku LiFePO_4 . // *Voprosyi khimii I khimicheskoi technologii*.-2011.-№4, tom 2.-С. 47-49.
7. Elektrochemicheskie svoistva provodyashich struktur fosfatov podgruppyi jeleza./ E. V. Panov, S. M. Malyovanyii, Yu. A. Tarasenko, N. T. Kartel.// *Voprosyi khimii I khimicheskoi technologii*.-2011.-№4, tom 2.-С.111-115.
8. Synthesis and characterization of high-density LiFePO_4/C composites as cathode materials for lithium-ion Batteries.// Zhao-Rong Chang, Hao-Jie Lv, Hong-Wei Tang and others - *Electrochimica Acta*. - 2009.-V. 54 -P. 4595 – 4599.
9. Jing Liu, Jiawei Wang, Xuedong Yan, Xianfa Zhang, Guiling Yang, Abraham F. Jalbout, Rongshun Wang. Long-term cyclability of $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite cathode material for lithium-ion battery applications.// *Electrochimica Acta*. - 2009. - V. 54. - P. 5656–5659.

10. Yan Cui, Xiaoli Zhao, Ruisong Guo. Enhanced electrochemical properties of LiFePO_4 cathode material by CuO and carbon co-coating. // Journal of Alloys and Compounds. - 2010. - V. 490. - P. 236–240.
11. Ho Chul Shin, Won Il Cho, Ho Jang. Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO_4 cathode using graphite, carbon black, and acetylene black. // Electrochimica Acta. - 2006.- V.52 - P.1472–1476
12. H. Liu, Q. Cao, L.J. Fu, C. Li, Y.P. Wu, H.Q. Wu. Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries.// Electrochemistry Communications. - 2006. - V. 8. - P. 1553–1557
13. Yang Lu, Jichen Shi, Zaiping Guo, Qingsong Tong, Weijing Huang, Bianyun Li. Synthesis of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$ composites and their electrochemical performance// Journal of Power Sources. - 2009. - V. 194. - P. 786–793.
14. Synthesis of LiFePO_4 with fine particle by co-precipitation method.// K. S. Park, K. T. Kang, S. B. Lee and others. Materials Research Bulletin.- 2004.-V. 39.-P. 1803-1810.
15. Masaya Takahashi, Shin-ichi Tobishima, Koji Takei, Yoji Sakurai. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries.// Solid State Ionics. - 2002. - V. 148. - P. 283–289.

Поступила в редакцию 15 июня 2012 г.

Е. В. Панов, С. М. Малеваний, Ю. О. Тарасенко, М. Т. Картель. Синтез та властивості катодного матеріалу – літійованого фосфату заліза для літій-іонного акумулятора.

Показані можливості регулювання електрохімічних властивостей катодного матеріалу - LiFePO_4 - шляхом вибору нових методів та умов його синтезу. Обговорюються оптимальні способи отримання нанокompозиту LiFePO_4 з вуглецем, який краще проводить струм (механічна суміш компонентів або покриття на зернах LiFePO_4), а також методи покращення зворотності електродного процесу (піки на ЦВА 3,3/3,5В), стабільності циклювання катоду, досягнення високих зарядних характеристик (до 150 мАч/г) шляхом допування композиту LiFePO_4/C катіонами перехідних металів Mn, Cr, Ni, Zn та ін., та аніонами Cl^- .

Ключові слова: нанокompозит LiFePO_4/C , синтез і допування катіонами перехідних металів та Cl^- , властивості і характеристики катоду.

E. V. Panov, S. M. Malyovanyi, Yu. A. Tarasenko, N. T. Kartel. Synthesis and properties of cathode material, lithiated iron phosphate, for lithium-ion batteries.

Possibilities of changing the electrochemical properties of a cathode material (LiFePO_4) by changing methods and conditions for its synthesis are shown. The optimal methods for the preparation of the nanocomposite LiFePO_4 with conducting carbon (mechanical mixture of ingredients or coating on LiFePO_4 grains) and ways of improving the reversibility of the electrode process (peaks on cyclic voltammograms 3,3/3,5 V) and cathode cycling stability, achieving good charge characteristics (up to 150 mAh/g) by doping LiFePO_4/C composite with transition metal (Mn, Cr, Ni, Zn) cations and Cl^- anions are discussed.

Key words: LiFePO_4/C nanocomposite, synthesis and doping with transition metal cations and Cl^- anions, properties and cathode characteristics.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 544.65 : 544.4 : 661

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКАМИ БИХРОМАТА КАЛИЯ

Т. С. Лукашук, В. И. Ларин, А. П. Радченкова, С. В. Пшеничная

Исследованы кинетические закономерности процессов электрохимической обработки алюминия в растворах ортофосфорной кислоты с добавками бихромата калия. Установлено, что кинетика этих процессов зависит от соотношения концентраций кислоты H_3PO_4 к соли $K_2Cr_2O_7$: с увеличением ко-

эффициента $K = \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$ усиливается пассивация алюминия и, наоборот, с его уменьшением ус-

коряется ионизация. Исследовано влияние соотношения шести- и трехзарядного хрома, а также количества растворившегося алюминия на кинетику реакций ионизации/пассивации при электрохимической обработке алюминия. Предложены оптимальные соотношения K для электролитов травления и оксидирования.

Ключевые слова: алюминий, сплавы алюминия, кинетика, растворение, ионизация, пассивация.

Алюминий и его сплавы широко используются в самолето- и приборостроении, в электротехнике, бытовой технике. Для придания изделиям из алюминия высокой коррозионной стойкости, износостойкости, твердости, электроизоляционных свойств, декоративного вида, других специальных свойств их подвергают различным методам электрохимической обработки: травлению, оксидированию, полированию, фосфатированию, зернению. Для всех перечисленных видов обработки разработаны составы электролитов, содержащие фосфорную кислоту и бихромат калия [1-6]. Однако, в публикациях, посвященных обработке алюминия в растворах фосфорной кислоты с добавками $K_2Cr_2O_7$, в основном затрагиваются технологические вопросы, практически отсутствуют работы по изучению кинетики реакций при электрохимической обработке алюминия в растворах ортофосфорной кислоты.

Целью данной работы является исследование кинетических закономерностей реакций ионизации/пассивации при электрохимической обработке алюминия и его сплавов в растворах ортофосфорной кислоты с добавками бихромата калия.

Кинетику ионизации чистого алюминия АО (99,99%) и его сплавов состава (%): Д16 (Al - 93,5÷91,4; Cu - 3,8÷4,9; Mg - 1,2÷1,6; Mn - 0,3÷0,9; Zn - 0,1; Ti - 0,1; Fe - до 0,5; Si-до 0,5) и В-95 (Al - 88,3÷89,4; Cu-1,7÷1,9; Mg - 2,3÷2,5; Mn - 0,4÷0,9; Cr - 0,2÷0,4; Zn - 6,0) изучали в водных растворах H_3PO_4 в широком интервале концентраций (50-400 г/л) при температуре 25°C. Подготовка поверхности электродов перед каждым опытом включала в себя механическое полирование, травление в 5М растворе NaOH, обработку в разбавленном растворе HNO_3 с многократным промыванием дистиллированной водой после каждой операции.

Скорость реакции рассчитывали по формуле $V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau \cdot \rho}$, где Δm - масса растворившегося

металла, S - площадь электрода, τ - время эксперимента, ρ - плотность металла. Количество перешедшего в раствор алюминия определяли спектрофотометрически [7].

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8В, в качестве регистрирующего прибора для автоматической записи кривых служил самопишущий 2-х координатный потенциометр ПДА-1. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлосеребрянный электрод. Потенциалы электрода пересчитывались относительно нормального водородного электрода.

На рис. 1 приведены потенциостатические поляризационные кривые алюминия АО и его сплава Д 16 в растворах, содержащих 200 г/л H_3PO_4 с добавкой различного количества $K_2Cr_2O_7$, из которых видно, что увеличение концентрации соли приводит к пассивации поверхности электрода.

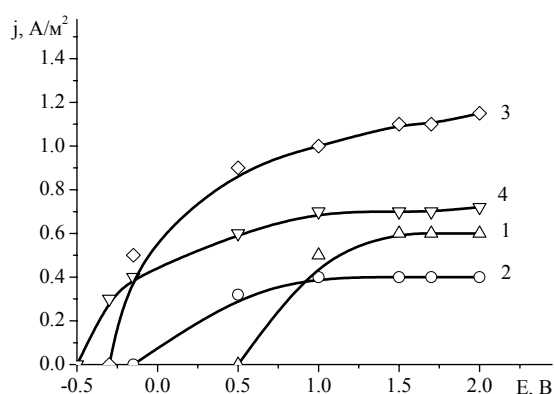


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые алюминия АО (1, 2) и сплава Д 16 (3, 4) в растворах, содержащих 200 г/л H_3PO_4 с добавкой $K_2Cr_2O_7$ (г/л): 1, 3 – 2; 2, 4 – 4.

Таблица 1. Скорость растворения в зависимости от концентрации H_3PO_4 и соотношения $\frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$

(средние данные по трем образцам)

Концентрация, в г/л		Соотношение $\frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$	Скорость растворения, мкм/мин			
H_3PO_4	$K_2Cr_2O_7$		время обработки, мин			
H_3PO_4	$K_2Cr_2O_7$		10	30	60	120
алюминий АО						
400	8	50	0,132	0,129	0,151	0,247
	4	100	0,019	0,081	0,117	0,138
	1	400	0,016	0,020	0,026	0,026
200	4	50	0,091	0,148	0,153	0,252
	2	100	0,024	0,119	0,091	0,117
	1	200	0,020	0,023	0,032	0,045
50	1	50	0,075	0,078	0,134	0,205
	0,5	100	0,021	0,052	0,109	0,099
	0,25	200	0,015	0,023	0,031	0,048
сплав Д16						
400	8	50	0,285	0,273	0,315	0,387
	4	100	0,042	0,155	0,293	0,275
	1	400	0,037	0,041	0,052	0,055
200	4	50	0,179	0,253	0,285	0,525
	2	100	0,051	0,195	0,231	0,242
	1	200	0,047	0,049	0,057	0,092
50	1	50	0,135	0,161	0,263	0,433
	0,5	100	0,045	0,110	0,184	0,215
	0,25	200	0,038	0,047	0,063	0,095
сплав В95						
400	8	50	0,308	0,355	0,438	0,498
	4	100	0,145	0,237	0,302	0,355
	1	400	0,066	0,070	0,085	0,098
200	4	50	0,207	0,356	0,384	0,431
	2	100	0,134	0,253	0,263	0,392
	1	200	0,059	0,067	0,078	0,082
50	1	50	0,221	0,250	0,342	0,484
	0,5	100	0,136	0,206	0,222	0,395
	0,25	200	0,044	0,064	0,078	0,102

Полученные данные позволили высказать предположение, что кинетика процессов электрохимической обработки алюминия в растворах ортофосфорной кислоты с добавками бихромата калия зависит от соотношения концентраций кислоты H_3PO_4 к соли $K_2Cr_2O_7$. Это обусловлено взаимодействием двух одновременно протекающих процессов: растворения (съем алюминия приводит к обнажению интерметаллидов, увеличивающих неоднородность поверхности и ухудшающих качество пассивной пленки) и пассивации (отложение на поверхности труднорастворимых фосфатов и хроматов ведет к увеличению толщины и диэлектрических свойств пассивной пленки). В растворе вблизи пассивируемой поверхности возникает барьерный слой, обедненный кислотой и обогащенный продуктами растворения, фосфатами и хроматами. С увеличением плотности барьерного слоя тормозится процесс растворения из-за диффузионных ограничений, препятствующих доставке к поверхности новых порций кислоты, что приводит к усилению пассивации из-за увеличения концентрации солей. Очевидно, что управление этими процессами можно осуществлять изменением соотношения концентраций кислоты H_3PO_4 и соли $K_2Cr_2O_7$ (K). Нами установлено, что с увеличением коэффициента K усиливается пассивация алюминия и, наоборот, с его уменьшением ускоряется ионизация (табл. 1).

Установлено также, что на кинетику электрохимической обработки алюминиевых сплавов в растворах H_3PO_4 с добавками $K_2Cr_2O_7$ значительно влияет соотношение между концентрациями шести- и трехзарядного хрома (табл. 2).

Как видно, из приведенных в табл. 2 данных, чем больше соотношение между Cr^{+6} и Cr^{+3} , тем ниже скорость растворения. Такое явление связано со спецификой формирования пассивной пленки на алюминиевых сплавах. С увеличением содержания Cr^{+3} и соответственно с уменьшением соотношения Cr^{+6}/Cr^{+3} замедляется разряд ионов Cr^{+6} на катодных участках, следовательно, рН раствора не увеличивается и не происходит желаемого смещения гидролитического равновесия в прикатодных зонах в сторону образования малорастворимых фосфатов. Это приводит к тому, что не создаются необходимые условия для образования коллоидных частиц – основы качественной пассивной пленки.

Таблица 2. Скорость растворения сплава Д16 в зависимости от соотношения концентраций шести и трехвалентного хрома при электрохимической обработке сплава Д16 (средние данные по пяти образцам)

Содержание, г/л		Соотношение $C_{Cr^{+6}}/C_{Cr^{+3}}$	Скорость растворения, мкм/мин		
Cr^{+6}	Cr^{+3}		концентрация H_3PO_4 , г/л		
			50	75	100
0,5	0,05	10	0,055	0,049	0,045
0,5	0,1	5	0,051	0,053	0,041
0,5	0,3	1,67	0,125	0,115	0,103
0,5	0,5	1	0,175	0,181	0,154
0,7	0,1	7		0,048	0,052
0,7	0,3	2,33	—	0,067	0,062
0,7	0,5	1,4		0,125	0,115
0,7	0,7	1		0,168	0,045
1,0	0,1	10		0,065	0,052
1,0	0,3	3,33	—	0,071	0,063
1,0	0,5	2		0,085	0,081

Поскольку при электрохимической обработке алюминия в растворах H_3PO_4 накапливаются ионы алюминия, представляло интерес исследовать их влияние на скорость растворения алюминия. Алюминий растворяли в растворе ортофосфорной кислоты при температуре $95^\circ C$, после остывания добавляли бихромат калия. Полученные данные сведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что содержание в растворе для электрохимической обработки алюминия до 0,25 г/л алюминия практически не влияет на скорость растворения. При содержании 0,5 г/л алюминия и более скорость растворения значительно повышается. Очевидно, при таком содержании алюминия в прианодных зонах тормозится процесс перехода ионов алюминия в раствор, т.е. замедляется первичный акт пассивации.

Таблица 3. Скорость растворения алюминиевых сплавов в зависимости от содержания алюминия в растворе состава 50 г/л H_3PO_4 + 0,5 г/л $K_2Cr_2O_7$ (средние данные по трем замерам)

Марка сплава	Содержание алюминия, г/л	Скорость растворения, мкм/мин				
		время обработки, мин				
		10	30	60	90	120
Д16	0,01	0,045	0,050	0,075	0,090	0,105
	0,25	0,050	0,060	0,065	0,095	0,100
	0,50	0,080	0,095	0,115	0,130	0,135
	1,0	0,095	0,110	0,125	0,155	0,170
В95	0,01	0,055	0,065	0,080	0,095	0,125
	0,25	0,060	0,070	0,105	0,125	0,130
	0,50	0,095	0,130	0,175	0,180	0,195
	1,0	0,100	0,165	0,170	0,215	0,270

Таким образом, при оптимальных соотношениях $\frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$ и $\frac{C_{Cr^{6+}}}{C_{Cr^{3+}}}$, а также при поддержании определенного количества алюминия в растворе электролиты на основе ортофосфорной кислоты с добавками бихромата калия могут использоваться как для растворения алюминия и его сплавов, так и для их пассивации. Для процессов травления наиболее эффективным является электролит, содержащий 400 г/л H_3PO_4 и 8 г/л $K_2Cr_2O_7$ (соотношение $\frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}} = 50$); для технологических операций, использующих процессы пассивации поверхности алюминиевых сплавов (оксидирование, полирование и др.), концентрации компонентов следует подбирать, выдерживая оптимальное соотношение $\frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}} = 200$.

Литература

1. Хенли В. Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов / В. Ф. Хенли; пер. с англ. под ред. В. С. Синявского. – М. : Metallurgiya, 1986. – 152 с.
2. Денкер И. И. Защита изделий из алюминия и его сплавов лакокрасочными покрытиями / И. И. Денкер, И. Д. Кулешова. – М. : Химия, 1985. – 142 с.
3. Грилихес С. Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов / С. Я. Грилихес. – Л. : Машиностроение, 1987. – 232 с.
4. Чуфистов О. Е. Технология, строение и свойства покрытий, формируемых методами анодного оксидирования на алюминии и его сплавах / О. Е. Чуфистов, Е. А. Чуфистов, В. П. Артемьев // Цветные металлы. – 2009. – № 10. – С. 57 – 61.
5. Позняк А. А. Анодный оксид алюминия и композитные материалы на его основе: монография / А. А. Позняк. – Минск: ИЦ БГУ, 2007. – 252 с.
6. О механизме анодного окисления алюминия в водных растворах электролитов / И. Л. Батаронов, А. П. Гусев, Ю. В. Литвинов, Е. Л. Харченко, Ю. Н. Шалимов // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 11. – С. 118 – 126.
7. Молот Л. А. Аналитическая химия алюминия / Л. А. Молот. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971. – 135 с.

References

1. Henli V. F. Anodnoe oksidirovanie alyuminiya i ego splavov / V. F. Henli; per. s angl. pod red. V. S. Sinyavskogo. – M. : Metallurgiya, 1986. – 152 s.
2. Denker I. I. Zashchita izdeliy iz alyuminiya i ego splavov lakokrasochnymi pokryitiyami / I. I. Denker, I. D. Kuleshova. – M. : Himiya, 1985. – 142 s.
3. Grilihes S. Ya. Elektrohimiicheskoe i himicheskoe polirovanie: Teoriya i praktika. Vliyanie na svoystva metallov / S. Ya. Grilihes. – L. : Mashinostroenie, 1987. – 232 s.

4. Chufistov O. E. Tehnologiya, stroyenie i svoystva pokryitiy, formiruemyih metodami anodnogo oksidirovaniya na alyuminiy i ego splavah / O. E. Chufistov, E. A. Chufistov, V. P. Artemev // Tsvetnyie metallyi. – 2009. – № 10. – S. 57 – 61.
5. Poznyak A. A. Anodnyiy oxid alyuminiya i kompozitnyie materialyi na ego osnove: monografiya / A. A. Poznyak. – Minsk: ITs BGU, 2007. – 252 s.
6. O mehanizme anodnogo okisleniya alyuminiya v vodnyih rastvorah elektrolitov / I. L. Bataronov, A. P. Gusev, Yu. V. Litvinov, E. L. Harchenko, Yu. N. Shalimov // Alternativnaya energetika i ekologiya. – 2007. – № 11. – S. 118 – 126.
7. Molot L. A. Analiticheskaya himiya alyuminiya / L. A. Molot. – Saratov: Izd-vo Saratov. un-ta, 1971. – 135 s.

Поступила в редакцию 18 июня 2012 г.

Т. С. Лукашук, В. І. Ларін, Г. П. Радченкова, С. В. Пшенична. Закономірності електрохімічної обробки алюмінію та його сплавів у розчинах ортофосфорної кислоти з добавками біхромату калію.

Досліджено кінетичні закономірності процесів електрохімічної обробки алюмінію в розчинах ортофосфорної кислоти з добавками біхромату калію. Встановлено, що кінетика цих процесів залежить від

співвідношення концентрацій кислоти H_3PO_4 до солі $K_2Cr_2O_7$: зі збільшенням коефіцієнта $K = \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$

підсилюється пасивація алюмінію й, навпаки, з його зменшенням прискорюється іонізація. Досліджено вплив співвідношення шести- й тризарядного хрому, а також кількості розчиненого алюмінію на кінетику реакцій іонізації/пасивації при електрохімічній обробці алюмінію. Запропоновано оптимальні співвідношення K для електролітів травлення й оксидування.

Ключові слова: алюміній, сплави алюмінію, кінетика, розчинення, іонізація, пасивація.

T. S. Lukashchuk, V. I. Larin, A. P. Radchenkova, S. V. Pshenichnaya. Regularities of the electrochemical treatment of aluminium and its alloys in the solutions of orthophosphoric acid with the potassium dichromate additives.

The kinetic regularities of the processes of aluminium electrochemical treatment in solutions of orthophosphoric acid with potassium dichromate additives are investigated in this work. It is determined, that the kinetics of these processes depends on the ratio of the concentration of H_3PO_4 to the concentration of $K_2Cr_2O_7$: with the increase

of the coefficient $K = \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$ the aluminium passivation intensifies and, on the contrary, the aluminium ioniza-

tion intensifies with K value reduction. The influence of the Cr^{6+} / Cr^{3+} ratio as well as the amount of the dissolved aluminium on the kinetics of ionization / passivation reactions at electrochemical processing of aluminium are investigated. The optimal K ratio for electrolytes of etching and oxidizing are proposed.

Key words: aluminum, aluminium alloys, kinetics, dissolution, ionization, passivation.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

УДК 541.183+544.72

АДСОРБЦИЯ ИНДИГОКАРМИНА АМИНОКСЕРОГЕЛЕМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А. Ю. Барабан, В. В. Кравченко, Р. В. Сухов, О. С. Ткаченко, Ю. В. Холин

Изучена сорбция индигокармина аминоксерогелем при различных значениях pH. Экспериментальные изотермы адсорбции индигокармина адекватно описываются уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра. В рамках этой модели рассчитаны значения эффективной сорбционной емкости. Показано, что аминоксерогель является эффективным адсорбентом по отношению к индигокармину, а его сорбционная емкость мало меняется в интервале pH растворов 1.7-4.0.

Ключевые слова: аминоксерогель, адсорбция, анионный краситель, индигокармин.

Введение

Ежегодно в мире производится около 1 млн. т красителей [1], главным потребителем которых является текстильная промышленность. Более 10 % красителей попадает в сточные воды, причем около из них 20 % (более $2 \cdot 10^4$ т/год) – это анионные красители [1]. Этим обусловлена актуальность задачи очистки сточных вод от анионных красителей. Основные методы очистки – биодegradация [2-4], нанофильтрация [5-8], коагуляция [2, 5, 6, 9], электрокоагуляция [9-11], фотокаталитическое окисление [2, 12, 13], озонлиз [2, 4, 14, 15] и сорбция [2, 16-19]. Последний метод, благодаря эффективности и дешевизне, рассматривают как наиболее перспективный [16-18]. В качестве сорбентов используют как дешевые природные материалы [16, 17, 19, 20], так и более эффективные, но и более дорогие синтетические сорбенты [18, 21, 22]. Среди синтетических сорбентов, особое внимание привлекают гибридные органо-кремнеземные материалы, обладающие высокой химической и механической стойкостью, большой удельной поверхностью. Дополнительным их достоинством является возможность повторного использования [22-28]. На сорбционную емкость, равновесные и кинетические характеристики сорбции красителей этими материалами влияют содержание модификатора, морфология материала, pH раствора. Синтез наиболее распространенных адсорбентов – мезопористых аминокремнеземов – включает несколько стадий [22, 25, 27, 28] и требует использования ПАВ в качестве темплатов [26, 28]. Актуален поиск новых сорбентов для извлечения анионных красителей, которые могут быть получены по более простым методикам и сохраняют высокую сорбционную емкость в широком интервале pH.

В настоящей работе изучена возможность использования аминоксерогеля, полученного по золь-гель технологии в одну стадию без использования катализаторов гелеобразования и темплатов, в качестве адсорбента для удаления из раствора анионного красителя индигокармина (ИК). Индигокармин был выбран как типичный анионный краситель, существующий в водных растворах в виде двухзарядного аниона в широком интервале pH.

Экспериментальная часть

Краситель индигокармин (ИК, динатриевая соль индиго-5,5'-дисульфокислоты, Na_2Q , $M(\text{ИК}) = 466.4$ г/моль, рис. 1) (ООО «Химлаборреактив», Киев, Украина) квалификации «ч» (чистота не меньше 90%) очищали перекристаллизацией из водного раствора. Использовали этанол квалификации «фарм» с содержанием основного вещества 96% (Дубовязовский спиртовой завод, Украина), тетраэтоксисилан (ТЭОС) и аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) (оба Merck, ФРГ), содержание основных веществ – не менее 98 %, дистиллированную воду. Другие реактивы имели квалификацию не ниже «чда».

Аминоксерогель синтезировали золь-гель методом по методике [29] (рис. 2). К 20 мл этанола при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ приливали смесь 5.6 мл (25.1 ммоль) ТЭОС и 2.4 мл (10,3 ммоль) АПТЭС, перемешивали 5 мин и добавляли 8 мл воды. Реакционную смесь интенсивно перемешивали 35 мин

и оставляли на 24 ч. Осадок фильтровали, промывали 20 мл этанола и сушили в микроволновой печи: 20 мин при мощности излучения 70 Вт и 10 мин при мощности излучения 150 Вт.

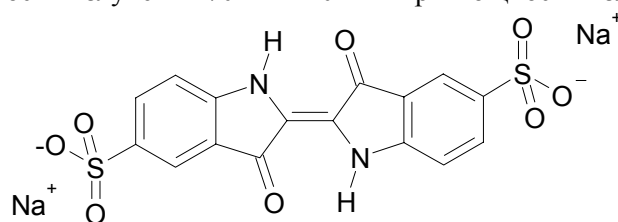


Рис. 1. Индигокармин.

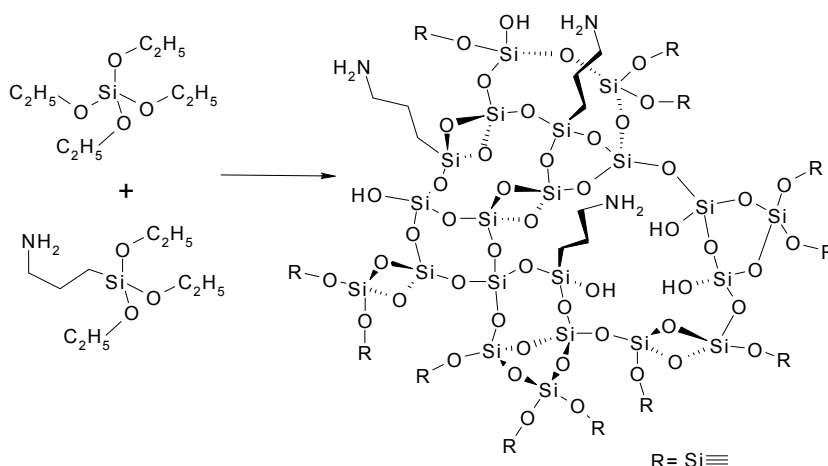


Рис. 2. Схема образования аминоксерогеля.

Удельную поверхность ($S_{уд}$, m^2/g) аминоксерогеля определяли по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77.3 К (аппарат Nova Station Quantachrome, США). Перед проведением экспериментов материалы очищали от газов при 353К на протяжении 4 ч. Значение $S_{уд}$ находили методом БЭТ [30].

Структуру аминоксерогеля (рис. 3) наблюдали с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПЕМ-125К (ОАО «SELMI», Сумы, Украина).

Содержание аминогрупп в материале определяли элементным анализом на азот на приборе Perkin-Elmer 2400 (США).

Равновесия протонизации закрепленных аминогрупп изучали методом рН-метрического титрования. Точные навески материалов (~ 0.1 г) суспендировали в 20.0 мл воды при $(20 \pm 2)^\circ C$ и титровали раствором HCl с концентрацией 0.1 моль/л. Для определения рН измеряли э.д.с. цепей с переносом со стеклянным электродом с водородной функцией ЭС-10603, хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ 1-МЗ; солевой мостик заполняли насыщенным раствором KNO_3 в агар-агаре. Э.д.с. измеряли с помощью лабораторного иономера U-160 МИ (ООО «Измерительная техника», Россия). Градуировку цепей проводили по стандартным буферным растворам. Погрешность измерения рН составляла ~ 0.01 . Для пересчета оценок активностей ионов H^+ в равновесные концентрации $[H^+]$ использовали предельный закон Дебая-Хюккеля (ионная сила раствора менялась в интервале $(0.1 - 2) \cdot 10^{-2}$ моль/л). Суспензионный эффект наблюдался только при интенсивном перемешивании (более ~ 200 мин $^{-1}$), величина суспензионного эффекта не превышала 0.1 рН.

Исследуя адсорбцию ИК, исходные растворы красителя готовили растворением точных навесок в заданных объемах дистиллированной воды. Рабочие растворы готовили, смешивая соответствующие стандартные буферные растворы с исходными растворами красителя в соотношении 1:1 по объему. Было установлено, что система водный раствор ИК – аминоксерогель быстро достигает стационарного состояния: за 90 мин адсорбируется 95 % от максимально возможного количества красителя.

Адсорбцию красителя проводили из растворов с рН 1.68, 3.56, 4.01 и 6.86. Точные навески материалов (~ 0.02 г) вносили в 8.00 мл рабочих растворов и перемешивали 90 мин при $25 \pm 2^\circ C$.

После этого отделяли твердую фазу от растворов центрифугированием ($5000 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$). Остаточные концентрации красителей в растворах определяли спектрофотометрически при длине волны $\lambda = 610 \text{ нм}$ (толщина светопоглощающего слоя 0.5 и 1.0 см) на приборе КФК-3 («Загорский оптико-механический завод», Россия). Изучая влияние концентрации хлорид-ионов в растворе на адсорбцию ИК, варьировали концентрацию KCl в диапазоне 0.12-1.25 моль/л. При исследовании зависимости адсорбции от массы сорбента брали навески 10-40 мг.

Адсорбцию ИК (q_E , ммоль/г) рассчитывали как

$$q_E = \frac{(C_0 - C_E) \cdot V}{m} \quad (1)$$

где C_0 и C_E – начальная и равновесная концентрации красителя (моль/л), соответственно; V – объем раствора (л); m – масса сорбента (г).

Результаты и их обсуждение

Синтезированный аминоксерогель представляет собой неупорядоченный материал с удельной поверхностью $110 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$, состоящий из агрегатов глобулярных частиц диаметром 20-30 нм (рис. 3).

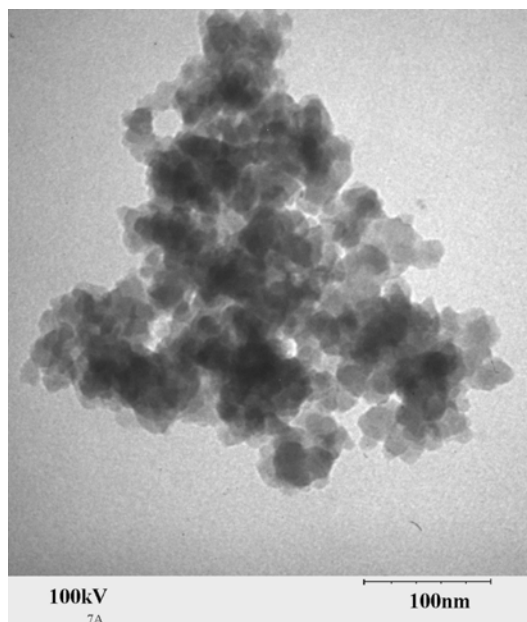


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение аминоксерогеля.

Полное содержание аминоксепгрупп в материале ($3.28 \pm 0.02 \text{ ммоль/г}$) больше эффективной адсорбционной емкости по отношению к ионам H^+ ($2.35 \pm 0.05 \text{ ммоль/г}$), т.е. часть аминоксепгрупп недоступна для сорбатов.

Адсорбцию ИК аминоксепгелем уместно связывать с электростатическим взаимодействием аниона ИК с протонированными поверхностными аминоксепгруппами [31, 32]. Для того чтобы определить интервал pH, в котором закрепленные аминоксепгруппы протонированы, по данным pH-метрического титрования суспензий аминоксепкремнезема кислотой нашли количественные характеристики протолитических равновесий. Равновесия описывали с помощью модели триденатного связывания [33]. В этой модели полагают, что поверхность аминоксепгеля можно представить как ансамбль независимых сорбционных центров, каждый из которых содержит три аминоксепгруппы (Z), а связывание ионов H^+ триденатными центрами является ступенчатым процессом (рис. 4):

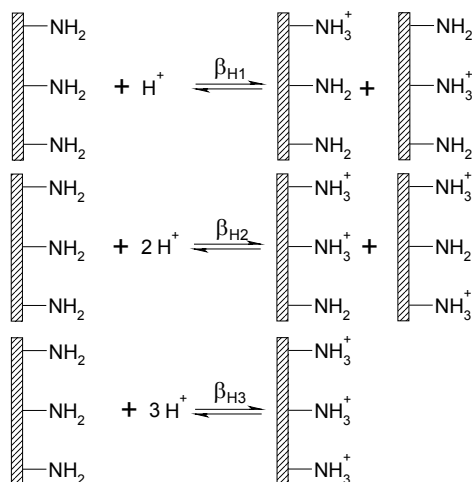


Рис. 4. Описание протонизации закрепленных аминогрупп в модели тридентатного связывания. β_{H1} – общие константы протонизации аминогрупп в тридентатном центре Z_3 .

Модель обеспечивает адекватное описание экспериментальных данных. При оценке стандартного отклонения $s(pH) = 0.065$ значение статистики выполняется неравенство $\chi^2_{\text{эксп}} = 15.0 < \chi^2_{f=N-Z}(5\%) = 19.7$, где

$$\chi^2_{\text{эксп}} = \sum_{k=1}^N w_k \times ([H^+]_k^{\text{расчет}} - [H^+]_k^{\text{эксперимент}})^2,$$

k – номер точки кривой титрования, N – число точек, статистический вес k -го измерения

$w_k = \frac{1}{([H^+]_k^{\text{эксперимент}} \cdot \ln(10) \cdot s(pH))^2}$, $\chi^2_{f=N-Z}(5\%)$ – 5%-ная точка распределения χ^2 для

$f = 14 - 3 = 11$ степеней свободы. Логарифмы констант протонизации составили: $\lg \beta_{H1} = 7.90$ (0.05); $\lg \beta_{H2} = 13.72$ (0.06); $\lg \beta_{H3} = 17.42$ (0.07) (в скобках приведены средние квадратические отклонения). С использованием полученных констант рассчитали зависимость степеней образования химических форм $H_i Z_3^{i+}$, $i = 0, 1, 2, 3$, (α_i , %) от pH (рис. 5). Практически полное протонирование аминогрупп происходит в кислых средах, и, значит, в этих условиях адсорбционная емкость аминоксерогеля по отношению к ИК должна быть максимальной. Вместе с тем, даже при pH 7 в протонированной форме находится более 30 % аминогрупп, так что аминоксерогель может служить эффективным сорбентом для извлечения ИК и из нейтральных, и из слабощелочных растворов.

На основе результатов моделирования протолитических равновесий на поверхности аминоксерогеля, изучили адсорбцию ИК из кислых и нейтральных сред. Изотермы адсорбции ИК при разных значениях pH растворов представлены на рис. 6.

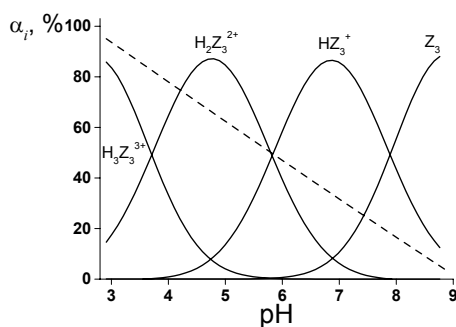


Рис. 5. Зависимость степеней образования форм $H_i Z_3^{i+}$, $i = 0, 1, 2, 3$, от pH. Штриховая линия показывает степень протонирования аминогрупп.

При поиске модели, описывающей равновесия адсорбции ИК, вначале связывание анионов красителя рассматривали как следствие реакций ионного обмена (рис. 7):



где $\sim \text{R}$ – поверхность сорбента, Q^{2-} – анион ИК, чертой над формулами обозначены реагенты в фазе аминоксерогеля. Подгоночными параметрами модели ионного обмена служат константы равновесия реакций (2) и (3) и удельная концентрация активных центров $\sim \text{RNH}_3^+$.

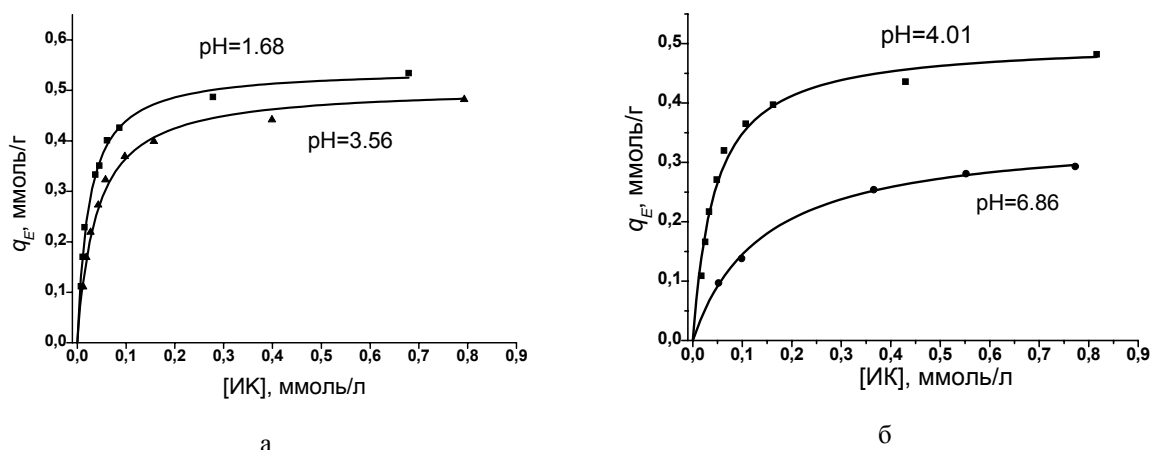


Рис. 6. Изотермы адсорбции ИК из растворов с различными pH. Точки – эксперимент, линии – аппроксимация уравнением изотермы Ленгмюра.

Однако при расчетах по программе CLINP 2.1 [34] выяснилось, что ни при каких допустимых значениях подгоночных параметров не удастся описать экспериментальные данные по сорбции ИК в пределах погрешностей измерения. Добиться адекватного описания экспериментальных данных, можно, обращаясь к электростатическим моделям приповерхностного слоя с большим числом подгоночных параметров (см., например, [35]), однако такое описание, в силу переопределенности модели, будет формальным.

Для того чтобы убедиться в том, что модель ионного обмена далека от реальности, изучили, влияет ли концентрация хлорид-ионов в растворе на адсорбцию ИК. Измерения выполнили при pH раствора 1.68 и массе навески аминоксерогеля 20 мг. Оказалось, что варьирование концентрации хлорид-ионов в растворе не сказывается на адсорбции ИК (рис. 8), т.е. схема извлечения ИК из раствора, передаваемая уравнениями (2) и (3), не является адекватной.

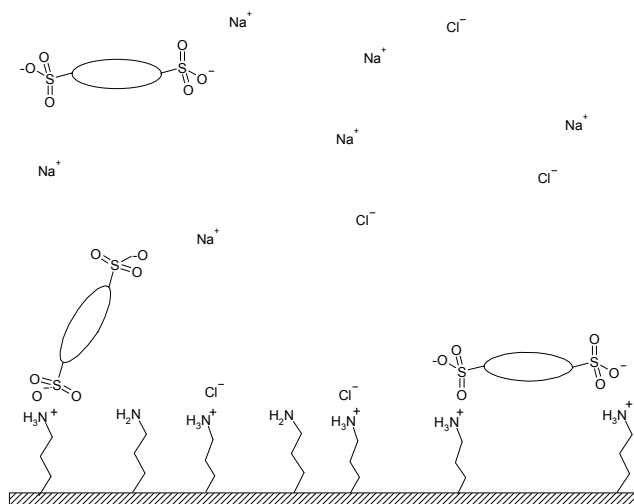


Рис. 7. Схематическое представление состояния поверхности аминоксерогеля с сорбированным ИК.

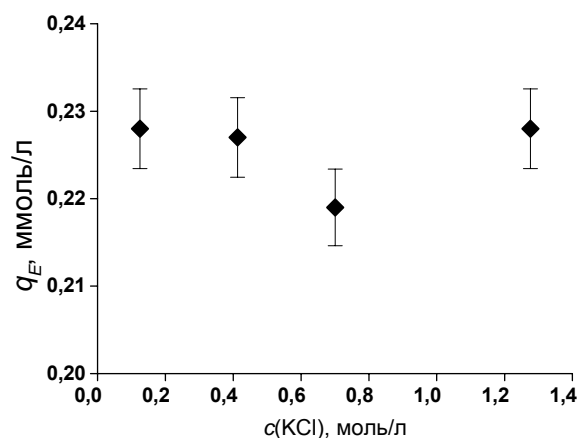


Рис. 8. Зависимость степени извлечения ИК аминокремнеземом от концентрации КСl.

В качестве альтернативы модели ионного обмена использовали различные модели равновесий адсорбции (в таких моделях состояние противоионов не учитывается). Экспериментальные изотермы адсорбции ИК аппроксимировали уравнениями изотерм адсорбции Ленгмюра (4), Фрейндлиха (5) и Сипса (6):

$$q_E = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_E}{1 + K_L \cdot C_E}, \quad (4)$$

$$q_E = K_F \cdot C_E^{1/n}, \quad (5)$$

$$q_E = \frac{q_{\max} \cdot K_S \cdot C_E^{1/n}}{1 + K_S \cdot C_E^{1/n}}, \quad (6)$$

где q_{\max} – эффективная адсорбционная емкость, моль/г; C_E – равновесная молярная концентрация красителя; K_L – константа адсорбции Ленгмюра; K_F – константа адсорбции Фрейндлиха; K_S – константа адсорбции Сипса; n – коэффициент.

Уравнение изотермы Ленгмюра описывает монослойную адсорбцию на энергетически однородной поверхности в отсутствие латеральных взаимодействий и других эффектов кооперативности (идеальную адсорбцию); уравнения изотерм Фрейндлиха и Сипса применимы для описания адсорбции на поверхностях с определенными типами энергетической неоднородности [36].

Подгоночные параметры рассчитывали нелинейным методом наименьших квадратов, минимизируя функционал

$$\chi_{\text{экс}}^2 = \sum_{k=1}^N w_k \times (q_e^{\text{расчет}} - q_e^{\text{эксперимент}})^2,$$

статистические веса назначали как $w_k = 1 / (0.05 \cdot q_e^{\text{эксперимент}})^2$.

Уравнение изотермы адсорбции Сипса оказалось неприменимым вследствие переопределенности модели – по экспериментальным данным удается определить лишь две линейные комбинации трех подгоночных параметров. Кроме того, модель не воспроизводит изотермы адсорбции в пределах погрешности измерений.

Уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха также не обеспечивает адекватного описания эксперимента (табл.).

При использовании уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра удается адекватно аппроксимировать экспериментальные изотермы и получить точные и имеющие физический смысл оценки параметров уравнения. Таким образом, следует полагать, что извлечение ИК из раствора аминоксерогелем происходит как идеальная адсорбция. Рассчитанные значения эффективной сорбционной емкости и логарифмов констант сорбционных равновесий, характеризующие сорбцию ИК при разных рН, приведены в таблице.

Таблица. Описание адсорбции ИК при разных значениях pH уравнениями изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха

pH	1.68	3.56	4.01	6.86
<i>Уравнение Ленгмюра</i>				
$\lg K_L$	4.63±0.03	4.46±0.03	4.35±0.04	3.85±0.02
q_{max} , ммоль/г	0.54±0.01	0.49±0.01	0.50±0.02	0.35±0.01
$\chi^2_{эксп} / \chi^2_{критич} *$	13.3 / 14.1	9.02 / 14.1	12.36 / 14.1	0.40 / 11.1
<i>Уравнение Фрейндлиха</i>				
$-\lg K_F$	2.5±0.2	2.55±0.15	2.5±0.2	2.2±0.2
n^{-1}	0.23±0.04	0.24±0.04	0.25±0.05	0.43±0.03
$\chi^2_{эксп} / \chi^2_{критич}$	370 / 14.1	253 / 14.1	100 / 14.1	10.1 / 11.1

* $\chi^2_{критич}$ – критическое значение статистики χ^2 (5%-ная точка распределения χ^2 для числа степеней свободы $N - z$, где z – число подгоночных параметров).

Результаты моделирования равновесий адсорбции показывают, что аминоксерогель обладает высокой эффективной сорбционной емкостью по отношению к ИК, причем она мало меняется в интервале pH раствора 1.68-4.01, а в нейтральной среде существенно снижается, что согласуется с выводами, сделанными на основе моделирования протолитических равновесий на поверхности материала.

Из растворов с pH ≤ 4 и начальными концентрациями красителя 0.25–1.0 ммоль/л при отношении массы навески аминоксерогеля (г) к объему раствора (л) 2.5:1 извлекается более 90 % ИК (рис. 9).

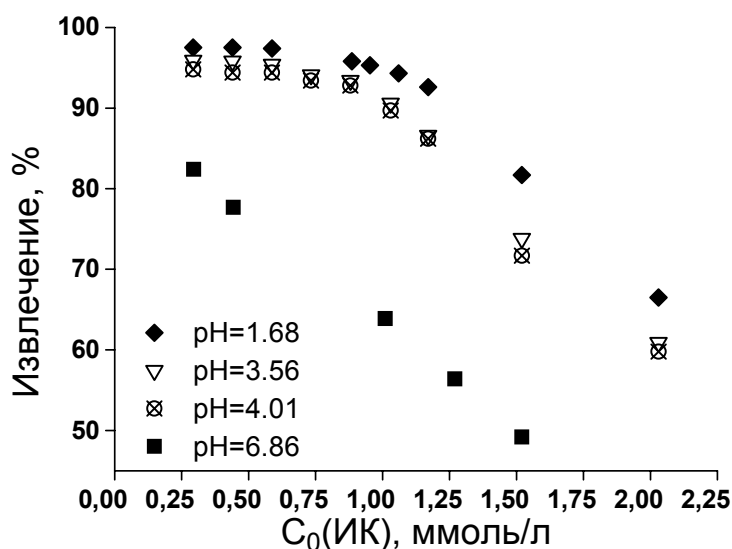


Рис. 9. Зависимость степени извлечения ИК аминокремнеземом от начальной концентрации красителя.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины в рамках проекта «Процессы сорбции и разделения на нанопорядоченных монокристаллических, сплошных и пористых материалах». Авторы благодарны Институту химии университета штата Сан-Пауло в Кампинасе (Бразилия) за предоставление возможности измерить удельную поверхность аминоксерогеля и содержание азота. О.Т. признателен Министерству образования и науки, молодежи и спорта Украины за финансирование стажировки в университете штата Сан-Пауло в Кампинасе.

Литература

1. В. В. Карпов, А. Е. Белов. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), Т. XLVI, № 1, 2002, С. 67-71.
2. G. Mezohegyi, F. P. van der Zee, J. Font e.a. J. Environ. Management, V. 102, 2012, P. 148-164.
3. R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, e.a. J. Taiwan Institute Chem. Eng., V. 42, № 1, 2011, P. 138-157.
4. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Karin Angela Santos Bonilla, Antônio Augusto Ulson de Souza. J. Hazard. Mater., V. 179, № 1-3, 2010, P. 35-42.
5. M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, M. Crespi. Desalination, V. 252, № 1-3, 2010, P. 53-59.
6. I. Khouni, B. Marrot, Ph. Moulin, e.a. Desalination, V. 268, № 1-3, 2011, P. 27-37.
7. I. Petrinčić, Niels Peder Raj Andersen, S. Šostar-Turk, e.a. Dyes Pigm., V. 74, № 3, 2007, P. 512-518.
8. Shuying Cheng, D. L. Oatley, P. M. Williams, e.a. Water Research, V. 46, № 1, 2012, P. 33-42.
9. B. Merzouk, B. Gourich, K. Madani, e.a. Desalination, V. 272, № 1-3, 2011, P. 246-253.
10. S. M. Palácio, F. R. Espinoza-Quñones, A. N. Módenes, e.a. J. Hazard. Mater., V. 172, № 1, 2009, P. 330-337.
11. Ming-Chi Wei, Kai-Sung Wang, Chin-Lin Huang, e.a. Chem. Eng. J., V. 192, 2012, P. 37-44.
12. Chen Shifu, Liu Wei, Zhang Huaye, e.a. J. Hazard. Mater., V. 186, № 2-3, 2011, P. 1687-1695.
13. R. Bergamini, E. B. Azevedo, L. R. Raddi de Araújo. Chem. Eng. J., V. 149, № 1-3, 2009, P. 215-220.
14. K. Turhan, I. Durukan, S. A. Ozturkcan, e.a. Dyes Pigm., V. 92, № 3, 2012, P. 897-901.
15. S. Atcharyawut, J. Phattaranawik, T. Leiknes, e.a. Sep. Purif. Technol., V. 66, № 1, 2009, P. 153-158.
16. V. K. Gupta, Suhas. J. Environ. Management, V. 90, № 8, 2009, P. 2313-2342.
17. C. P. Kaushik, R. Tuteja, N. Kaushik, e.a. Chem. Eng. J., V. 155, № 1-2, 2009, P. 234-240.
18. W. S. Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah. Carb. Polymers, V. 83, № 4, 2011, P. 1446-1456.
19. E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, e.a. Desalination, V. 275, № 1-3, 2011, P. 74-81.
20. V. Dulman, S. M. Cucu-Man. J. Hazard. Mater., V. 162, № 2-3, 2009, P. 1457-1464.
21. M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, e.a. Desalination, V. 281, 2011, P. 226-233.
22. M. Anbia, S. A. Hariri, S.N. Ashrafzadeh. Appl. Surf. Sci., V. 256, № 10, 2010, P. 3228-3233.
23. J. B. Joo, J. Park, J. Yi. J. Hazard. Mater., V. 168, № 1, 2009, P. 102-107.
24. M. A. Kamboh, I. B. Solangi, S.T.H. Sherazi, e.a. J. Hazard. Mater., V. 186, № 1, 2011, P. 651-658.
25. A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, G. S. Vieira, e.a. J. Hazard. Mater., V. 161, № 1, 2009, P. 307-316.
26. H. Yang, Q. Feng. Microporous Mesoporous Mater., V. 135, № 1-3, 2010, P. 124-130.
27. N. M. Mahmoodi, S. Khorramfar, F. Najafi. Desalination, V. 279, № 1-3, 2011, P. 61-68.
28. M. Anbia, S. Salehi. Dyes Pigm., V. 94, № 1, 2012, P. 1-9.
29. Пат. Российская Федерация № 2139244. Моросанова Е. И., Великородный А. А., Кузьмин Н. М. и др, 1999, Бюл. № 28.
30. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. J. Am. Chem. Soc., V. 60, № 1, 1938, P. 309-319.

31. A. Andrzejewska, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski. *Dyes Pigm.*, V. 75, № 1, 2007, P. 116-124.
32. Ah. M. Donia, A. A. Atia, W. A. Al-amrani, e.a. *J. Hazard. Mater.*, V. 161, № 2–3, 2009, P. 1544-1550.
33. M. S. Lucho, A. V. Panteleimonov, Y. V. Kholin, e.a. *J. Colloid Int. Sci.*, V. 310, № 1, 2007, P. 47-56.
34. С. А. Мерный, Д. С. Коняев, Ю. В. Холин. *Вісник Харківського університету. Хімія.* № 420, Вип. 2, 1998, С. 112-120.
35. R. G. Harris, J. D. Wells, M. J. Angove. *Clays and Clay Minerals*, V. 54, № 4, 2006, P. 456-465.
36. R. Sips. *J. Chem. Phys.* V. 18, № 8, 1950, P. 1024-1026.

References

1. V. V. Карпов, А. Е. Белов. *Ros. him. j. (J. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*, V. XLVI, № 1, 2002, P. 67-71.
2. G. Mezohegyi, F. P. van der Zee, J. Font, e.a. *J. Environ. Manage.*, V. 102, 2012, P. 148-164.
3. R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, e.a. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, V. 42, № 1, 2011, P. 138-157.
4. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Karin Angela Santos Bonilla, Antônio Augusto Ulson de Souza. *J. Hazard. Mater.*, V. 179, № 1–3, 2010, P. 35-42.
5. M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, M. Crespi. *Desalination*, V. 252, № 1–3, 2010, P. 53-59.
6. I. Khouni, B. Marrot, Ph. Moulin, e.a. *Desalination*, V. 268, № 1–3, 2011, P. 27-37.
7. I. Petrinić, Niels Peder Raj Andersen, S. Šostar-Turk, e.a. *Dyes Pigm.*, V. 74, № 3, 2007, P. 512-518.
8. Shuying Cheng, D. L. Oatley, P. M. Williams, e.a. *Water Research*, V. 46, № 1, 2012, P. 33-42.
9. B. Merzouk, B. Gourich, K. Madani, e.a. *Desalination*, V. 272, № 1–3, 2011, P. 246-253.
10. S. M. Palácio, F. R. Espinoza-Quiñones, A. N. Módenes, e.a. *J. Hazard. Mater.*, V. 172, № 1, 2009, P. 330-337.
11. Ming-Chi Wei, Kai-Sung Wang, Chin-Lin Huang, e.a. *Chem. Eng. J.*, V. 192, 2012, P. 37-44.
12. Chen Shifu, Liu Wei, Zhang Huaye, e.a. *J. Hazard. Mater.*, V. 186, № 2–3, 2011, P. 1687-1695.
13. R. Bergamini, E. B. Azevedo, L. R. Raddi de Araújo. *Chem. Eng. J.*, V. 149, № 1–3, 2009, P. 215-220.
14. K. Turhan, I. Durukan, S. A. Ozturkcan, e.a. *Dyes Pigm.*, V. 92, № 3, 2012, P. 897-901.
15. S. Atcharyawut, J. Phattaranawik, T. Leiknes, e.a. *Sep. Purif. Technol.*, V. 66, № 1, 2009, P. 153-158.
16. V. K. Gupta, Suhas. *J. Environ. Manage.*, V. 90, № 8, 2009, P. 2313-2342.
17. C. P. Kaushik, R. Tuteja, N. Kaushik, e.a. *Chem. Eng. J.*, V. 155, № 1–2, 2009, P. 234-240.
18. W. S. Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah. *Carb. Polymers*, V. 83, № 4, 2011, P. 1446-1456.
19. E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, e.a. *Desalination*, V. 275, № 1–3, 2011, P. 74-81.
20. V. Dulman, S. M. Cucu-Man. *J. Hazard. Mater.*, V. 162, № 2–3, 2009, P. 1457-1464.
21. M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, e.a. *Desalination*, V. 281, 2011, P. 226-233.
22. M. Anbia, S. A. Hariri, S.N. Ashrafizadeh. *Appl. Surf. Sci.*, V. 256, № 10, 2010, P. 3228-3233.
23. J. B. Joo, J. Park, J. Yi. *J. Hazard. Mater.*, V. 168, № 1, 2009, P. 102-107.
24. M. A. Kamboh, I. B. Solangi, S.T.H. Sherazi, e.a. *J. Hazard. Mater.*, V. 186, № 1, 2011, P. 651-658.
25. A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, G. S. Vieira, e.a. *J. Hazard. Mater.*, V. 161, № 1, 2009, P. 307-316.
26. H. Yang, Q. Feng. *Microporous Mesoporous Mater.*, V. 135, № 1–3, 2010, P. 124-130.
27. N. M. Mahmoodi, S. Khorrarnfar, F. Najafi. *Desalination*, V. 279, № 1–3, 2011, P. 61-68.
28. M. Anbia, S. Salehi. *Dyes Pigm.*, V. 94, № 1, 2012, P. 1-9.

29. Pat. Ross. Federac. № 2139244. Morosanova E. I., Velikorodny A. A., Kuzmin N. M., e.a., 1999, Bul. № 28.
30. S. Brunauer, P. H. Emmett, E Teller. J. Am. Chem. Soc., V. 60, № 1, 1938, P. 309-319.
31. A. Andrzejewska, A. Krysztafkiewicz, T. Jesionowski. Dyes Pigm., V. 75, № 1, 2007, P. 116-124.
32. Ah. M. Donia, A. A. Atia, W. A. Al-amrani, e.a. J. Hazard. Mater., V. 161, № 2–3, 2009, P. 1544-1550.
33. M. S. Lucho, A. V. Panteleimonov, Y. V. Kholin, e.a. J. Colloid Int. Sci., V. 310, № 1, 2007, P. 47-56.
34. S. A. Merny, D. S. Konyaev, Yu. V. Kholin. Visn. Hark. nac. univ., № 420, Ser. Him., issue 2 (1998), P. 112-120.
35. R. G. Harris, J. D. Wells, M. J. Angove. Clays and Clay Minerals, V. 54, № 4, 2006, P. 456-465.
36. R. Sips. J. Chem. Phys. V. 18, № 8, 1950, P. 1024-1026.

Поступила в редакцию 24 июня 2012 г.

А. Ю. Барабан, В. В. Кравченко, Р. В. Сухов, О. С. Ткаченко, Ю. В. Холін. Адсорбція індигокарміну аміноксерогелем з водних розчинів.

Вивчено сорбцію індигокарміну аміноксерогелем при різних значеннях рН. Експериментальні ізотерми адсорбції індигокарміну адекватно описуються рівнянням адсорбції Ленгмюра. У рамках цієї моделі розраховані значення ефективної сорбційної ємності. Показано, що аміноксерогель є ефективним адсорбентом стосовно індигокарміну, і його сорбційна ємність мало змінюється в інтервалі рН розчину 1.7-4.0.

Ключові слова: аміноксерогель, адсорбція, аніонний барвник, індигокармін.

A. Yu. Varaban, V. V. Kravchenko, R. V. Sukhov, O. S. Tkachenko, Yu. V. Kholin. Adsorption of indigo carmine by aminoxerogel from aqueous solutions.

Adsorption of indigo carmine by aminoxerogel was studied at different pH values. The experimental adsorption isotherms of indigo carmine are adequately described by the Langmuir equation. The effective adsorption capacity were calculated within this approach. Aminoxerogel has been shown to be the efficient adsorbent for indigo carmine with small variation of the sorption capacity in the pH range 1.7 to 4.0.

Key words: aminoxerogel, adsorption, anionic dye, indigo carmine.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 544.72+544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АМИНОКРЕМНЕЗЕМОВ

А. Ю. Барабан, В. В. Иванов, И. В. Христенко, Ю. В. Холин

В работе изучены характеристики гидратированных кластеров, моделирующих поверхность аминокремнеземов. Для модельного кластера рассчитан потенциальный барьер образования цвиттер-ионной формы из структуры с водородными связями. Продемонстрирована принципиальная возможность сосуществования при стандартной температуре на поверхности аминокремнеземов структур обоих типов.

Ключевые слова: аминокремнезем, гидратация, квантово-химическое моделирование.

Введение

Аминокремнеземы – важный класс гибридных органо-минеральных материалов, находящий широкое применение в сорбции [1], создании гетерогенных металлокомплексных катализаторов [2], в качестве неподвижных фаз для хроматографии [3] и др. Свойства среды в приповерхностном слое и состояние аминогрупп – ключевые факторы, определяющие протекание реакций на поверхности аминокремнеземов, полярность приповерхностного слоя, возможность использования данных материалов как хроматографических фаз. На примере кремнезема с закрепленными на поверхности аминопропильными группами по данным спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C установлен факт взаимодействия аминопропильных групп и поверхностных силанольных групп (протонирование аминопропильных групп)[4]. Этот вывод подтвержден также результатами применения непрямых методов – количественного физико-химического анализа [5] и зондирования поверхности аминокремнеземов сольватохромными бетаиновыми индикаторами Райхардта [6].

Имеющаяся информация о составе и структуре кремнезема с иммобилизованными аминопропильными группами позволяет предположить образование водородных связей между поверхностными амино- и силанольными группами, а также образование солеподобных (цвиттер-ионных) структур (например, $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^+[\equiv\text{Si}-\text{O}]^-$) (рис. 1) [7]:

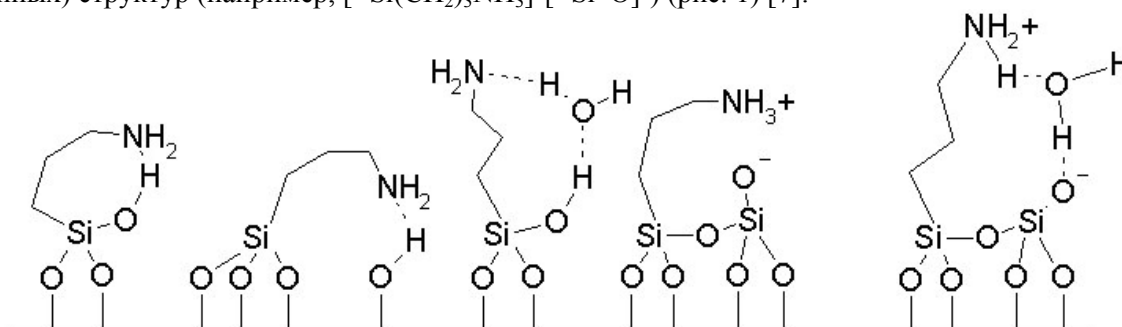


Рис. 1. Примеры возможного взаимодействия амино- и силанольных групп.

Данные спектроскопии ^{13}C ЯМР [4] указывают на то, что аминогруппы (по крайней мере, часть из них) на поверхности аминокремнезема протонированы, т.е. существуют в виде цвиттер-ионных структур. В то же время, авторы [8, 9] не обнаружили в ИК-спектрах и полос поглощения, характерных для протонированных аминопропильных групп, что означает отсутствие солеподобных форм (в спектрах ЯМР ^{13}C эти полосы присутствуют). Также высказывались предположения о том, что доминирование тех или иных форм (водородно-связанных или солеподобных) зависит от степени гидратации поверхности, причем степень образования цвиттер-ионных форм увеличивается с ростом гидратации поверхности [10, 11]

Отмеченные противоречия в экспериментальных спектральных данных делают целесообразным использование методов квантовой химии. Первые расчеты были выполнены полуэмпи-

рическим методом AM1 [11]. Лишь недавно представлены результаты неэмпирических расчетов ряда кластеров, моделирующих поверхность аминоксерогелей (приближение DFT, функционал B3LYP, базисный набор 6-31G(d,p)) [12]. Согласно полученным данным, на бедной водой поверхности (соотношение $H_2O:\sim NH_2 \leq 2$) аминоксепты образуют водородные связи с силанольными группами, а при соотношении $H_2O:\sim NH_2 \geq 3$ существуют солеподобные формы.

Для систем с водородными связями и значительными эффектами гидратации на результаты расчетов и выводы об энергетических и геометрических характеристиках исследуемых систем могут существенно повлиять параметры базисного набора. Недавно нами было показано [13], что при квантово-химических расчетах кластеров, моделирующих поверхность аминокремнеземов, в базисный набор необходимо включать не только поляризационные, но и диффузные функции, достаточным базисом является 6-31G++(2d,2p), а для учета корреляционных эффектов применимо приближение DFT.

Объекты и методы расчетов

В данной работе приведены результаты расчетов с использованием расширенного базиса 6-31G++(2d,2p) (DFT, B3LYP) модельных кластеров sil и sil^\pm (формы только с водородными связями и солеподобная, соответственно) (рис. 2). Расчеты проводились для кластеров в вакууме с использованием программы Firefly [14]. Модельные кластеры были построены на основе идеализированной грани (111) тримита. Кластеры содержали функциональные группы характерные кремнеземам с закрепленными аминопропильными группами и позволяли моделировать взаимодействие между ними как с участием молекул воды, так и без их участия.

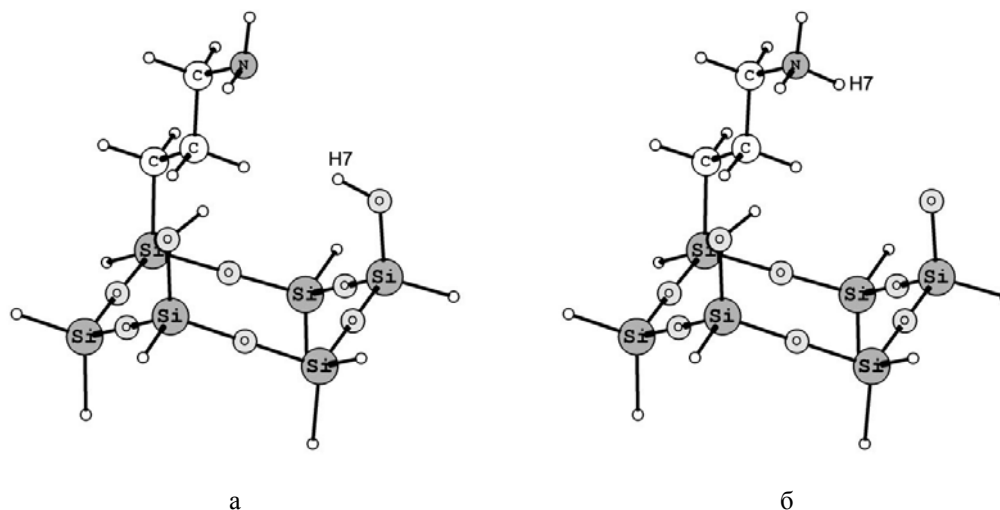


Рис. 2. Модельные кластеры sil (а) и sil^\pm (б)

На первом этапе моделирования (молекул воды нет) кластеры отличались лишь расположением атома Н7 (рис. 2).

Энергетические характеристики

Для кластеров $sil \cdot iH_2O$ и $sil^\pm \cdot iH_2O$ ($i = 0-5$) была оптимизирована геометрия, рассчитаны моды нормальных колебаний и энергетические характеристики: полная энергия без учета колебательной составляющей E и полная энергия с учетом колебательной составляющей E_{298} . При оптимизации геометрии кластеров $sil^\pm \cdot iH_2O$ ($i = 0, 1$) происходило депротонирование аминоксепты – перенос от нее иона H^+ к группе $\equiv SiO^-$. Разности энергетических характеристик кластеров рассчитывались по формуле (1):

$$\Delta X = (X_{sil} - X_{sil^\pm}) \quad (1)$$

где $X = E, E_{298}$. Полученные значения представлены в таблице. Как показано в [13], отличие результатов расчетов в приближении DFT в использованном нами базисе для систем, близких к изученным в настоящей работе, от экспериментальных данных, не превышает 8-12 кДж/моль.

Таблица. Разности энергий кластеров $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$ и $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$, кДж/моль

$i \text{H}_2\text{O}$	2	3	4	5	6
ΔE	-11.5	-15.9	14.2	3.4	13.0
ΔE_{298}	-30.2	-23.5	0.8	3.4	7.8

При соотношении $\text{H}_2\text{O}:\sim\text{NH}_2 \leq 3$ существование солеподобной формы энергетически невыгодно. Сравнивая полные энергии для соотношения $\text{H}_2\text{O}:\sim\text{NH}_2 \geq 4$, можно сделать вывод о некоторой предпочтительности ее образования. В то же время, отличие значений ΔE_{298} для кластеров $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$ и $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$ меньше погрешностей расчета этих величин, что указывает на возможность сосуществования двух форм на поверхности. Дальнейшее увеличение числа молекул воды ($i > 5$), согласно нашим расчетам, не вносит принципиальных изменений в энергетическую картину кластеров.

Как известно, при комнатной температуре изомерные формы присутствуют в смеси в сопоставимых количествах, если энергетический барьер перехода между ними не превышает $\sim 80\text{-}100$ кДж/моль. Мы рассчитали величину потенциального барьера для кластеров $\text{sil}^{\pm}3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{sil}^{\pm}3\text{H}_2\text{O}$. Она составила 8.2 кДж/моль для перехода $\text{sil}^{\pm}3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{sil}^{\pm}3\text{H}_2\text{O}$ и 25.7 кДж/моль для обратного перехода. Таким образом, можно утверждать, что при комнатной температуре обе формы легко переходят друг в друга.

Геометрия кластеров

По мере увеличения степени гидратации, уменьшается длина водородных связей (Рис. 3). По-видимому, это связано со стабилизацией системы за счет образования обширного каркаса водородных связей с участием нескольких силанольных групп.

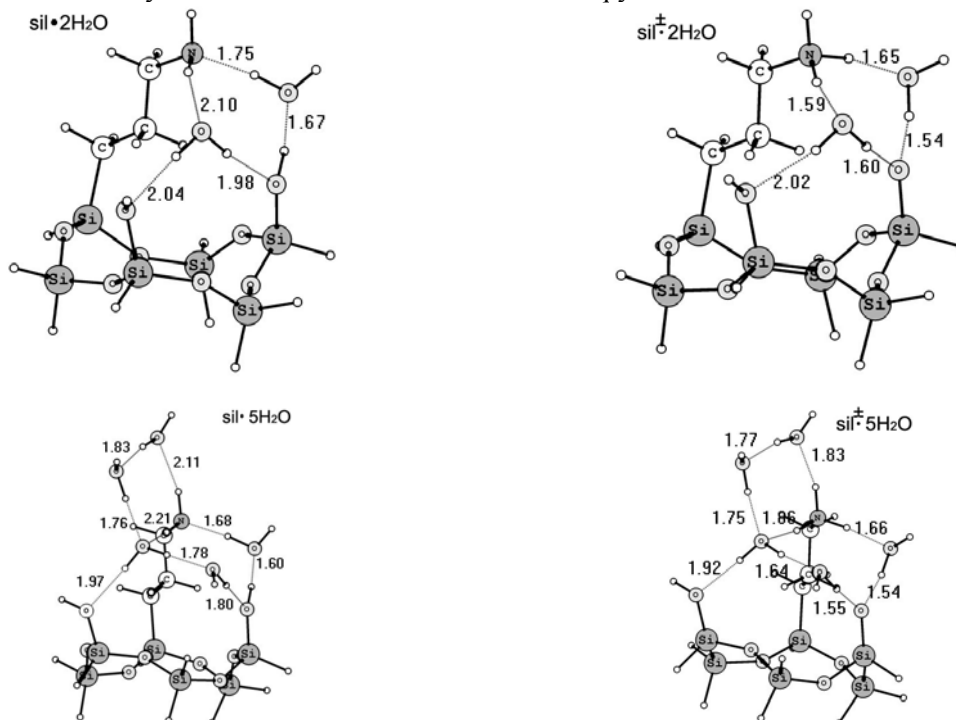


Рис. 3. Длины водородных связей (Å) в кластерах $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$ и $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$ ($i=2, 5$).

Увеличение электростатического взаимодействия в цвиттер-ионной форме приводит к тому, что длины водородных связей (l_H) меньше аналогичных величин для формы с водородными связями ($\Delta l_H = 0.1\text{--}0.3 \text{ \AA}$).

Изменение длин других связей (l) при увеличении степени гидратации незначительно ($\Delta l < 0.01 \text{ \AA}$).

В цвиттер-ионной форме для всех молекул воды наблюдается удлинение связей O-H (Δl_{O-H}), принимающих участие в образовании водородных связей. Для молекул, непосредственно связанных с группой $\equiv\text{SiO}^-$, $\Delta l_{O-H} \sim 0.06 \text{ \AA}$, а для остальных молекул $\Delta l_{O-H} \sim 0.03 \text{ \AA}$.

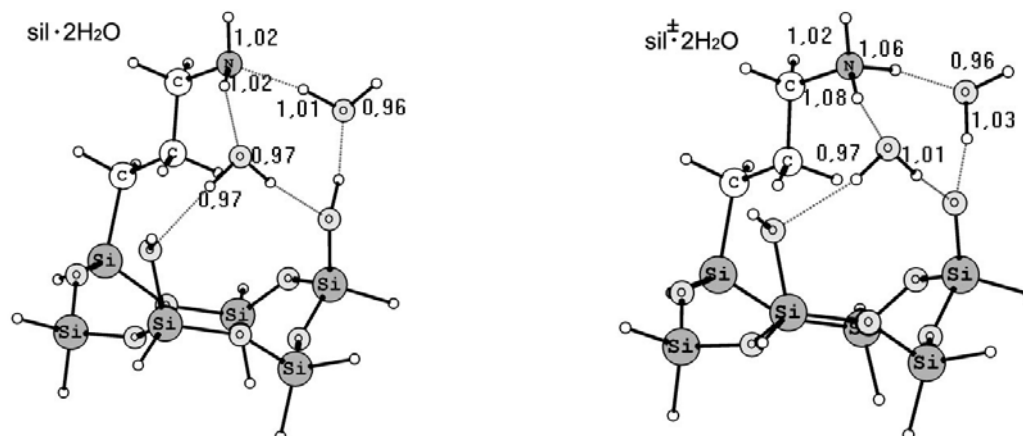


Рис. 4. Длины связей N–H и O–H в кластерах $\text{sil}^\pm \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{sil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В кластерах $\text{sil}^\pm \cdot i\text{H}_2\text{O}$ наблюдается удлинение связей N–H связанных с группой $\equiv\text{SiO}^-$ до 1.06 \AA при $i \leq 3$, а при $i \geq 4$ составляет лишь 1.04 \AA .

Выводы

При малом содержании молекул воды в системе (при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\sim\text{NH}_2 \leq 3$) аминогруппа с силанольными группами связана водородными связями. По мере увеличения числа молекул воды (при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\sim\text{NH}_2 \geq 4$), становится возможным образование цвиттер-ионных структур: они стабилизированы за счет сети водородных связей с участием групп $\equiv\text{SiO}^-$ и $\equiv\text{SiOH}$. Небольшие величины потенциальных барьеров перехода между кластером с одними лишь водородными связями и кластером с цвиттер-ионной структурой указывают на сосуществование обоих типов форм.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность НТК «Институт монокристаллов» и Институту сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида за доступ к своим вычислительным ресурсам.

Литература

1. Genggeng Qi, Yanbing Wang, Luis Estevez et al. // Energy Environ. Sci. 2011. – 4, № 2. – P. 444–452.
2. Lin Wang, Xinhua Yan, Zhifeng Fu et al. // Applied Organometallic Chem. – 2011. – 25, № 3. – P. 190–197.
3. Hongyue Guo, Changhu Chu, Yan Li et al. // Analyst. – 2011. – 136, № 24. – P. 5302–5307.
4. Caravajal G.S., Leyden D.E., Quinting G.R. et al. // Anal. Chem. – 1988. – 60, № 17. – P. 1776–1786.
5. Холин Ю.В. Количественный физико–химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000.

6. Христенко И.В., Холин Ю.В., Мчедлов–Петросян Н.О. и др. // Коллоидн. журн. – 2006. – 68, № 4. – С. 558-566.
7. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997.
8. Stolyarchuk N V., Melnyk I V., Zub Y L. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – 45, 2. – P. 169–176.
9. Zub Y L., Melnyk I V., White M G. // Adsorption Sci. & Technol. 26, 2008. – 26, P. 119–133.
10. Химия привитых поверхностных соединений. Под. ред. Лисичкина Г.В. –М.: Физматлит, 2003.
11. Golub A.A., Zubenko B.V., Zhmud B.V. // J. Colloid Interface Sci. – 1996. – 179, № 2. – P. 482–487.
12. Зуб Ю.Л. Функционализированные органокремнеземы: синтез, строение, физико-химические свойства: Дис. д-ра хим. наук: Харьков. 2010. – 603 с.
13. Baraban A.Y., Ivanov V.V., Khristenko I.V. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012– 86, № 2. – P. 244–251.
14. Granovsky A. A. Firefly version 7.1.G,
www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

References

1. Genggeng Qi, Yanbing Wang, Luis Estevez et al. // Energy Environ. Sci. 2011. – 4, № 2. – P. 444–452.
2. Lin Wang, Xinhua Yan, Zhifeng Fu et al. // Applied Organometallic Chem. – 2011. – 25, № 3. – P. 190–197.
3. Hongyue Guo, Changhu Chu, Yan Li et al. // Analyst. – 2011. – 136, № 24. –P. 5302–5307.
4. Carvajal G.S., Leyden D.E., Quinting G.R. et al. // Anal. Chem. – 1988. – 60, № 17. – P. 1776–1786.
5. Kholin Yu.V. Kolichestvenny'y fiziko-himicheskiy analiz kompleksobrazovaniya v rastvorah i na poverhnosti himicheski modifitsirovanny'h kremnezemov: soderzhatel'ny'e modeli, matematicheskie metody' i ih prilozheniya. – Kharkov: Folio, 2000.
6. Khristenko I.V., Kholin Yu.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. et al.// Kolloidn. zhurn. 2006. T. 68. № 4. S. 558-566.
7. Zaitsev V.N. Kompleksoobrazuyushchie kremnezemy: sintez, stroenie privitogo sloya i himiya poverhnosti. – Kharkov: Folio, 1997.
8. Stolyarchuk N V., Melnyk I V., Zub Y L. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – 45, 2. – P. 169–176.
9. Zub Y L., Melnyk I V., White M G. // Adsorption Sci. & Technol. 26, 2008. – 26, P. 119–133.
10. Himiya privity'h poverhnostny'h soedineniy. Pod. red. Lisichkina G.V. -M.: Fizmatlit, 2003.
11. Golub A.A., Zubenko B.V., Zhmud B.V. // J. Colloid Interface Sci. – 1996. – 179, № 2. – P. 482–487.
12. Zub Yu.L. Funktsionalizirovanny'e organokremnezemy': sintez, stroenie, phiziko-himicheskie svoystva: Dis. d-ra him. nauk: Kharkov. 2010. – 603 p.
13. Baraban A.Y., Ivanov V.V., Khristenko I.V. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012– 86, № 2. – P. 244–251.
14. Granovsky A. A. Firefly version 7.1.G,
www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

Поступила в редакцию 24 июня 2012 г.

А. Ю. Барабан, В. В. Иванов, И. В. Христенко, Ю. В. Холин. Квантово-хімічне моделювання стану приповерхневого шару амінокремнеземів.

У роботі вивчені характеристики гідратованих кластерів, що моделюють поверхню амінокремнеземів. Для модельного кластера розрахований потенційний бар'єр утворення цвіттер-іонної форми зі структури з водневими зв'язками. Продемонстрована принципова можливість співіснування при стандартній температурі на поверхні амінокремнеземів структур обох типів.

Ключові слова: амінокремнезем, гідратація, квантово-хімічне моделювання.

A. Y. Baraban, V. V. Ivanov, I. V. Khristenko, Yu. V. Kholin. Quantum chemical modeling of state of near surface layer of aminosilicas.

Characteristics of the hydrated clusters considered as a model of the surface of aminosilica have been studied. The potential barrier is computed for the transformation of the H-bonded structure to the zwitter-ion structure. The possibility of the coexistence of both structures at the considered surface at the standard temperature is shown.

Key words: aminosilica, hydratation, quantum chemical modeling.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 544.72+004.65

ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА «MODIFIED SILICA DATABASE»

А. В. Пантелеймонов

Дано краткое описание новой информационно-поисковой системы «Modified silica database», к которой предоставлен открытый доступ: <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/sio2db/>. Исходным массивом данных служит фактографическая и библиографическая информация о свойствах химически модифицированных кремнеземов. В настоящее время в базу внесена информация о более чем 100 реакциях на поверхности кремнеземов, модифицированных 11 органическими модификаторами с 10 сорбатами из 9 растворителей.

Ключевые слова: химически модифицированные кремнеземы, база данных, информационно-поисковая система.

Интенсификация исследований в области создания новых высокотехнологичных материалов, упорядоченных на нано- и микро- уровнях предполагает, в частности, объединение методов химии поверхности, теории анализа данных (data mining) и хемометрии с целью выявления факторов, определяющих морфологические и физико-химические свойства новых материалов и определение оптимальных условий их использования. В качестве ориентиров служат термодинамические и хроматографические базы данных, созданию и наполнению которых посвящены внушительные усилия, отраженные, в частности, в публикациях [1-13].

В области исследования химически модифицированных кремнеземов успехи гораздо скромнее, несмотря на подробное изучение механизмов реакций химического модифицирования поверхности кремнеземов, определение условий формирования топографии и структуры привитого слоя, накопление данных о синтезе кремнеземов с десятками различных привитых на поверхность лигандов и о взаимодействии закрепленных соединений с многочисленными компонентами растворов [14-21].

Ранее была предпринята попытка создания базы данных модифицированных кремнеземов [22]. Однако она не получила должного развития. Одной из причин явилась, видимо, сложность наполнения и доступа к данным. Настоящая работа является логическим продолжением работы [22], но использует иную идеологию хранения и обработки массивов. Кроме того, предлагаемая версия базы данных доступна в режиме информационно-поисковой системы (<http://www-chemo.univer.kharkov.ua/sio2db/>), что значительно облегчает использование и обработку информации.

Структура базы данных

Под базой данных (БД) принято понимать совокупность данных, относящихся к определенной области знания и организованных по установленным правилам, которые регламентируют принципы описания, хранения и обработки и не должны зависеть от программ обработки [23]. БД содержит необходимую информацию о предметной области и описание структуры хранимых данных. Она является одним из компонентов информационно-поисковой системы (ИПС), в которую также входят система управления базой данных (СУБД), выполняющая типовые процедуры управления данными, и прикладная программа, реализующая требуемый алгоритм ведения диалога пользователя с информационной системой для обслуживания БД и решения всего комплекса задач конкретной предметной области [24, 25]. Здесь существенно отметить следующие требования к базе данных: недопустимо дублирование данных в различных объектах и противоречивость характеристик объектов; база должна обеспечивать совместное использование хранимых данных, соблюдение стандартов в представлении данных, безопасность, независимость и целостность информации [23].

Широкое распространение получили три основных типа моделей данных: иерархическая, сетевая и реляционная. Каждая определяет соответствующую СУБД. Их достоинства и недостатки представлены в соответствующей литературе. Для создания описываемой базы данных была выбрана реляционная модель [26]. Основным способом структурирования данных в рам-

ках реляционной модели является таблица (в теории множеств – relation). Структура таблицы определяется совокупностью столбцов. В таблице не может быть двух одинаковых строк (нормализованный вид), при этом общее число строк не ограничено.

Описываемая БД содержит шесть таблиц: «Sorbate», «Sorbent», «Solvent», «Reaction», «Surface», «References». В состав каждой таблицы обязательно входит столбец с уникальным порядковым номером. Таблицы «Sorbate» и «Sorbent» содержат только названия сорбата и сорбента соответственно. В таблицу «Solvent», кроме названия, включены брутто-формула, значения диэлектрической проницаемости, дипольного момента и нормированного параметра полярности Райхардта растворителя, взятые из [27].

Таблица «Reaction» характеризует тип реакции, таблица «Surface» содержит данные о площади поверхности кремнезема ($\text{м}^2/\text{г}$) и концентрации привитых групп (моль/г). В таблицу «References» внесены данные о работах, информация из которых использовалась для наполнения базы данных.

Таблица «Base» является результирующей и состоит из ключей, образованных порядковыми номерами шести таблиц базы данных, и значений констант равновесия реакций (рис. 1).

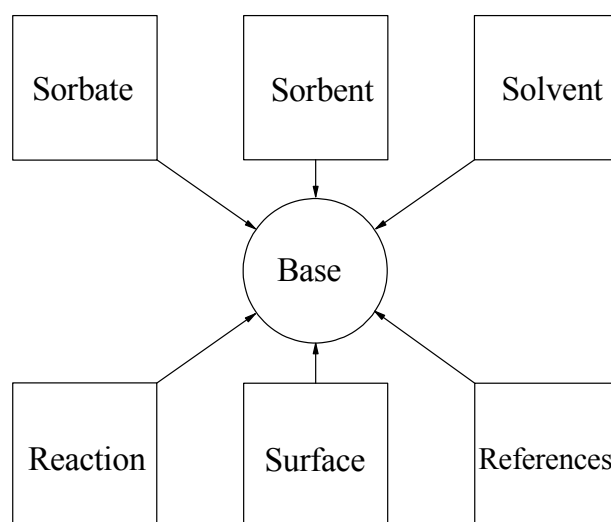


Рис. 1. Структура базы данных

Работа с информационно-поисковой системой

ИПС создана на серверном языке программирования PHP: Hypertext Preprocessor. Ее главная страница – это страница запроса («Modified silica database – Query»), которая содержит общую информацию о базе данных и дату последнего обновления. Пользователю доступны три поля поиска: «Sorbate», «Sorbent» и «Solvent». Любое из возможных значений каждого из полей можно выбрать в открывающемся меню. Они автоматически выбираются информационно-поисковой системой из соответствующих значений полей таблиц «Sorbate», «Sorbent» и «Solvent» и сортируются в алфавитном порядке. Опишем различные варианты заполнения полей. Запрос может быть выполнен в случае, когда пользователь оставляет пустыми все три поля. При нажатии кнопки «Search» выполняется поиск объектов в базе данных (таблица «Base»), и исходная страница сменяется страницей результатов («Results of search»). В рассматриваемом случае она будет содержать список всех доступных реакций. Присвоение определенных значений полям «Sorbate», «Sorbent» и «Solvent» сужает критерии поиска по ключам соответствующих таблиц. При обработке запроса подразумевается логическая связка «И». Например, оставляя пустыми поля «Sorbate» и «Sorbent» и указывая только значение поля «Solvent» (скажем, water), пользователь получит информацию о реакциях всех доступных в БД сорбатов на поверхности всех доступных сорбентов исключительно из водных растворов. Результатом поиска при заполненных полях «Sorbent» и «Solvent» и незаполненном поле «Sorbate» будут все доступные реакции на поверхности выбранного сорбента с участием выбранного растворителя.

На страницу результатов в любом случае выводится число найденных совпадений (соответствий заданным критериям поиска). Если есть одно или более совпадений, выводится таблица, включающая в себя сведения о сорбате, сорбенте, растворителе, особенностях поверхности и типе реакции, логарифмы общих констант равновесия и их дисперсии, а также литературные источники.

Дополнительного пояснения требуют столбцы «Reaction» и «Logarithms of constants». В них занесены сведения о реакции и логарифмах констант равновесий. Например, запись в столбце «Reaction» “ $2S+Q=S_2Q$ ” означает, что в цитируемой работе рассматривается сорбция сорбата S на поверхности Q с образованием комплексов SQ и S_2Q ; логарифмы общих констант равновесия реакций $S+Q=SQ$ и $2S+Q=S_2Q$ представлены в столбце «Logarithms of constants». Результаты поиска сортируются в хронологическом порядке.

На момент написания статьи в базу данных внесена информация о более чем 100 реакциях на поверхности кремнезёмов, модифицированных 11 органическими модификаторами с 10 сорбатами из 9 растворителей. Литературные источники представлены ссылками начиная с 1993 года.

Автор выражает признательность проф. Ю. В. Холину и проф. А. И. Коробову за ряд ценных замечаний в процессе написания статьи.

Работа выполнена в рамках проекта «Теоретичні моделі та ефективні комп'ютерні технології дизайну й оптимізації умов використання матеріалів, упорядкованих на нано- і мікро-рівнях», номер государственной регистрации 0110U001453.

Литература

1. A. E. Martell, R. M. Smith. Critical Stability Constants. V. 1-6. – New York-London: Plenum Press, 1974-1989.
2. L. G. Sillen, A. E. Martell. Stability Constants of Metal Ion Complexes. – London: Chem. Soc., 1964. – No 17. – 754 p.; 1971. – No 25. – 865 p.
3. http://www.rsc.org/education/teachers/resources/databook/index_databases.htm
4. <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>
5. <http://www.chemtec.org/>
6. D. A. Kulik. Sorption modelling by Gibbs energy minimisation: Towards a uniform thermodynamic database for surface complexes of radionuclides // *Radiochim. Acta.* – 2002. – V. 90. – P. 815-832.
7. A. J. Dallas, P. W. Carr. Critical Evaluation of Predicted and Measured Gas-Liquid Partition Coefficients in n-Hexadecane // *J. Phys. Chem.* – 1994. V. 98. – P. 4921-4939.
8. T. Tuzimski. Thin-Layer Chromatography (TLC) as Pilot Technique for HPLC. Utilization of Retention Database (RF) vs. Eluent Composition of Pesticides // *Chromatographia.* – 2002. – V. 56. – P. 379-381.
9. T. Tuzimski, E. Soczewiński. Use of Database of Plots of Pesticide Retention (RF) Against Mobile-Phase Compositions for Fractionation of a Mixture of Pesticides by Micropreparative Thin-Layer Chromatography // *Chromatographia.* – 2004. – V. 59. – P. 121-128.
10. D. A. Carr, M. Lach-hab, S. Yang, I. I. Vaisman, E. Blaisten-Barojas. Machine learning approach for structure-based zeolite classification // *Microp. Mesop. Mat.* – 2009. – V. 117. P. 339-349.
11. R. Natarajan, I. Nirdosh. Quantitative structure–activity relationship (QSAR) approach for the selection of chelating mineral collectors // *Minerals Eng.* – 2008. – V. 21. – P. 1038-1043
12. M. R. Euerby, P. Petersson. Chromatographic classification and comparison of commercially available reversed-phase liquid chromatographic columns using principal component analysis // *J. Chromatography A.* – 2003. V. 994 – P. 13-36.
13. Ł. Komsta. Prediction of the retention in thin layer chromatography screening systems by atomic contributions // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – V. 593. – P. 224-237.
14. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froeba. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45 – P. 3216-3251.
15. M. E. Diaz-Garcia, R. B. Laino. Molecular imprinting in sol-gel materials: recent developments and applications // *Microchim. Acta.* – 2005. – V. 149. – P. 19-36.

16. M. M. Collinson. Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 1999. – V. 29. – P. 289-311.
17. F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica // *Microp. Mat.* – 1997. – V. 10. – P. 283-286.
18. B. G. Trewyn, J. A. Nieweg, Y. Zhao, V. S.-Y. Lin. Biocompatible mesoporous silica nanoparticles with different morphologies for animal cell membrane penetration // *Chem. Eng. J.* – 2008. – V. 137. – P. 23-29.
19. A. Walcarius, M. M. Collinson. Analytical Chemistry with Silica Sol-Gels: Traditional Routes to New Materials for Chemical Analysis // *Annu. Rev. Anal. Chem.* – 2009. – V. 2. – P. 121-143.
20. Ю. В. Холин, В. Н. Зайцев. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. – Харьков: Фолио, 1997. – 136 с.
21. Ю. В. Холин. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически-модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
22. Д. С. Коняев, Ю. В. Холин. Фактографическая и библиографическая база данных по свойствам комплексообразующих кремнезёмов // *Вісник Харк. ун-ту.* – 1997. – No. 395. *Хімічні науки.* Вип 1. – С. 115-119.
23. К. Дж. Дейт. Введение в системы баз данных, 7-е издание. – М.-СПб.-К.: Вильямс, 2001. – 1072 с.
24. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 2. – М.: Сов. энцикл., 1990. – 671 с.
25. В. И. Вершинин, Б. Г. Дерендяев, К. С. Лебедев. Компьютерная идентификация органических соединений. – М.: Академкнига, 2002. – 197 с.
26. J. J. Florentin. Consistency auditing of databases // *Computer J.* – 1974. – V. 17. – P. 52-58.
27. C. Reichardt, T. Welton. Solvents and solvent effects in organic chemistry (fourth, updated and enlarged edition). – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 692 p.

References

1. A. E. Martell, R. M. Smith. Critical Stability Constants. V. 1-6. – New York-London: Plenum Press, 1974-1989.
2. L. G. Sillen, A. E. Martell. Stability Constants of Metal Ion Complexes. – London: Chem. Soc., 1964. – No 17. – 754 p.; 1971. – No 25. – 865 p.
3. http://www.rsc.org/education/teachers/resources/databook/index_databases.htm
4. <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>
5. <http://www.chemtec.org/>
6. D. A. Kulik. Sorption modelling by Gibbs energy minimisation: Towards a uniform thermodynamic database for surface complexes of radionuclides // *Radiochim. Acta.* – 2002. – V. 90. – P. 815-832.
7. A. J. Dallas, P. W. Carr. Critical Evaluation of Predicted and Measured Gas-Liquid Partition Coefficients in n-Hexadecane // *J. Phys. Chem.* – 1994. V. 98. – P. 4921-4939.
8. T. Tuzimski. Thin-Layer Chromatography (TLC) as Pilot Technique for HPLC. Utilization of Retention Database (RF) vs. Eluent Composition of Pesticides // *Chromatographia.* – 2002. – V. 56. – P. 379-381.
9. T. Tuzimski, E. Soczewiński. Use of Database of Plots of Pesticide Retention (RF) Against Mobile-Phase Compositions for Fractionation of a Mixture of Pesticides by Micropreparative Thin-Layer Chromatography // *Chromatographia.* – 2004. – V. 59. – P. 121-128.
10. D. A. Carr, M. Lach-hab, S. Yang, I. I. Vaisman, E. Blaisten-Barojas. Machine learning approach for structure-based zeolite classification // *Microp. Mesop. Mat.* – 2009. – V. 117. P. 339-349.
11. R. Natarajan, I. Nirdosh. Quantitative structure-activity relationship (QSAR) approach for the selection of chelating mineral collectors // *Minerals Eng.* – 2008. – V. 21. – P. 1038-1043
12. M. R. Euerby, P. Petersson. Chromatographic classification and comparison of commercially available reversed-phase liquid chromatographic columns using principal component analysis // *J. Chromatography A.* – 2003. V. 994 – P. 13-36.
13. Ł. Komsta. Prediction of the retention in thin layer chromatography screening systems by atomic contributions // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – V. 593. – P. 224-237.

14. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froeba. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45 – P. 3216-3251.
15. M. E. Diaz-Garcia, R. B. Laino. Molecular imprinting in sol-gel materials: recent developments and applications // *Microchim. Acta.* – 2005. – V. 149. – P. 19-36.
16. M. M. Collinson. Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 1999. – V. 29. – P. 289-311.
17. F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica // *Microp. Mat.* – 1997. – V. 10. – P. 283-286.
18. B. G. Trewyn, J. A. Nieweg, Y. Zhao, V. S.-Y. Lin. Biocompatible mesoporous silica nanoparticles with different morphologies for animal cell membrane penetration // *Chem. Eng. J.* – 2008. – V. 137. – P. 23-29.
19. A. Walcarius, M. M. Collinson. Analytical Chemistry with Silica Sol-Gels: Traditional Routes to New Materials for Chemical Analysis // *Annu. Rev. Anal. Chem.* – 2009. – V. 2. – P. 121-143.
20. Yu. V. Kholin, V. N. Zaitsev. Kompleksi na poverhnosti himicheski modifitsirovannih kremnezemov. – Kharkov: Folio, 1997. – 136 p. [in Russian].
21. Yu. V. Kholin. Kolichestvenniy fiziko-himicheskii analiz kompleksobrazovaniya v rastvorah i na poverhnosti himicheski modifitsirovannih kremnezemov: soderzhatel'nie modeli, matematicheskie metody i ih prilozheniya. – Kharkov: Folio, 2000. – 288 p. [in Russian].
22. D. S. Konyaev, Yu. V. Kholin. Faktograficheskaya i bibliograficheskaya baza danih po svoystvam kompleksobrazuyuschih kremnezemov // *Visn. Hark. nac. univ.* – 1997. – No 395, Ser. Him., issue 1, P. 115-119. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online)] [in Russian].
23. C. J. Date. Vvedenie v sistemy baz danih, 7th ed. – M.-SPb.-K.: Williams, 2001. – 1072 p. [in Russian].
24. Himicheskaya enciklopediya: V 5 t. T. 2. – M.: Sov. encikl., 1990. – 671 p. [in Russian].
25. V. I. Vershinin, B. G. Derendyaev, K. S. Lebedev. Kompyuternaya identifikatsiya organicheskikh soedineniy. – M.: Akademkniga, 2002. – 197 p. [in Russian].
26. J. J. Florentin. Consistency auditing of databases // *Computer J.* – 1974. – V. 17. – P. 52-58.
27. C. Reichardt, T. Welton. Solvents and solvent effects in organic chemistry (fourth, updated and enlarged edition). – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 692 p.

Поступила в редакцию 27 июня 2012 г.

А. В. Пантелеймонов. Інформаційно-пошукова система «Modified silica database».

Наведено стислий опис нової інформаційно-пошукової системи «Modified silica database», до якої наданий відкритий доступ: <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/sio2db/>. Вихідним масивом даних є фактографічна та бібліографічна інформація щодо властивостей хімічно модифікованих кремнеземів. На теперішній час до бази внесена інформація про більш ніж 100 реакцій на поверхні кремнеземів, модифікованих 11 органічними модифікаторами з 10 сорбатами з 9 розчинників.

Ключові слова: хімічно модифіковані кремнеземи, база даних, інформаційно-пошукова система.

A. V. Panteleimonov. Information retrieval system «Modified silica database».

A new open-access information retrieval system «Modified silica database» is briefly described (<http://www-chemo.univer.kharkov.ua/sio2db/>). It is created for systematizing available factual and bibliographic information about the properties of chemically modified silicas. Currently the system provides the information about more than 100 reactions at the silica surfaces, 11 organic modifiers, 10 sorbats and 9 solvents.

Key words: chemically modified silica, database, information retrieval system.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 544.132.2-143:543.554.6

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЙОДИДА ЦЕЗИЯ, ОЧИЩЕННЫХ ДОБАВКАМИ Y^{3+} В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва, Ю. Н. Дацько, В. Ю. Педаш,
Р. П. Явецкий, С. В. Пархоменко

Изучено влияние добавок Y^{3+} на форму спектров рентгенолюминесценции и кинетику затухания сцинтилляционного импульса в монокристаллах CsI, выращенных по методу Бриджмена-Стокбаргера. Возрастание концентрации катионной добавки практически не влияет на положение максимума основного пика рентгенолюминесценции CsI ($\lambda_{max}=307$ нм при молярности $Y^{3+} 6.7 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹ и $\lambda_{max}=306$ нм при молярности $Y^{3+} 6.7 \cdot 10^{-3}$ моль·кг⁻¹). Максимальная доля 7-нс компоненты сцинтилляционного импульса 0.65 достигается при молярности Y^{3+} , равной $6.7 \cdot 10^{-3}$ моль·кг⁻¹, а доля медленной (2 мкс) компоненты не превышает 0.02.

Ключевые слова: йодид цезия, хлорид иттрия, рентгенолюминесценция, константа затухания сцинтилляционного импульса.

Введение

Монокристаллы неактивированного йодида цезия, обладающие чрезвычайно высокой радиационной стойкостью и достаточно высоким быстродействием, находят широкое применение в физике для детектирования интенсивных потоков частиц высоких энергий. Эксплуатационные параметры этих монокристаллов в значительной степени зависят от концентрации в шихте и ростовом расплаве кислородсодержащих примесей, оказывающих негативное влияние на качество материала. Исследования процессов очистки ростового расплава с помощью катионных кислот показали, что эффективность последних определяется двумя факторами: температурой плавления и произведением растворимости (K_s) оксида металла, образующегося вследствие взаимодействия:



Повышение температуры плавления ведет к снижению растворимости в расплаве недиссоциированного оксида в соответствии с уравнением Шредера. Уменьшение произведения растворимости приводит к снижению концентрации ионов O^{2-} в насыщенном растворе оксида. Практически показано, что для высокой эффективности температура плавления оксида должна превышать 2300 К, а K_s должно быть менее 10^{-10} моль²·кг⁻² (в общем случае $\sqrt[n]{K_s} \leq 10^{-5}$, где n – число ионов, образующихся при растворении оксида). Так, катионы Mg^{2+} являются наилучшей очищающей добавкой, поскольку температура плавления MgO равна 3100 К, а $K_{s,MgO}=10^{-12}$ моль²·кг⁻². При добавлении избытка катионов Mg^{2+} был получен материал с эффективным временем высвечивания быстрых компонент сцинтилляционного импульса около 9 нс [1]. Катионы Eu^{2+} и Ni^{2+} , образующие оксиды с температурами плавления около 2200 К и произведениями растворимости в пределах 10^{-12} - 10^{-13} моль²·кг⁻², оказались менее эффективными – вследствие относительно высокой концентрации недиссоциированного оксида в ростовом расплаве на зависимостях компонент сцинтилляционного импульса от начальной молярности очищающего катиона наблюдалось плато, а предельное значение эффективного времени высвечивания составляло 16 нс [2].

Таким образом, практически имеются данные по катионам, отвечающие температурам плавления соответствующих оксидов 2200 и 3100 К. Представлялось целесообразным произвести более полную проверку сделанного обобщения с использованием катионной кислоты, образующей оксид с промежуточной между 2200 и 3100 К температурой плавления и достаточно низким произведением растворимости. В качестве такой кислоты нами был выбран катион Y^{3+} , поскольку его оксид обладает температурой плавления около 2700 К. Определить произведение

растворимости Y_2O_3 в расплаве CsI практически чрезвычайно сложно, однако для расплава NaCl при 1100 К оно равно $1.4 \cdot 10^{-36}$ моль⁵·кг⁻⁵ [3], т.е. $\sqrt[5]{K_s} \ll 10^{-5}$.

Целью работы является исследование влияния моляльности Y^{3+} в ростовом расплаве CsI на люминесцентные свойства (положение эмиссионных пиков и соотношение компонент сцинтилляционного импульса) выращенных из такого расплава монокристаллов неактивированного йодида цезия.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали особо чистый йодид цезия (Aldrich, 99.999 % CsI), с общей моляльностью кислородсодержащих примесей в расплаве на уровне $5-7 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹, которая была определена методом потенциометрического титрования исходного расплава [1].

Для получения хлорида иттрия оксид иттрия «ч» растворяли в хлористоводородной кислоте «ос.ч», раствор выпаривали до появления корки кристаллов, после чего в полученную кашу добавляли хлорид аммония «х.ч» из расчета 6 моль на 1 моль соли иттрия и упаривали досуха.

Затем полученную смесь сушили при перемешивании в течении 4 часов в сушильном шкафу при температуре около 160°C. В результате такой обработки получали порошок, представляющий собой смесь галогенидов иттрия и аммония с небольшой примесью воды.

Полученный порошок высушивали в вакууме. Сначала производили повышение температуры до 200°C на протяжении 8 часов с остановкой при 100°C, при этом из порошка удалялась основная масса воды (до 100 °C), но хлорид аммония оставался в смеси. Затем температуру повышали от 200 до 400°C на протяжении 8 часов, до прекращения сублимации NH_4Cl . Безводный хлорид иттрия плавил в вакууме при 720 °C, после чего кристаллизовали и охлаждали до комнатной температуры.

Кристаллы йодида цезия выращивали методом Стокбаргера-Бриджмена из расплава, при этом концентрация катионов иттрия в расчете на $\frac{2}{3} Y^{3+}$ варьировалась от $1 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-2} моль·кг⁻¹, т.е., были выбраны 3 состава: $6.7 \cdot 10^{-4}$, $3.3 \cdot 10^{-3}$ и $6.7 \cdot 10^{-3}$ моль·кг⁻¹. Из выращенных монокристаллов были изготовлены детекторы ($\varnothing 12 \times 20$ мм) для исследования люминесцентных характеристик.

Спектры рентгенлюминесценции регистрировались с помощью автоматизированного комплекса СДЛ-2 (ЛОМО, Ленинград). Люминесценция возбуждалась рентгеновским источником РЕИС-Е (Cu-анод, $E \sim 30$ кэВ, $I = 50$ мкА).

Кривые затухания сцинтилляционного импульса получали с использованием фонового радиоактивного излучения без использования дополнительных источников γ -квантов и фотоэлектронного умножителя ФЭУ ЕМ1 9822QB, и обрабатывали в соответствии с уравнением:

$$I = I_0 \cdot \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (2)$$

где I – интенсивность в момент времени t , I_0 – начальная интенсивность импульса, A_i – доля компоненты i , τ_i – константа затухания компоненты i .

Результаты и обсуждение

Экспресс-оценку качества монокристаллов неактивированного CsI можно провести на основании спектров рентгено- или радиолуминесценции (рис. 2). В этих спектрах выделяются 2 эмиссионных пика с максимумами в интервале $\lambda_{max} = 300-310$ нм и 400-450 нм. Первый из них характерен для неактивированного CsI и обусловлен двумя быстрыми компонентами I и II с временами затухания $\tau_1 = 7$ и $\tau_2 = 30$ нс, соответственно, наличие второго обусловлено вакансиями (медленная компонента III с $\tau_3 \sim 2-3$ мкс).

Монокристаллы, выращенные из коммерческого йодида цезия без дополнительной очистки, обычно содержат небольшой широкий пик с максимумом вблизи 430-450 нм, обусловленный, скорее всего, примесью CO_3^{2-} (рис.1, кривая 1). Добавление катионов иттрия приводит к за-

метному снижению интенсивности этого пика и некоторому смещению максимума в коротковолновую область вследствие разрушения кислородсодержащих примесей (рис.1, кривые 2-4).

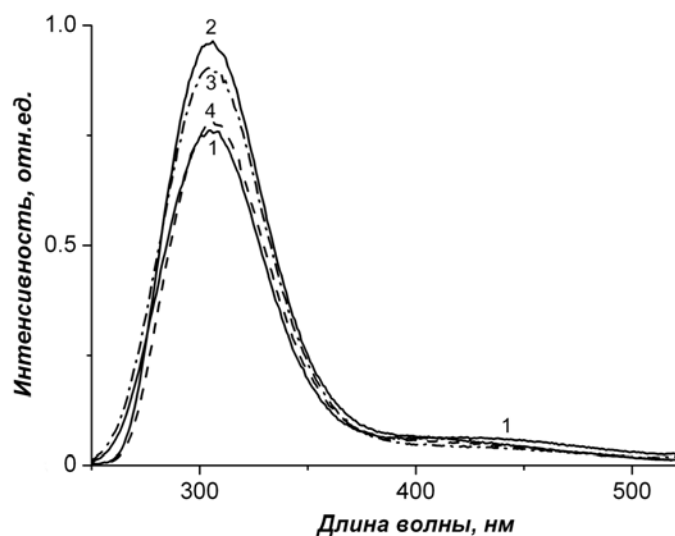


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции монокристаллов CsI, выращенных из расплава без очистки (1), и после обработки добавками Y^{3+} : $6.7 \cdot 10^{-4}$ (2, сплошная линия), $3.3 \cdot 10^{-3}$ (3, штрих-пунктирная линия), $6.7 \cdot 10^{-3}$ моль·кг $^{-1}$ (4, прерывистая линия).

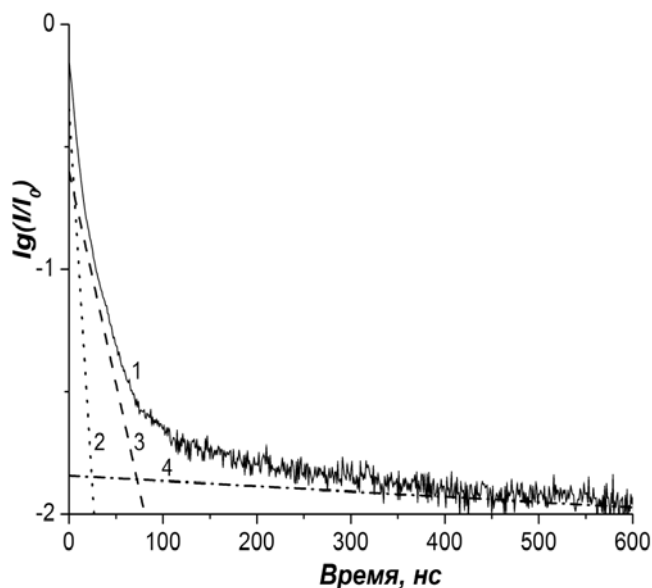
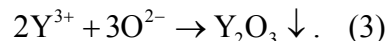


Рис. 2. Кривая затухания сцинтилляционного импульса для монокристаллов CsI с добавкой $3.3 \cdot 10^{-3}$ моль·кг $^{-1}$ Y^{3+} (1) и ее компоненты: 2 – 7 нс, 3 – 30 нс, 4 – 2 мкс.

Таблица 1. Значения λ_{max} и предэкспоненциальных коэффициентов для компонент сцинтилляционного импульса при различных концентрациях Y^{3+} в ростовом расплаве CsI.

$m_{Y^{3+}}^0$, моль·кг $^{-1}$	$-\lg m_{Y^{3+}}^0$	λ_{max} , нм	A_1 (7 нс)	A_2 (30 нс)	A_3 (2 мкс)
0	–	307	0.58	0.40	0.02
$6.7 \cdot 10^{-4}$	3.17	307	0.59	0.40	0.01
$3.3 \cdot 10^{-3}$	2.51	306	0.63	0.35	0.02
$6.7 \cdot 10^{-3}$	2.17	306	0.65	0.33	0.02

Процесс может быть описан уравнением:



Очевидно, что добавление избытка Y^{3+} приводит к полному связыванию оксид-ионов, и остаточная концентрация кислородсодержащих примесей определяется только растворимостью недиссоциированного оксида иттрия. Как было показано ранее, эта остаточная концентрация влияет на соотношение долей компонент сцинтилляционного импульса [4]. Пример кривой затухания сцинтилляционного импульса для CsI с добавкой катиона Y^{3+} ($3.3 \cdot 10^{-3}$ моль·кг $^{-1}$) приведен на рис.2. Можно видеть, что она удовлетворительно описывается с помощью трех компонент с временами затухания 7 нс, 30 нс и 2 мкс.

В табл.1 приведены значения предэкспоненциальных коэффициентов для компонент с константами затухания 7 нс (A_1), 30 нс (A_2) и 2 мкс (A_3) для кристаллов CsI с различными концентрациями Y^{3+} в ростовом расплаве.

По мере увеличения начальной молярности катионов иттрия в расплаве доля 7 нс компоненты в расплаве возрастает, однако ее значения существенно меньше, чем в случае добавок Mg^{2+} [1], для которого при молярности $5 \cdot 10^{-3}$ значение A_1 равно 0.85, в то время как для материала, обработанного эквивалентной добавкой катионов иттрия это значение равно 0.63. Тем не менее, катионы Y^{3+} являются более эффективной очищающей добавкой, чем катионы Eu^{2+} [2], для которых соответствующее значение равно 0.59. Что касается предельных значений доли быстрой компоненты, то они равны 0.88 для Mg^{2+} ($T_{пл} \approx 3100$ К), 0.65 для Y^{3+} ($T_{пл} \approx 2700$ К) и 0.59-0.60 для Ni^{2+} и Eu^{2+} ($T_{пл} \approx 2200$ К).

Таким образом, получен-

ный результат подтверждает то, что максимальная степень очистки расплава от кислородсодержащих примесей с помощью катионных кислот ограничивается растворимостью в этом расплаве недиссоциированного оксида, которая может быть оценена на основании уравнения Шредера [2]. Поэтому подбор очищающей добавки следует проводить, исходя из значений температуры плавления оксида, образуемого добавкой-катионом.

Выводы

Изучено влияние концентрации катионов Y^{3+} в ростовом расплаве на форму спектров рентгенолюминесценции и кинетику затухания сцинтилляционного импульса в монокристаллах CsI.

Установлено, что при очистке катионами Y^{3+} максимальная доля быстрой 7-нс компоненты в монокристаллах CsI достигает 0.65, в то время, как доля медленной компоненты не превышает 0.02.

Литература

1. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Goncharenko V.F., Kosinov N.N., Pedash V.Yu. On luminescence properties of CsI crystals scavenged by Mg^{2+} //Mater.Lett.-2011.-V.65,N15-16.-P.2416-2418.
2. Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Дацько Ю.Н., Педаш В.Ю., Косинов Н.Н. Влияние концентрации кислородсодержащих примесей на люминесцентные свойства монокристаллов йодида цезия, очищенных добавками катионных кислот//Вісник ХНУ.Сер.Хім.-2011.-Вип.20(43).-121-128.
3. Deanhardt M.L., Stern K.H. Solubility of yttrium oxide in Na_2SO_4 and NaCl melts// J.Electrochem.Soc.-1982.-V.129,N10.-P.2228-2232.
4. Чергинец В.Л., Дацько Ю.Н., Реброва Т.П., Гончаренко В.Ф., Педаш В.Ю. Влияние катионных кислот на процессы удаления кислородных примесей из расплава и сцинтилляционные свойства монокристаллов CsI // Вісник ХНУ.Сер.Хім.-2010.-Вип.18(41).-С.203-208.

References

1. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Goncharenko V.F., Kosinov N.N., Pedash V.Yu. On luminescence properties of CsI crystals scavenged by Mg^{2+} //Mater.Lett.-2011.-V.65,N15-16.-P.2416-2418.
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Datsko Yu.N., Pedash V.Yu., Kosinov N.N. // Visn. Hark. Nac. univ., 2011, Ser. Him., issue 20(43), P. 121-128. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2011/13.pdf>] [in Russian].
3. Deanhardt M.L., Stern K.H. Solubility of yttrium oxide in Na_2SO_4 and NaCl melts// J.Electrochem.Soc.-1982.-V.129,N10.-P.2228-2232.
4. Cherginets V.L., Datsko Yu.N., Rebrova T.P., Goncharenko V.F., Pedash V.Yu. // Visn.Hark. Nac. univ., 2010,Ser.Him., issue 18(41), P.203-208.[ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2010/26.pdf>] [in Russian]

Поступила в редакцию 25 июня 2012 г.

В. Л. Чергинец, Ю. М. Дацько, Т. П. Реброва, В. Ю. Педаш, Р. П. Явецкий, С. В. Пархоменко. Люмінесцентні властивості монокристалів йодиду цезію, очищених добавками Y^{3+} .

Досліджено вплив добавок Y^{3+} на форму спектрів рентгенолюмінесценції і кинетику загасання сцинтиляційного імпульсу в монокристалах CsI, вирощених за методом Бріджмена-Стокбаргера. Зростання концентрації катіонної добавки практично не впливає на положення максимуму основного піку рентгенолюмінесценції CsI ($\lambda_{max}=307$ нм при молярності Y^{3+} $6.7 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot кг $^{-1}$ і $\lambda_{max}=306$ нм при молярності Y^{3+} $6.7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1}$). Максимальна частка 7-нс компоненти сцинтиляційного імпульсу досягається при молярності Y^{3+} , що дорівнює $6.7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1}$ і складає 0.65, а частка повільної (2 мкс) компоненти не перевищує 0.02.

Ключові слова: йодид цезію, хлорид ітрію, рентгенолюмінесценція, константа загасання сцинтиляційного імпульсу.

V. L. Cherginets, Yu. N. Datsko, T. P. Rebrova, V. Yu. Pedash, R. P. Yavetsky, S. V. Parkhomenko. Luminescent properties of CsI single crystals scavenged by additions of Y^{3+} .

The effect of Y^{3+} dopant on radioluminescence spectrum form and kinetics of scintillation pulse decay in CsI single crystals grown by Bridgman-Stockbarger method is studied. The increase of Y^{3+} concentration does not affect the position of the basic luminescence band of CsI ($\lambda_{max}=307$ nm at Y^{3+} molality of $6.7 \cdot 10^{-4}$ mol·kg⁻¹ and $\lambda_{max}=306$ nm at Y^{3+} molality of $6.7 \cdot 10^{-3}$ mol·kg⁻¹). The maximal fraction of 7-ns component of the scintillation pulse is achieved at Y^{3+} molality of $6.7 \cdot 10^{-3}$ моль·кг⁻¹ and it is equal to 0.65, whereas the fraction of slow 2 μ s component does not exceed 0.02.

Key words: cesium iodide, acids, yttrium chloride, X-ray luminescence, the decay of scintillation pulse.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 543.362.2-143

ОСОБЕННОСТИ ОЧИСТКИ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ РАЗЛИЧНЫМИ ХЛОРИРУЮЩИМИ АГЕНТАМИ

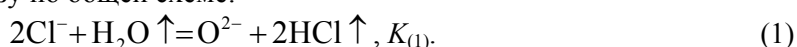
В. Л. Чергинец¹, Т. П. Реброва², Т. В. Пономаренко²

На основании экспериментальных данных по оксокислотности (Ω), константам гидролиза и окислительно-восстановительных потенциалам Cl_2 и O_2 в хлоридных расплавах проведена оценка эффективности очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей различными хлорирующими агентами при 1000 К. Показано, что кислотно-основной метод (действие HCl) позволяет достигнуть значений $\Omega_{\text{lim}}=8$. Для окислительно-восстановительного метода очистки (прямое хлорирование) $\Omega_{\text{lim}}=9.5$. Наиболее эффективным является процесс карбохлорирования ($\Omega_{\text{lim}}=19.3$).

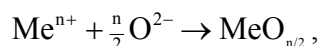
Ключевые слова: хлоридные расплавы, хлороводород, хлор, карбохлорирование, общая основность.

Расплавы на основе ионных хлоридов широко используются в современной науке, технике, промышленности. В частности, они являются единственно возможными электролитами для получения наиболее активных металлов, соединений, неустойчивых в водных растворах (например, содержащих субионы). Из хлоридных расплавов производится выращивание востребованных монокристаллических материалов.

Большое разнообразие используемых систем обуславливает их различную химическую устойчивость, чувствительность к действию агрессивных компонентов атмосферы. Так, шихта, содержащая хлориды лития, щелочноземельных или редкоземельных металлов, является гигроскопичной, поэтому перед плавлением ее высушивают. При этом хлориды в той или иной степени подвергаются пирогидролиту по общей схеме:



Степень протекания процесса (1) и состав конечных кислородсодержащих продуктов пирогидролита зависят от катионного состава шихты. Очевидно, что чем сильнее сдвинуто равновесие реакции (1) вправо, тем более подвержена шихта или расплав действию влаги, и тем труднее его очистить с помощью хлороводорода или иного хлорирующего агента. В присутствии кислотных катионов в расплаве оксид-ионы, образовавшиеся вследствие процесса (1), связываются в комплексы:



что способствует дальнейшему протеканию процесса (1) вправо. Очевидно, что усиление кислотности расплава делает его более склонным к гидролизу, и, следовательно, сложнее поддающимся очистке.

Считается, что более эффективным способом очистки расплавов на основе хлоридов щелочных металлов является карбохлорирование, т.е. действие пары «углерод+хлор» на очищаемый расплав:



Наиболее удобным практическим вариантом реализации карбохлорирования является барботирование через расплав паров CCl_4 в токе инертного газа-носителя (азот или аргон).

До настоящего времени выполнен ряд работ, дающих отрывочные сведения о константе равновесия реакции (1) в нескольких расплавах, все они рассмотрены в монографии [1]. Каких-либо попыток обобщить полученные результаты, чтобы они могли быть распространены на хлоридные расплавы с произвольной кислотностью, не предпринималось.

Цель настоящей работы – установление закономерностей протекания процессов пирогидролита и разработка метода оценки очищающей эффективности хлорирующих агентов кислотно-

¹ Харьковський національний університет ім. В. Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, 61022

² Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр. Леніна, 60, Харків, 61001

основного (HCl) и окислительно-восстановительного типа (Cl₂, C+Cl₂) в зависимости от кислотных свойств расплава.

Параметром, описывающим кислотные свойства произвольного расплава, является функция оксокислотности Ω (другое название – «общая основность»):

$$\Omega = -\lg \gamma_{O^{2-},L} - \lg a_{L,O^{2-}} = pI_L + pO_L, \quad (3)$$

где $-\lg \gamma_{O^{2-},L} - \lg a_{L,O^{2-}}$ – первичный эффект среды для оксид-иона и активность оксид-ионов в расплаве состава «L». На практике, учитывая то, что речь идет о системах «подобное в подобном», вместо термодинамических параметров используют их концентрационные аналоги – индекс оксоосновности расплава, pI_L , (аналог первичного эффекта среды [2]) и pO_L – отрицательный логарифм моляльности оксид-ионов в данном расплаве.

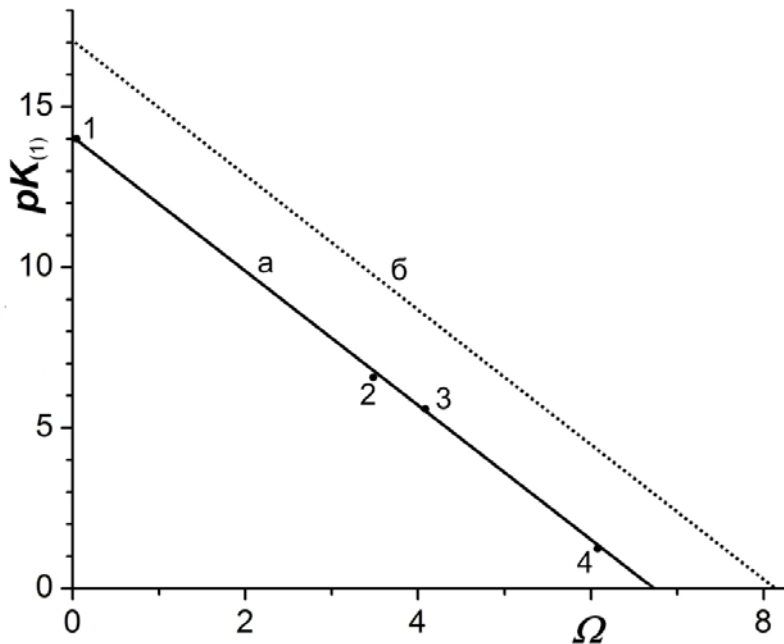


Рис. 1. Зависимость $pK_{(1)}$ от Ω для расплавов эвтектических смесей KCl-NaCl (1), KCl-LiCl (2), KCl-CaCl₂ (3), KCl-NaCl-CeCl₃ (4) при 1000 К: а) при $p_{H_2O} = p_{HCl} = 1$ атм., б) при $p_{HCl} = 1$ атм., $p_{H_2O} = 10^{-3}$ атм. Данные по Ω взяты из [1], данные по $pK_{(1)}$ – из [3].

На практике при очистке расплавов действием хлороводорода, получаемый газ-очиститель подвергают дополнительной осушке (пропусканием над серной кислотой или пятиокисью фосфора). Поэтому в реальных условиях парциальное давление воды значительно ниже и для оценок может быть принято равным 10^{-3} атм. В этом случае значение условной константы равновесия (1) в произвольном расплаве может быть оценено по формуле:

$$K'_{(1)} = K_{(1)} \cdot 10^3.$$

Зависимость $pK'_{(1)}$ от Ω приведена на рис.1, (линия «б»). Она пересекает ось абсцисс при значении $\Omega_{lim} = 8.1$, что на 1.4 ед. больше, чем при стандартном давлении воды, т.е. степень очистки сухим газом значительно выше.

Зависимость степени очистки хлоридных расплавов действием хлороводорода от их кислотности представлена на рис.2.

Стандартные методики очистки расплавов основаны на визуальном контроле. Отсутствие смачивания стенок кварцевого контейнера служит критерием полноты очистки. Точками 1, 2, 3, 4 показаны значения Ω' , которые учитывают остаточную моляльность кислородсодержащих примесей после очистки по стандартной методике ($m'_{O^{2-}}$, $pO_L = -\lg m'_{O^{2-}}$) и его индекс оксоосновности и рассчитываются по формуле (3).

Так, расплав KCl-NaCl ($pI_L=0$), получаемый сплавлением хлоридов натрия и калия квалификации осч(м) 23-3, содержит $m'_{O^{2-}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹ ($pO_L=3.7$) примесей O^{2-} . Из формулы (3) значение Ω' для такого расплава равно 3.7 (точка 1 на рис.2) [4]. На основании данных рис.2 мож-

На рис.1 приведена зависимость pK реакции (1) от Ω в стандартных условиях при парциальных давлениях HCl и H₂O, равных 1 атм (линия «а»). Она пересекает ось «абсцисс» в точке $\Omega_{lim}=6.7$, т.е., хлоридные расплавы с $\Omega > 6.7$ в стандартных условиях не могут быть эффективно очищены от кислородсодержащих примесей действием хлороводорода.

На практике при очистке расплавов действием хлороводорода, получаемый газ-очиститель подвергают дополнительной осушке (пропусканием над серной кислотой или пятиокисью фосфора). Поэтому в реальных условиях парциальное давление воды значительно ниже и для оценок может быть принято равным 10^{-3} атм. В этом случае значение условной константы равновесия (1) в произвольном расплаве может быть оценено по формуле:

Зависимость $pK'_{(1)}$ от Ω приведена на рис.1, (линия «б»). Она пересекает ось абсцисс при значении $\Omega_{lim} = 8.1$, что на 1.4 ед. больше, чем при стандартном давлении воды, т.е. степень очистки сухим газом значительно выше.

Зависимость степени очистки хлоридных расплавов действием хлороводорода от их кислотности представлена на рис.2.

Стандартные методики очистки расплавов основаны на визуальном контроле. Отсутствие смачивания стенок кварцевого контейнера служит критерием полноты очистки. Точками 1, 2, 3, 4 показаны значения Ω' , которые учитывают остаточную моляльность кислородсодержащих примесей после очистки по стандартной методике ($m'_{O^{2-}}$, $pO_L = -\lg m'_{O^{2-}}$) и его индекс оксоосновности и рассчитываются по формуле (3).

Так, расплав KCl-NaCl ($pI_L=0$), получаемый сплавлением хлоридов натрия и калия квалификации осч(м) 23-3, содержит $m'_{O^{2-}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹ ($pO_L=3.7$) примесей O^{2-} . Из формулы (3) значение Ω' для такого расплава равно 3.7 (точка 1 на рис.2) [4]. На основании данных рис.2 мож-

но сделать вывод, что в стандартных условиях концентрация примесей в таком расплаве может быть снижена на 3 порядка ($\Omega=6.7$), сухой же хлороводород очищает его до $\Omega_{\text{lim}}=8.1$, т.е., примерно на 4.5 порядка.

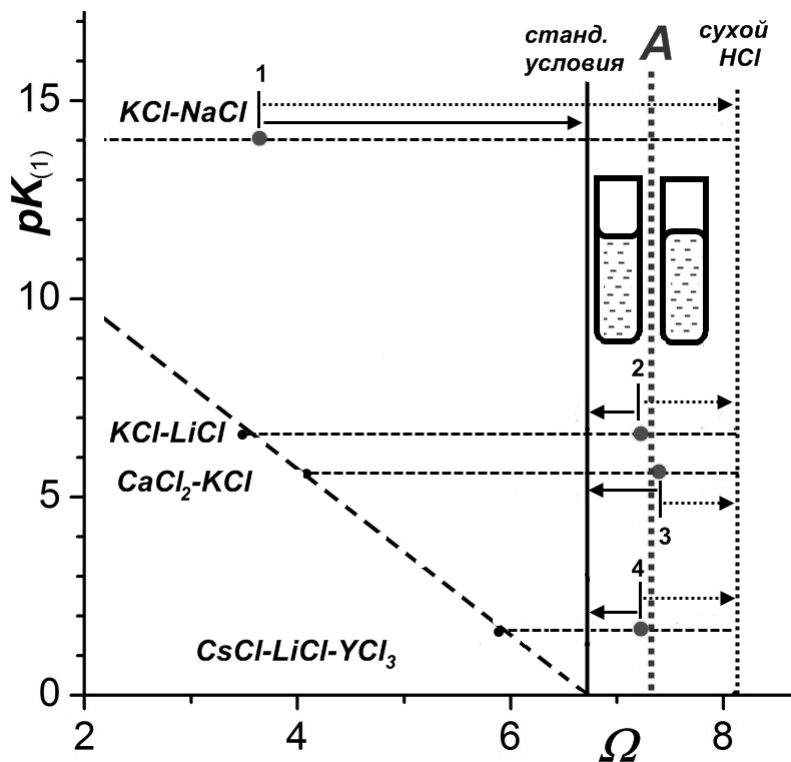


Рис. 2. Зависимость степени очистки от кислотных свойств хлоридных расплавов, начальной концентрации оксид-ионов и состава реактивной газовой атмосферы. Вертикальная пунктирная линия А соответствует значению Ω , при котором расплав перестает смачивать стенки кварцевых контейнеров. Сплошные стрелки показывают изменение Ω при очистке в стандартных условиях, пунктирные – при давлении водяного пара 10^{-3} атм. Направление стрелки вправо – очистка, влево – гидролиз.

(линия «А»), находятся правее вертикальной линии, отвечающей стандартным условиям очистки. Процесс обезвоживания смесей этих галогенидов в вакууме (без действия HCl) приводит к образованию небольших количеств CaO и LiOH, и в результате расплавы этих солей оказываются слабо щелочными, что приводит к коррозии контейнеров при выращивании соответствующих монокристаллов (платина или кварц).

Что же касается расплавов, содержащих катионы РЗЭ, примером которых является система $CsCl-LiCl-YCl_3$, то они обладают сильными кислотными свойствами. Шихта, полученная с использованием стандартного вакуумного оборудования, и соответствующие расплавы содержат примерно $4 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹ оксид-ионов в форме $YOCl$, что соответствует значению $\Omega = 7.2$. Из рис. 2 следует, что такие расплавы не могут быть очищены хлороводородом в присутствии следов водяного пара. Очистка сухим хлороводородом позволяет снизить концентрацию O^{2-} примерно на порядок, и остаточная моляльность кислородсодержащих примесей будет на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ моль·кг⁻¹. Однако для получения качественных сцинтилляционных материалов даже такой степени очистки недостаточно.

Эффективность процесса очистки расплавов может быть описана с использованием коэффициента очистки (K_{oc}), т.е., отношения начальной концентрации примеси ($m_{O^{2-}}^0$) к остаточной ($m_{O^{2-}}$) после завершения обработки материала: $K_{oc} = m_{O^{2-}}^0 / m_{O^{2-}}$.

Значения коэффициентов очистки для ряда хлоридных расплавов, приготовленных по стандартным методикам, приведены в табл. 1.

Расплавы $CaCl_2-KCl$ и $KCl-LiCl$ обладают умеренной кислотностью [5,6] и содержание кислородсодержащих примесей находится на уровне $(2-4) \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹. Как видно из рис. 2 (точки 2 и 3), значения Ω' этих расплавов таковы, что процесс обработки хлороводородом в стандартных условиях оказывается неэффективным, при очистке же сухим HCl концентрация кислородсодержащих примесей может быть снижена примерно на порядок, т.е., до 10^{-5} моль·кг⁻¹.

Схема, приведенная на рис. 2 позволяет сделать вывод, что в стандартных условиях оба вышеупомянутых расплава склонны к гидролизу, поскольку точки, отвечающие остаточной концентрации кислородсодержащих примесей

Таблица 1. Коэффициенты очистки некоторых хлоридных расплавов кислотно-основным методом

Расплав	pI_L	$m'_{O^{2-}}$	Ω'	$\lg K_{oc}^0$	$\lg K_{oc}$
KCl-NaCl	0	$2 \cdot 10^{-4}$	3.7	3.0	4.4
KCl-LiCl	3.5	$2 \cdot 10^{-4}$	7.2	-0.5	0.9
CaCl ₂ -KCl	4.05	$4 \cdot 10^{-4}$	7.4	-0.7	0.7
2CsCl-LiCl-YCl ₃	5.8	$4 \cdot 10^{-2}$	7.2	-0.5	0.9

Из рис.2 и данных табл.1 следует практически важный вывод – «визуальный» критерий очистки хлоридных расплавов соответствует значениям $\Omega=7.2 \div 7.4$.

Таким образом, предел очистки Ω_{lim} хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей с помощью хлорирующего агента кислотно-основного типа приблизительно равен 8.

Теперь оценим возможности очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей с помощью агентов окислительно-восстановительного типа.

Наиболее простым окислительно-восстановительным процессом очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей является прямое действие хлора на ионный хлорид в твердом или расплавленном состоянии. Для реакции:



степень смещения равновесия вправо зависит от соотношения окислительно-восстановительных потенциалов хлора и кислорода, а также от кислотных свойств катионной основы расплава.

Для того, чтобы провести анализ возможности применения реакции (4) для очистки хлоридных расплавов, необходимо провести термодинамическую оценку соответствующих констант равновесий, исходя из значений ЭДС в цепях с кислородным электродом и окислительно-восстановительных потенциалов, известных из литературы [1, 7] (табл. 2).

Таблица 2. Потенциалы некоторых электродов в расплавленных хлоридах [1,7].

Электрохимическая реакция, условия	φ , В, относительно электрода	
	Cl ₂ /Cl ⁻	Na ⁺ /Na
Cl ₂ ↑ + 2ē = 2Cl ⁻ , 700 °С	0	+3.3
0.5O ₂ + 2ē = O ²⁻ , 700 °С, pO=3, pO ₂ = 0.21 атм	≈-0.5	≈2.8
0.5O ₂ + 2ē = O ²⁻ , 700 °С, pO=0, pO ₂ = 0.21 атм	≈-0.8	≈+2.5

В этом случае исследование процесса очистки можно осуществить в электрохимической ячейке, в которую вставлены кислородный и хлорный электрод, а в атмосфере над расплавом находятся газообразные хлор и кислород с парциальными давлениями, равными таковым в процессе хлорирования расплава. Для кислородного электрода взято значение условного потенциала, отвечающее значению pO=3 (концентрация кислородсодержащих примесей в расплаве равна 10⁻³ моль·кг⁻¹, что соответствует расплаву коммерческих солей без дополнительной обработки) и давлению кислорода, соответствующему его парциальному давлению в воздухе.

Эти значения позволяют оценить возможность протекания реакций, способствующих удалению кислородсодержащих примесей в ходе обработки расплавов на основе ГЦМ и галогенидов РЗЭ с помощью галогенов. Как известно, зависимость потенциала газового кислородного электрода от парциального давления O₂ и концентрации оксид-ионов в расплаве при протекании процесса O₂ ↑ + 4ē = 2 O²⁻ может быть описана следующим уравнением:

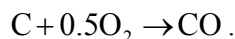
$$\varphi_{O_2/O^{2-}} = \varphi^0_{O_2/O^{2-}} + (RT/(2F)) \ln(p_{O_2}^{1/2} / a_{O^{2-}}).$$

Тогда зависимость ЭДС для реакций окисления оксид-ионов хлором от общей основности расплава и парциального давления кислорода в газовой смеси над расплавом может быть представлена таким образом:

$$E = (\varphi^0_{Cl_2/Cl^-} - \varphi^0_{O_2/O^{2-}}) - 0.096 \cdot \Omega - 0.048 \lg p_{O_2} = 0.8 - 0.096 \cdot \Omega - 0.048 \lg p_{O_2}. \quad (5)$$

При условии, что в процессе очистки давление кислорода равно 10^{-3} атм (что близко к остаточному давлению в реальных условиях очистки), а давление галогена – 1 атм, предел очистки может быть рассчитан по уравнению (5) из условия $E = 0$ ($\Delta G = -zFE = 0$) как $\Omega_{lim}=9.5$, т.е., обработка хлором позволяет снизить остаточную концентрацию кислородсодержащих примесей примерно в 30 раз по сравнению с обработкой расплава сухим хлороводородом.

Процесс карбохлорирования (2) представляет собой алгебраическую сумму реакции (4) и процесса:



при 1000 К ($\lg K = 10.45$), что соответствует прибавлению к значению ЭДС из уравнения (5) примерно 1.03 В:

$$E_{C+Cl_2-O^{2-}} = 1.83 - 0.096 \cdot \Omega - 0.048 \lg p_{O_2}.$$

При $E_{C+Cl_2-O^{2-}}=0$ значение Ω_{lim} может быть оценено, как 19.3, т.е., добавление углерода делает процесс очистки окислительно-восстановительного типа чрезвычайно выгодным термодинамически. Однако, как показали исследования кинетики этого процесса [8], процесс карбохлорирования кислотных расплавов является довольно медленным и для снижения концентрации примесей в 100 раз требуется значительное время (16 часов). Хлороводород реагирует с примесями гораздо быстрее [9].

Таким образом, на основе приведенных выше оценок можно сделать вывод о том, что предел очистки хлоридных расплавов от кислородсодержащих примесей кислотно-основным методом Ω_{lim} приблизительно равен 8, прямое хлорирование дает возможность достичь значения $\Omega_{lim}=9.5$, а процесс карбогалогенирования – $\Omega_{lim}=19.3$.

Литература

1. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах.-Харьков: Институт монокристаллов, 2004.-279 с.
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P. On the effect of ionic melt compositions on their acid-base properties//Phys.Chem.Liq.-2001.-V.39.-P.367-381.
3. Combes R., Levelut M.N., Tremillon B. Oxoacidity and its influence in the electrochemical properties in molten mixtures of $CeCl_3$ and equimolar NaCl-KCl at 1000 K//Electrochim.Acta.-1978.-V.23, No 12.-P.1291-1295.
4. Чергинец В. Л. О работе некоторых кислородных электродов в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 К//Расплавы.-1991.-№1.-С.62-65.
5. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Potentiometric studies of acidic properties of some cations in molten eutectic $CaCl_2$ -KCl mixture at 700 °C//Electrochem.Comm.-2000.-V.2, No 2.-P.97-99.
6. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Studies of some acid-base equilibria in the molten eutectic mixture KCl-LiCl at 700°C//Electrochim.Acta.-1999.-V.45, No 3.-P. 469-476.
7. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов.-М.:Металлургия, 1978.-248 с.
8. Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Пономаренко Т.В. Особенности поведения расплавов системы CsCl-LiCl-YCl₃ в реактивной газовой среде//Вісник ХНУ.Сер.Хім.-2011.-Вип.20(43).-114-120.
9. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado E., Martinez A.M., Arocas P.D. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar $CaCl_2$ -NaCl melt at 550 °C// J.Electroanal.Chem.-2003.-V.545.-P.141-157.

References

1. Cherginets V.L. Chemistry of oxocompounds in ionic melts.-Kharkov: Institute for Single Crystals, 2004.-279p. [In Russian].
2. Cherginets V.L., Rebrova T.P. On the effect of ionic melt compositions on their acid-base properties//Phys.Chem.Liq.-2001.-V.39.-P. 367–381.
3. Combes R., Levelut M.N., Tremillon B. Oxoacidity and its influence in the electrochemical properties in molten mixtures of $CeCl_3$ and equimolar NaCl-KCl at 1000 K// Electrochim.Acta.-1978.-V.23, No 12.-P.1291-1295.

4. Cherginets V.L.//Rasplavy (Melts).-1991.-No 1.-P.62-65. [In Russian].
5. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Potentiometric studies of acidic properties of some cations in molten eutectic CaCl₂-KCl mixture at 700 °C//Electrochem.Commun.-2000.-V.2, No 2.-P.97-99.
6. Cherginets V.L., Rebrova T.P. Studies of some acid-base equilibria in the molten eutectic mixture KCl-LiCl at 700°C//Electrochim.Acta.-1999.-V.45, No 3.-P.469-476.
7. Delimarsky Yu.K. Electrochemistry of ionic Melts. – Moscow:Metallurgiya, 1978. - 248 p. [In Russian].
8. Cherginets V.L., Rebrova T.P., Ponomarenko T.V.// Visn. Hark. Nac. univ., 2011, Ser.Him., issue 20(43), P.114-120.[ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2011/12.pdf>] [in Russian].
9. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado E., Martinez A.M., Arocas P.D. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar CaCl₂-NaCl melt at 550 °C// J.Electroanal.Chem.-2003.-V.545.-P.141-157.

Поступила в редакцию 26 июля 2012 г.

В. Л. Чергинець, Т. П. Реброва, Т. В. Пономаренко. Особливості очищення хлоридних розплавів різними хлоруючими агентами.

Виходячи з експериментальних даних по оксокислотності (Ω), константам гідролізу і окиснювально-відновних потенціалах Cl₂ і O₂ у хлоридних розплавах проведено оцінку ефективності очистки хлоридних розплавів від оксигенвмісних домішок різними хлоруючими агентами при 1000 К. Показано, що кислотно-основний метод (дія HCl) дозволяє досягти значень Ω_{lim} =8. Для окиснювально-відновного методу (пряме хлорування) Ω_{lim} =9.5. Найбільш ефективним є процес карбохлорування (Ω_{lim} =19.3).

Ключові слова: хлоридні розплави, хлороводень, хлор, карбохлорування, загальна основність.

V. L. Cherginets, T. P. Rebrova, T. V. Ponomarenko. Features of chloride melt purification using different chlorinating agents.

The estimation of the effectiveness of different chlorinating agents for the purification of molten chlorides is performed using the experimental data on oxoacidity (Ω), hydrolysis constants and Red-Ox potentials of Cl₂ and O₂ in chloride melts. The acid-base methods (action of HCl) allow to achieve values of Ω_{lim} near 8. A Red-Ox method (direct chlorination) is more effective, Ω_{lim} approaches 9.5 and the carbochlorination allows to purify chloride melts to Ω_{lim} =19.3.

Key words: chloride melts, HCl, chlorine, carbochlorination, common basicity.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 548.736+546.657+54.057

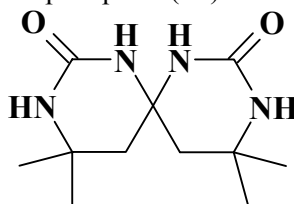
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА НЕОДИМА(III) С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ (СПИРОКАРБОНОМ – SK)

Е. Е. Нетреба*

Впервые синтезирован биядерный комплекс $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)_2]$ (I) и определена его структура. Кристаллы моноклинные: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 6.52298(19)$, $b = 15.6582(4)$, $c = 21.7907(6)$ Å, $\beta = 94.800(3)^\circ$, $V = 2217.85(10)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.87$ г/см³, $Z = 2$. Ион неодима координирован двумя атомами кислорода двух молекул лиганда, связанных операцией симметрии $[-x, -y+1, -z+1]$, двумя бидентатными нитрат-анионами и тремя молекулами воды. Один из нитрат-анионов, не образует координационной связи с металлом. Координационное число неодима равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму, в основаниях которой лежат атомы O(1), O(2), O(7) и O(4), O(5), O(9). Угол между основаниями призмы составляет 21.4° , а между средними плоскостями боковых граней $53-72^\circ$. Координация нитрат-анионов на атом неодима приводит к уменьшению валентных углов O(7)N(5)O(6) и O(9)N(6)O(10) до значений $117.7(3)^\circ$ и $115.7(3)^\circ$.

Ключевые слова: неодим(III), спирокарбон, биядерный комплекс, структура, рентгеноструктурный анализ.

Координационные соединения с лигандами класса циклических спиробисмочевин относятся к малоизученным веществам. Один из таких лигандов - 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион или спирокарбон (Sk):



Данный лиганд - как предшественник мочевины обладает рядом ценных биологических свойств: низкий уровень токсичности, $\text{LD}_{50} = 3000$ мг/кг массы белых мышей [1], мембранотропность [2], способность проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4 мыши и человека соответственно [3]. Также он способствует повышению количества белка и снижению крахмалистости в зерне овса [4]. В [5] доказана эффективность применения спирокарбона как стимулятора каллюсообразования у Форзиции европейской и корнеобразования у Чубушника вечнозеленого. В работе [6] показана эффективность применения спирокарбона как стимулятора роста и развития в овцеводстве. Поэтому получение и изучения координационных соединений данного лиганда, как жесткого основания Льюиса, пояснит более полно химизм взаимодействия Sk с ионами металлов, и позволит выяснить дентатность лиганда в неводных средах.

Цель настоящей работы – получение координационного соединения нитрата неодима(III), как жесткой кислоты Льюиса, с молекулами спирокарбона и воды - $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)_2]$ (I) и определение его структуры.

Экспериментальная часть

Синтез. Для получения I использовали гексагидрат нитрата неодима(III) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»), Sk, полученный по методике [7] и ацетон («осч.»). Для этого нитрат неодима растворяли в небольшом объеме ацетона, затем вносили небольшими порциями спирокарбон и 5-10

* Таврический национальный университет им. В. И. Вернадского, г. Симферополь, Украина. E-mail: evgtnu@gmail.com

минут перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали, и выдерживали несколько часов до испарения 1/3 растворителя и формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы бледно-фиолетового цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~ 86%.

Элементный анализ проведен на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия).

Найдено, %: С 21.15; Н 4.20; N 15.70.
Для $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]_2(\text{NO}_3)_2$
вычислено, % С 20.88; Н 4.78; N 15.68.

ИК спектры лиганда и синтезированного **I** записывали в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (PerkinElmer) в области 400-4000 cm^{-1} .

РСА. Экспериментальный материал для кристаллов **I** получен на автоматическом четырехкрупном дифрактометре «Xcalibur 3». Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [8]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экр}}$ несущего атома ($n=1.5$ для воды и метильных групп, $n=1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 .

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1. Координаты атомов и другие параметры структуры **I** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 876569).

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры **I**

Параметры	Значения	Параметры	Значения
Эмпирическая формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{N}_{14}\text{O}_{28}\text{Nd}_2$	$F(000)$	1252
M	1249.26	Размер кристалла, мм	0.6x0.16x0.1
Температура съемки, К	293(2)	Область углов θ , град	3.10-31.64
Излучение (λ , Å)	MoK α (0.71073)	$2\theta_{\text{max}}$, град.	63.28
Сингония	Моноклинная	Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9$
Пр. гр.	$P2_1/n$		$-22 \leq k \leq 22$
Параметры ячейки:			$-31 \leq l \leq 31$
a , Å	6.52298(19)	Число измеренных рефлексов	44995
b , Å	15.6582(4)	Число независимых рефлексов	7187
c , Å	21.7907(6)	Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	6099
β , град	94.800(3)	Число уточняемых переменных	302
V , Å ³	2217.85(10)	R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0374$, $wR_2 = 0.0864$
Z	2	R-фактор по всем отражениям	$R_1 = 0.0474$, $wR_2 = 0.0913$
ρ (выч.), г/см ³	1.871	GOOF по F^2	1.009
μ (MoK α), мм ⁻¹	2.423	$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, eÅ ⁻³	1.673 и -0.774

Результаты и их обсуждение

В ИК-спектрах соединения **I** и молекул Sk наблюдаются следующие полосы (рис. 1 и 2, табл. 2).

По [11] свободный нитрат-анион как плоский ион, относящийся к точечной группе D_{3h} , имеет четыре различных основные колебательные частоты: частоту симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{NO}) \approx 1050-1060 \text{ cm}^{-1}$, частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний $\nu_e(\text{NO}) \approx 1350-1400 \text{ cm}^{-1}$ и две частоты деформационных колебаний $\delta(\text{NO}_3^-) \approx 810-840$ и $\sim 710-730 \text{ cm}^{-1}$. В ИК-спектре обычно активны только три частоты: $\nu_e(\text{NO})$ и две $\delta(\text{NO}_3^-)$ [13]. При координации нитрат-иона его симметрия может снижаться до C_s и C_{2v} , в результате в ИК-

спектре появляется 6 интенсивных линий [14]: полносимметричное колебание в областях 970-

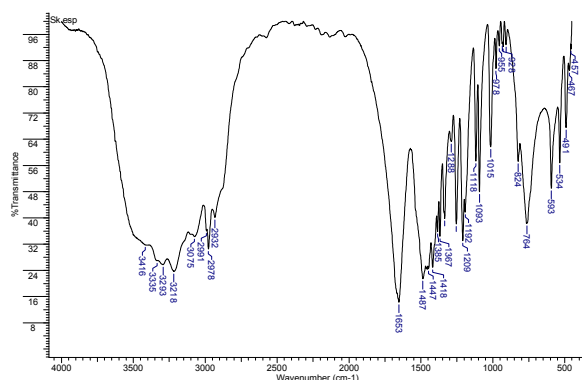


Рис. 1. ИК-спектр лиганда Sk (в таблетке KBr).

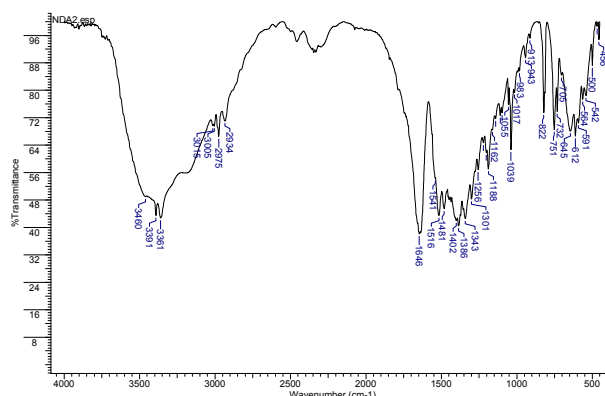


Рис. 2. ИК-спектр координационного соединения I (в таблетке KBr).

Таблица 2. Результаты анализа ИК-спектров лиганда Sk и полученного соединения I

Отнесение поглощения, cm^{-1}	Sk	Отнесение поглощения, cm^{-1}	I
$\nu_s(\text{HOH})$	3416	$\nu_s(\text{HOH})$	3460
$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3335, 3293,	$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3361, 3391
	3218	$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3005, 3015
$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3075	$\nu_s(\text{Me})$	2975
$\nu_{as}(\text{Me})$	2991	$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2934
$\nu_s(\text{Me})$	2978	$\nu(\text{C=O, амид I})$	1646
$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2932	$\delta(\text{HOH})$	1541 [9]
$\nu(\text{C=O, амид I})$	1653	$\nu_3(\text{E}^-, \text{NO}_3^-)$	1516 [10, 11, 13]
$\delta(\text{NH})$	1487	$\delta(\text{NH})$	1481
$\delta_s(-\text{CH}_2-)$	1447	$\nu_{as}(\text{N=O})$	1386 [10, 11, 13]
$\nu(\text{C-N})$	1418	$\delta_s(\text{CMe}_2)$	1343
	1385, 1367,	$\delta(-\text{CH}_2-)$	1301
	1335	$\omega(-\text{CH}_2-)+\tau(-\text{CH}_2-)+\nu_3(\text{E}^-, \text{NO}_3^-)$	1256 [10, 11, 13]
$\nu(\text{CO})+\nu(\text{NH})+\delta(\text{NH})$ (амид-III)	1288		1188, 1203,
$\omega(-\text{CH}_2-)+\tau(-\text{CH}_2-)$	1254	$\delta(\text{C}_{\text{sp}^3\text{O}}+\text{C}_{\text{четврт.}})$	1222
$\delta(\text{C}_{\text{sp}^3\text{O}}+\text{C}_{\text{четврт.}})$	1209, 1192	$\delta_s(\text{CCH})$	1141, 1162 [12]
$\delta(\text{NH})$	1118	$\delta(\text{NH})$	1110
$\delta(\text{колец})$	1093	$\delta(\text{колец})$	1098
$\delta(\text{NH})$	1015	$\nu_s(\text{NO})$	1055
$\gamma(\text{колец}) +$	978,	$\nu_1(\text{A}_1^-, \text{NO}_3^-)$	1039 [10, 11, 13]
внеплоскостные колебания $\delta(-\text{CH}-)$ колец + $\rho(\text{CH}_2)$	955, 928,	$\delta(\text{NH}) +$	1017
	908	$\gamma(\text{колец}) +$	913, 943, 983
$\rho(\text{Me})$	824	внеплоскостные колебания $\delta(-\text{CH}-)$ колец + $\rho(\text{CH}_2)$	
$\omega(\text{NH})$	764	$\rho(\text{CH}_3)+\delta(\text{NO}_3^-)$	822
$\delta(\text{амид III})$	593	$\omega(\text{NH})+\omega(\text{Nd}\leftarrow\text{OH}_2)$	732, 751 [10]
$\pi(\text{C=O, выход из плоскости цикла})$	534	$\delta(\text{NO}_3^-)$	705 [10, 11, 13]
$\delta(\text{C-N-C})$	491	$\rho(\text{Nd}\leftarrow\text{OH}_2)$	645 [10, 11]
$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	467, 457	$\delta(\text{амид III})$	591, 612
		$\nu_{s+as}(\text{Nd}\leftarrow\text{O=C})$	542, 564 [13]
		$\delta(\text{C-N-C})$	500
		$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	456, 468

1040 см^{-1} ; валентное антисимметричное колебание расщепляющееся на две интенсивные линии в области 1550-1410 см^{-1} и 1290-1250 см^{-1} ; неплоское колебание в области 830-800 см^{-1} ; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос при 780-700 см^{-1} и около 680 см^{-1} . По данным ИК-спектра I видно, что часть нитрат-ионов координирована во внутренней сфере и часть ионов находится за сферой координации.

Также при сравнении валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}$, амид I) происходит смещение на 7 см^{-1} в дальнюю область из-за координирования, и смещение в ближнюю область $\nu_s(\text{N}-\text{H})$, $\nu_{as}(\text{N}-\text{H})$, что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевиного остатка [9]. На спектре есть полосы поглощения $\nu_s(\text{HOH})$ и $\delta(\text{HOH})$, содержащейся координированной воды, и набор полос связанного лиганда.

Соединение I представляет собой биядерный комплекс состава $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]_2(\text{NO}_3)_2$. В кристалле комплексы находятся в частном положении на центре инверсии. Ион неодима координирован двумя атомами кислорода двух молекул спирокарбона, связанных операцией симметрии $[-x, -y+1, -z+1]$, двумя бидентатными нитрат-анионами и тремя молекулами воды. Один из нитрат-анионов не образует координационной связи с металлом. Расстояние Nd...Nd в комплексе составляет 9.19 Å (рис. 3, табл. 3, 4). Координационное число неодима равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму в основаниях которой лежат атомы O(1), O(2), O(7) и O(4), O(5), O(9). Угол между основаниями призмы составляет 21.4°, а между средними плоскостями боковых граней 53-72°. Координация на атоме неодима приводит к уменьшению валентных углов O(7)N(5)O(6) и O(9)N(6)O(10) до 115.7(3)° и 117.7(3)° в координированных нитрат-анионах.

Два шестичленных цикла органического лиганда имеют отличающуюся конформацию. Цикл содержащий атом N(1) находится в конформации полукресло с планарным фрагментом N-C(=O)-N-C(Me)₂, атомы C(2) и C(3) отклоняются от этой плоскости на -0.221(6) Å и 0.361(6) Å. Цикл содержащий атом N(3) находится в конформации софа с отклонением атома C(8) средней плоскости от остальных атомов цикла на -0.589(5) Å. Угол между средними плоскостями циклов составляет 86.61(9)°. В такой конформации цикла наблюдаются укороченные внутримолекулярные контакты Н...Н с участием атомов водорода аксиальных метильных групп Н(4)...Н(5e) 2.19 и Н(13c)...Н(10a) 2.07 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.32 Å [15]). В молекуле обнаружено укорочение связей N(1)-C(1) и N(3)-C(7) до 1.320(4) и 1.321(4) Å, соответственно, по сравнению со средним значением 1.35 Å [16], что свидетельствует о сильном сопряжении соответствующих карбонильных групп с этими атомами азота.

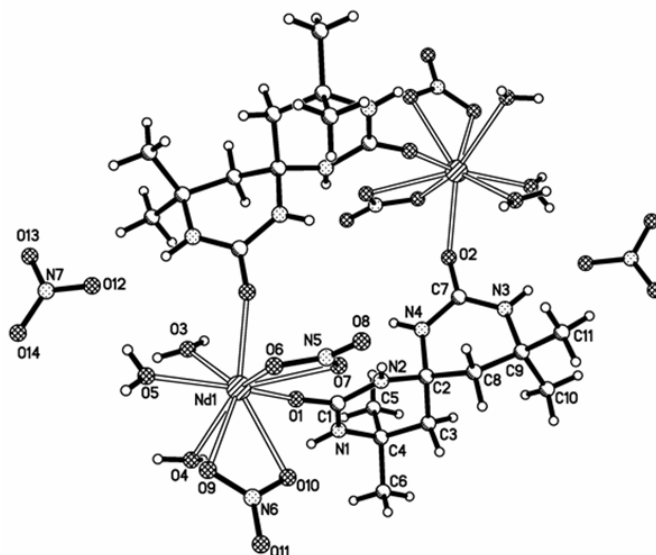


Рис. 3. Строение соединения I по данным рентгеноструктурного исследования.

Внутри комплекса образована межмолекулярная водородная связь (BC) N(2)-H(2)...O(7) (Н...О 2.33 Å, N-Н...О 145°).

Между собой комплексы и некоординированные нитрат анионы связаны в слои параллельные плоскости (1 1 0) за счет множественных межмолекулярных ВС N(1)-H(1)...O(11)ⁱ [i: -1+x, y, z] (H...O 2.33 Å, N-H...O 163°); N(3)-H(3)...O(12)ⁱⁱ [ii: -x, 1-y, 1-z] (H...O 2.13 Å, N-H...O 163°); N(4)-H(4)...O(8)ⁱ (H...O 2.41 Å, N-H...O 138°); O(3)-H(3a)...O(6)ⁱ (H...O 1.92 Å, O-H...O 169°); O(3)-H(3b)...O(14)ⁱⁱⁱ [iii: -x, 2-y, 1-z] (H...O 1.86 Å, O-H...O 167°); O(4)-H(4a)...O(13)ⁱⁱⁱ (H...O 2.03 Å, O-H...O 162°); O(4)-H(4b)...O(11)ⁱ (H...O 2.11 Å, O-H...O 177°); O(5)-H(5a)...O(12) (H...O 1.88 Å, O-H...O 171°); O(5)-H(5b)...O(14)^{iv} [iv: 1-x, 2-y, 1-z] (H...O 2.07 Å, O-H...O 157°), (рис. 4).

Таблица 3. Длины связей (Å) в структуре I

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Nd(1)-O(1)	2.334(2)	O(7)-N(5)	1.253(4)	N(3)-C(7)	1.321(4)
Nd(1)-O(2) ⁱ	2.374(2)	O(8)-N(5)	1.219(4)	N(3)-C(9)	1.462(4)
Nd(1)-O(3)	2.437(2)	O(9)-N(6)	1.252(4)	N(4)-C(7)	1.345(4)
Nd(1)-O(5)	2.443(2)	O(10)-N(6)	1.252(4)	N(4)-C(2)	1.471(4)
Nd(1)-O(6)	2.530(2)	O(11)-N(6)	1.238(4)	C(2)-C(3)	1.530(4)
Nd(1)-O(4)	2.545(2)	O(12)-N(7)	1.248(4)	C(2)-C(8)	1.536(5)
Nd(1)-O(10)	2.565(2)	O(13)-N(7)	1.226(4)	C(3)-C(4)	1.524(5)
Nd(1)-O(9)	2.627(3)	O(14)-N(7)	1.256(4)	C(4)-C(6)	1.525(5)
Nd(1)-O(7)	2.637(3)	N(1)-C(1)	1.320(4)	C(4)-C(5)	1.527(5)
O(1)-C(1)	1.261(4)	N(1)-C(4)	1.471(4)	C(8)-C(9)	1.528(5)
O(2)-C(7)	1.263(4)	N(2)-C(1)	1.350(4)	C(9)-C(10)	1.524(5)
O(6)-N(5)	1.276(4)	N(2)-C(2)	1.456(4)	C(9)-C(11)	1.526(5)

Операция симметрии: i: [-x, -y+1, -z+1].

Таблица 4. Валентные углы (град.) в структуре I

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)-Nd(1)-O(2) ⁱ	97.71(10)	O(1)-Nd(1)-O(9)	123.86(9)	C(1)-N(1)-C(4)	127.3(3)	C(3)-C(2)-C(8)	111.7(3)
O(1)-Nd(1)-O(3)	80.29(9)	O(2) ⁱ -Nd(1)-O(9)	134.51(9)	C(1)-N(2)-C(2)	123.7(3)	C(4)-C(3)-C(2)	116.6(3)
O(2) ⁱ -Nd(1)-O(3)	72.52(8)	O(3)-Nd(1)-O(9)	127.36(9)	C(7)-N(3)-C(9)	127.0(3)	N(1)-C(4)-C(3)	108.0(3)
O(1)-Nd(1)-O(5)	153.32(9)	O(5)-Nd(1)-O(9)	65.75(8)	C(7)-N(4)-C(2)	125.1(3)	N(1)-C(4)-C(6)	108.1(3)
O(2) ⁱ -Nd(1)-O(5)	85.78(9)	O(6)-Nd(1)-O(9)	70.28(8)	O(8)-N(5)-O(7)	123.0(3)	C(3)-C(4)-C(6)	108.9(3)
O(3)-Nd(1)-O(5)	75.56(8)	O(4)-Nd(1)-O(9)	70.69(8)	O(8)-N(5)-O(6)	121.3(3)	N(1)-C(4)-C(5)	109.9(3)
O(1)-Nd(1)-O(6)	121.79(8)	O(10)-Nd(1)-O(9)	48.76(8)	O(7)-N(5)-O(6)	115.7(3)	C(3)-C(4)-C(5)	112.6(3)
O(2) ⁱ -Nd(1)-O(6)	72.44(8)	O(1)-Nd(1)-O(7)	73.15(8)	O(11)-N(6)-O(9)	121.4(3)	C(6)-C(4)-C(5)	109.3(3)
O(3)-Nd(1)-O(6)	140.65(9)	O(2) ⁱ -Nd(1)-O(7)	72.17(9)	O(11)-N(6)-O(10)	120.9(3)	O(2)-C(7)-N(3)	122.2(3)
O(5)-Nd(1)-O(6)	84.56(9)	O(3)-Nd(1)-O(7)	131.83(8)	O(9)-N(6)-O(10)	117.7(3)	O(2)-C(7)-N(4)	118.9(3)
O(1)-Nd(1)-O(4)	79.06(9)	O(5)-Nd(1)-O(7)	132.32(9)	O(13)-N(7)-O(12)	120.4(3)	N(3)-C(7)-N(4)	118.9(3)
O(2) ⁱ -Nd(1)-O(4)	142.24(8)	O(6)-Nd(1)-O(7)	48.91(8)	O(13)-N(7)-O(14)	120.8(3)	C(9)-C(8)-C(2)	115.8(3)
O(3)-Nd(1)-O(4)	69.84(8)	O(4)-Nd(1)-O(7)	138.99(8)	O(12)-N(7)-O(14)	118.8(3)	N(3)-C(9)-C(10)	107.9(3)
O(5)-Nd(1)-O(4)	82.11(9)	O(10)-Nd(1)-O(7)	69.64(9)	O(1)-C(1)-N(1)	120.2(3)	N(3)-C(9)-C(11)	108.3(3)
O(6)-Nd(1)-O(4)	140.87(8)	O(9)-Nd(1)-O(7)	100.79(9)	O(1)-C(1)-N(2)	120.2(3)	C(10)-C(9)-C(11)	108.9(3)
O(1)-Nd(1)-O(10)	78.96(9)	C(1)-O(1)-Nd(1)	157.5(2)	N(1)-C(1)-N(2)	119.6(3)	N(3)-C(9)-C(8)	107.2(3)
O(2) ⁱ -Nd(1)-O(10)	140.94(9)	C(7)-O(2)-Nd(1) ⁱ	145.7(2)	N(2)-C(2)-N(4)	107.6(2)	C(10)-C(9)-C(8)	115.6(3)
O(3)-Nd(1)-O(10)	142.66(9)	N(5)-O(6)-Nd(1)	99.94(19)	N(2)-C(2)-C(3)	107.7(2)	C(11)-C(9)-C(8)	108.7(3)
O(5)-Nd(1)-O(10)	114.49(8)	N(5)-O(7)-Nd(1)	95.35(19)	N(4)-C(2)-C(3)	114.3(3)		
O(6)-Nd(1)-O(10)	76.55(9)	N(6)-O(9)-Nd(1)	95.19(19)	N(2)-C(2)-C(8)	108.1(3)		
O(4)-Nd(1)-O(10)	75.95(8)	N(6)-O(10)-Nd(1)	98.21(18)	N(4)-C(2)-C(8)	107.3(2)		

Операция симметрии: i: [-x, -y+1, -z+1].

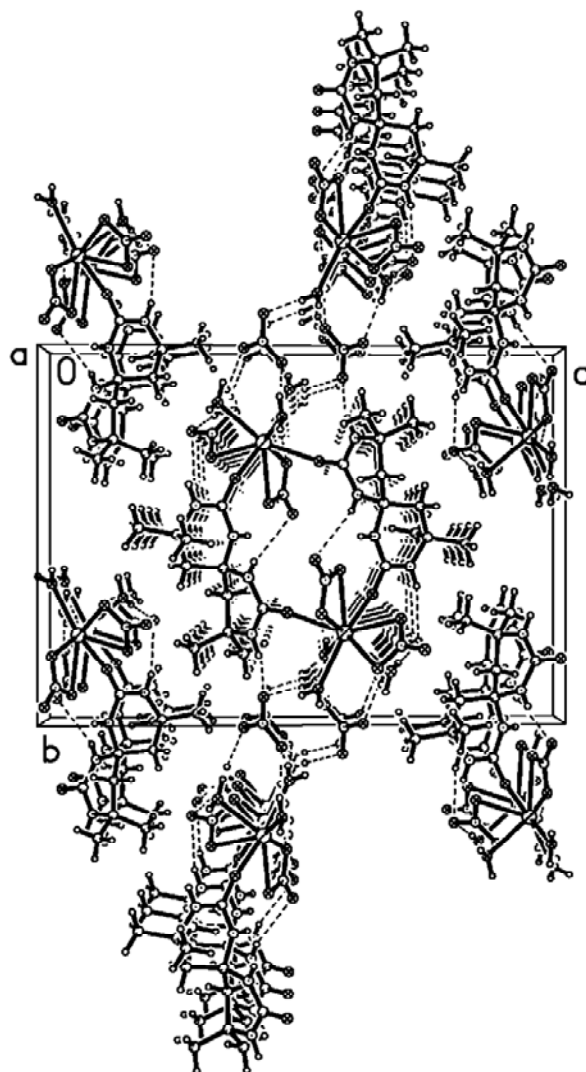


Рис. 4. Общий вид структуры вдоль направления [110].

Таким образом впервые синтезирован биядерный комплекс нитрата неодима(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk). Методом прямого рентгеноструктурного анализа определена его структура. По данным ИК-спектроскопии определено, что координирование происходит через C=O мочевиновых фрагментов спирокарбона и сам лиганд склонен к образованию биядерных комплексов.

Литература

1. Трибрат Т.П., Ерьско В.А. // Всеукр. науч.-практ. конф.(Украина, Херсон), - 1994.- С. 101.
2. Старикович Л.С., Старикович М.А., Речицкий А.Н. и др. // Журн. Біологічні Студії / *Studia Biologica*. - 2009. - Т. 3, № 2. - С. 93.
3. Старикович Л.С., Дудок Е.П., Сибирная Н.А. и др. // Науч. журн.: Медична хімія. - 2009. - Т. 11, № 1. - С. 57.
4. Мусатов А.Г., Семьяшкина А.А., Дашевский Р.Ф. // Журн.: Хранение и переработка зерна. - 2003. - С. 16.
5. Гуревич А.С., Титов В.А., Бабаева Э.В. и др. // «Интродукция, акклиматизация и культивация растений»: Сб. науч. труд., - 1998. - С. 30.
6. Козичар М.В. Автореф. дис. ... канд. био. наук. Херсон: ХНТУ, 1999. - 16 с.
7. Нетреба Е.Е., Федоренко А.М., Павлов А.А. // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). - 2011. № 1(25). - С. 107.

8. Sheldrick, G. // Acta Cryst., Sect. A. - 2008. - Vol. 64. - P. 112.
9. Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: МГУ, 1977. - 20, 40 с.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1966. - 217, 224 с.
11. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. -М.: Высшая школа, 2003. - 557 с.
12. Wang L., Roitberg A., Meuse C., Gaigalas A.K. Spectrochim. Acta. - 2001. Part A. Vol. 57. №. 9. - P. 1781-1791.
13. Накамото К., ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Мир. М., 1991. - 254, 284 с.
14. Баличева Т. Г., Лобанева О. А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. -Л.: Ленингр. ун-т, 1983. - 70 с.
15. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии, 1989. - Т. 58, №5. - С. 713-716.
16. Burgi H.-B., Dunitz J.D. Structure correlation. Vol. 2. VCH. Weinheim. - 1994. - P. 741-784.

References

1. Tribat T.P., Eres'ko V.A. // Vseukr. nauch.-prakt. konf.(Ukraina, Herson), - 1994. - S. 101. [in Russian]
2. Starikovich L.S., Starikovich M.A., Rechickiy A.N. i dr. // Journ. Bi'ologi'chni' Studi'i` / Studia Biologica. -2009. - Т. 3, № 2. - S. 93. [in Ukrainian]
3. Starikovich L.S., Dudok E.P., Sibirnaya N.A. i dr. // Nauch. журн.: Medichna himiya. -2009. - Т. 11, № 1. - S. 57. [in Ukrainian]
4. Musatov A.G., Semyashkina A.A., Dashevskiy R.F. // Journ. : Hranenie i pererabotka zerna. - 2003. - S. 16. [in Russian/Ukrainian]
5. Gurevich A.S., Titov V.A., Babaeva E`V. i dr. // «Introdukciya, akklimatizaciya i kul'tivaciya rasteniy»: Sb. nauch. trud.,-1998. - S. 30. [in Russian]
6. Kozichar M.V. Avtoref. dis. ... kand. bio. nauk. Herson: HNTU, 1999. - 16 s. [in Ukrainian]
7. Netreba E.E., Fedorenko A.M., Pavlov A.A. // Nauk. vi'snik Ujgorod. un-tu (Ser. Hi'mi'ya). - 2011. № 1(25). - S. 107. [in Russian]
8. Sheldrick, G. // Acta Cryst., Sect. A. - 2008. - Vol. 64. - P. 112.
9. Grigor'ev A. I. Vvedenie v kolebatel'nyyu spektroskopiyu neorganicheskikh soedineniy. -М.: МГУ, 1977. - 20, 40 s. [in Russian]
10. Nakamoto K. Infrakrasny'e spektry' neorganicheskikh i koordinacionny'h soedineniy. -М.: Мир, 1966. - 217, 224 s. [in Russian]
11. Haritonov YU. YA. Analiticheskaya himiya. Analitika. Кн. 1. -М.: Vy'sshaya shkola, 2003. - 557 s. [in Russian]
12. Wang L., Roitberg A., Meuse C., Gaigalas A.K. Spectrochim. Acta. - 2001. Part A. Vol. 57. №. 9. - P. 1781-1791.
13. Nakamoto K., ИК спектры' i спектры' КР неорганических i координационны'h соединений. Мир. М., 1991. с. 254, 284-285. [in Russian]
14. Balicheva T. G., Lobaneva O. A. E'lektronny'e i kolebatel'ny'e spektry' neorganicheskikh i koordinacionny'h soedineniy. -L.: Leningr. un-t, 1983. s. 70 [in Russian]
15. Zefirov YU.V., Zorkiy P.M. // Uspehi himii, 1989. - Т. 58, №5. - С. 713-716. [in Russian]
16. Burgi H.-B., Dunitz J.D. Structure correlation. Vol. 2. VCH. Weinheim. - 1994. - P. 741-784.

Поступила в редакцию 28 июля 2012 г.

Е. Е. Нетреба. Синтез та дослідження молекулярної та кристалічної структури координаційної сполуки нітрату неодиму(III) з 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспіро[5.5]ундекан-2,8-діоном.

Уперше синтезований біядерний комплекс $[Nd(NO_3)_2(H_2O)_3(C_{11}H_{20}N_4O_2)]_2(NO_3)_2$ та визначена його структура. Кристали моноклінні: пр. гр. $P2_1/n$, $a = 6.52298(19) \text{ \AA}$, $b = 15.6582(4) \text{ \AA}$, $c = 21.7907(6) \text{ \AA}$, $\beta = 94.800(3)$, $V = 2217.85(10) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{роз}} = 1.87 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$. Іон неодиму координовано двома атомами кисню двох молекул лігандів зв'язаних операцією симетрії $[-x, -y+1, -z+1]$, двома бідентантними нітрат-аніонами й трьома моле-

кулами води. Один з нітрат-аніонів, не утворює координаційного зв'язку з металом. Координаційне число неодиму дорівнює 9, координаційний поліедр являє собою значно перекошену трьохшпорову тригональну призму, у підставах якої лежать атоми O1, O2, O7 і O4, O5, O9. Кут між підставами призми становить 21.4°, а між середніми площинами бічних граней 53-72°. Координація на атом металу приводить до зменшення валентних кутів O7-N5-O6 115.7(3)° і O9-N6-O10 117.7(3)° у координуваних нітрат-аніонах.

Ключові слова: неодим(III), спірокарбон, біядерний комплекс, структура, рентгеноструктурний аналіз.

E. E. Neteba. Synthesis and investigation of molecular and crystal structure of coordination polymer of neodymium nitrate(III) with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecan-2,8-dione (spirocarbon – SK).

Binuclear complex $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]_2(\text{NO}_3)_2$ has been synthesized for the first time and its structure has been determined. Crystals are monoclinic: sp. gr. $P2_1/n$, $a = 6.52298(19) \text{ \AA}$, $b = 15.6582(4) \text{ \AA}$, $c = 21.7907(6) \text{ \AA}$, $\beta = 94.800(3)$, $V = 2217.85(10) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{calc}} = 1.87 \text{ g/cm}^3$, $Z = 2$. The neodymium ion is coordinated with two oxygen atoms of two ligand molecules connected by symmetry operation $[-x, -y+1, -z+1]$, with two bidentate nitrate-anion and three water molecules. One of nitrate-anions do not form coordination bond with metal. The coordination number of neodymium is 9, the coordination polyhedron is highly twisted tree-cap trigonal prism, oxygen atoms O1, O2, O7 and O4, O5, O9 are placed in the base. Angles between the prism bases are 21.4°, angles between adjacent lateral faces are 53-72°. The coordination with the metal atom decreases bond angles O7-N5-O6 [115.7(3)°] and O9-N6-O10 [117.7(3)°] in coordinated nitrate-ions.

Key words: neodymium(III), spirocarbon, binuclear complex, structure, X-Ray diffraction.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

УДК 54 – 165

ТЕРМОДИНАМИКА ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В СИСТЕМЕ Ni-Mn-Fe-O

М. А. Зиновик, Е. В. Зиновик

Проведен термодинамический анализ реакций, протекающих при образовании шпинельных оксидов, содержащих металлы с переменной валентностью. Показано, что при температуре синтеза направление реакции образования шпинели определяется направлением протекающей при этом реакции оксидных (ионных) превращений; энергия смешения не изменяет установленное таким путем направление процесса. Полученные результаты составляют основу физико-химического обоснования термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей.

Ключевые слова: термодинамический анализ, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, реакция образования шпинели, реакция оксидных (ионных) превращений, смешение оксидов, прогнозирование свойств шпинелей, химическое соединение, твердые растворы.

Введение

Уникальная способность шпинелей – формировать свою структуру при различной природе металлов и неметаллов и их валентной комбинации – обеспечивает практически неограниченный изоморфизм [1] и их многообразие по химическому составу и свойствам. Если при этом учесть возможность синтеза гомогенных материалов, содержащих от двух химических элементов до нескольких десятков [2], то становится очевидной способность шпинелей удовлетворить запросы многих областей техники.

Особо важное значение для материаловедения имеют шпинели, содержащие металлы с переменной валентностью. Их синтез сопровождается изменением степени окисления металлов и гетеровалентным изоморфным замещением катионов. Это придает шпинелям свойство саморегуляции в отношении фазовой однородности и стехиометрии состава, благодаря которому возможно синтезировать однофазные материалы с требуемой нестехиометрией и в условиях неконтролируемых отклонений от заданного состава, неизбежных в производстве [3, 4]. Высокая гомогенность таких шпинелей позволяет использовать их в качестве функциональных материалов для изготовления элементов радиоэлектронной техники [5-15]. Более широкому их применению препятствует недостаточная изученность по причине отмеченного многообразия шпинелей и возрастания трудоемкости экспериментальных исследований по мере усложнения состава. Поэтому актуальны теоретические и полуэмпирические методы прогнозирования свойств шпинелей, получения зависимостей состав-свойство, исходя из минимального количества исходных данных [16]. Для решения проблемы нами разработан термодинамический метод, который опробован на ряде систем и дал положительные результаты [17, 18]. Метод заключается в установлении термодинамическим расчетом участков твердых растворов с аддитивными структурно малочувствительными свойствами, в которых компонентами, определяющими свойства, являются соединения, расположенные в их вершинах. Причиной формирования таких участков является самопроизвольное движение системы к устойчивому состоянию за счет протекания энергетически выгодных ионных превращений с образованием реальных компонентов раствора – химических соединений. Поэтому критерием образования соединений и указанных участков растворов является уменьшение энергии Гиббса протекающих при этом реакций ионных (оксидных) превращений $\Delta G_T^o (u.n.)$ [17, 18].

При прогнозировании зависимостей состав-свойство с помощью этого метода исходят из направления протекания реакции ионных превращений, которое устанавливают по знаку $\Delta G_T^o (u.n.)$ без учета энергии смешения $\Delta G_T^o (см.)$ [17, 19]. Очевидно, что такое допущение можно считать обоснованным, если при температуре синтеза направление протекания реакции ионных превращений совпадает с направлением протекания реакции образования шпинельного раствора (оксида) $\Delta G_T^o (обр.)$.

Исходя из изложенного, целью работы являлось определение количественных соотношений между энергиями Гиббса реакций, протекающих при синтезе шпинельных оксидов, и установление влияния энергии смешения на направление реакции образования шпинелей.

Объектом исследования служили оксиды со структурой шпинели в системе Ni-Mn-Fe-O.

Результаты и их обсуждение

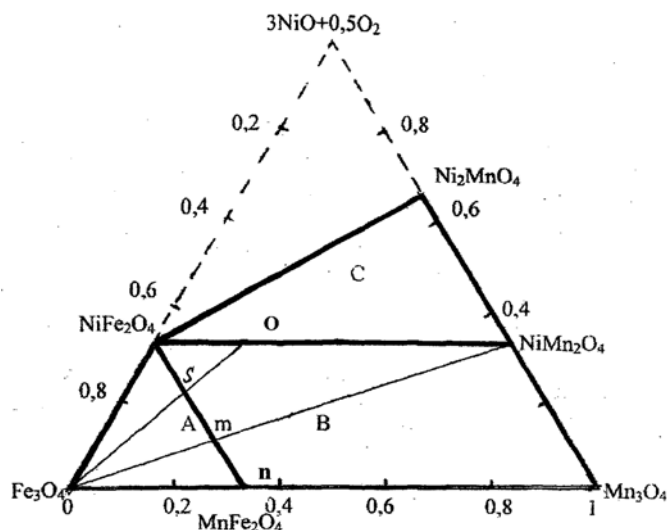
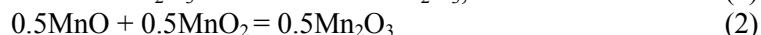
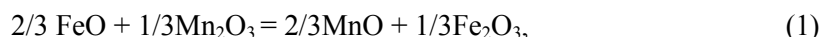


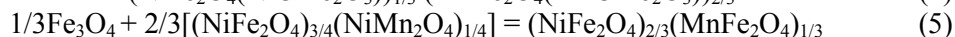
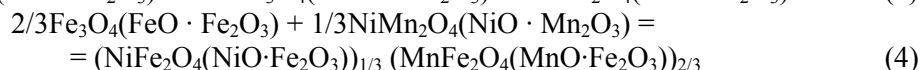
Рис. 1. Область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni-Mn-Fe-O.

На рис. 1 представлена область твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni-Mn-Fe-O. В работе [19] показано, что она разбивается на три участка растворов, ограниченных на рис.1 сплошными жирными линиями (треугольники А, С и четырехугольник В), с аддитивными свойствами. При переходе из одного участка в другой изменяются катионный состав раствора и обусловленный им характер концентрационной зависимости свойств [17-19]. Это имеет место потому, что в твердых растворах бинарных систем NiFe_2O_4 - MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 - NiMn_2O_4 (рис.1), разделяющих указанные участки, происходят оксидные (ионные) превращения, описываемые соответственно уравнениями:



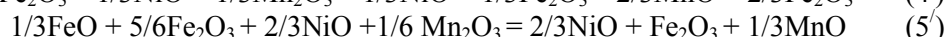
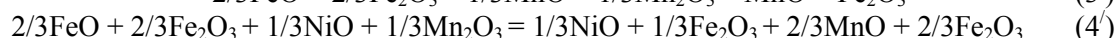
Оба процесса протекают слева направо [19]. Уравнению (1) отвечает ионное превращение $2/3 \text{Fe}^{2+} + 2/3 \text{Mn}^{3+} \rightarrow 2/3 \text{Mn}^{2+} + 2/3 \text{Fe}^{3+}$, а (2) – $0.5 \text{Mn}^{2+} + 0.5 \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$.

Уравнения (1), (2) отражают характер оксидных и ионных изменений в любой точке указанных систем. Покажем это на примере системы NiFe_2O_4 - MnFe_2O_4 . Так, процессы образования шпинельных оксидов составов в точках n, m, s (рис.1) можно выразить соответственно уравнениями:

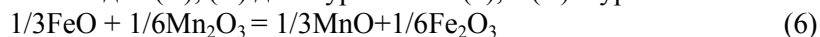


В квадратных скобках записан состав в т. о (рис.1).

Если не учитывать смешение оксидов и образование шпинелей как в [17-19], то уравнения (3) – (5) можно соответственно записать через простейшие свободные оксиды так:



После сокращения одинаковых оксидов (3'), (4') дают уравнение (1), а (5') – уравнение



Уравнение (6) – это сокращенное на 2 уравнение (1), поэтому они идентичны.

Реакция (1) показывает долю оксидов (ионов), которая претерпевает превращение при образовании шпинели в количестве 1 моль в точках n,m, а реакция (6) – в точке s. Остальная часть оксидов (сокращенная) смешивается и участвует в образовании шпинелей без указанных превращений.

Уравнение (2) получено из уравнения



Реакция (7) отражает получение соединения NiMn_2O_4 , (рис.1) аналогично реакции (3), описывающей образование соединения MnFe_2O_4 .

Таким образом, уравнения (1), (2) отражают характер оксидных (ионных) превращений в шпинельных твердых растворах системы Ni-Mn-Fe-O. Поэтому энергетику оксидных (ионных) превращений будем оценивать термодинамическим анализом реакций (1), (2), а энергетику образования шпинельных растворов – реакции (3)*. Последняя реакция учитывает все виды процессов, которые протекают при синтезе шпинели MnFe_2O_4 . Тогда неучтенную при определении направления реакции часть энергии (назовем ее энергией смешения) можно найти по разности между энергиями Гиббса реакции образования MnFe_2O_4 (3) и реакции оксидных (ионных) превращений (1)

$$\Delta G_T^o (\text{см.}) = \Delta G_T^o (\text{обр.}) - \Delta G_T^o (\text{и.п.}) \quad (8)$$

Изменения энергии Гиббса реакций определяли по уравнению [20]

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T \cdot \Delta S_T^o \quad (9)$$

Изменения энтальпии ΔH_{298}^o , ΔH_T^o и энтропии ΔS_{298}^o , ΔS_T^o вычисляли по уравнениям [20]:

$$\Delta H_{298}^o = \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^o)_{\text{кон}} - \sum (n_i \cdot \Delta H_{i,298}^o)_{\text{нач}}, \quad (10)$$

$$\Delta S_{298}^o = \sum (n_i \cdot S_{i,298}^o)_{\text{кон}} - \sum (n_i \cdot S_{i,298}^o)_{\text{нач}}, \quad (11)$$

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \sum [n_i (H_T^o - H_{298}^o)_i]_{\text{кон}} - \sum [n_i (H_T^o - H_{298}^o)_i]_{\text{нач}}, \quad (12)$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \sum [n_i (S_T^o - S_{298}^o)_i]_{\text{кон}} - \sum [n_i (S_T^o - S_{298}^o)_i]_{\text{нач}} \quad (13)$$

В тех случаях, когда высокотемпературные составляющие отсутствовали, использовали приближенное уравнение [20]

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o \quad (14)$$

Необходимые для расчетов справочные данные брали из литературных источников [21-23].

На рис. 2 представлены результаты расчетов энергий Гиббса реакции образования MnFe_2O_4 (3), реакции происходящих при этом оксидных (ионных) превращений (1) и процесса смешения оксидов (8) в интервале 298 – 1700 К, а на рис. 3 – энергии Гиббса реакции ионных превращений (2) в интервале 298 -1400 К. Поскольку справочные данные ограничены температурами, которые ниже температур синтеза образцов MnFe_2O_4 и NiMn_2O_4 (1520 и 1085 К соответственно), значения энергии Гиббса при температурах синтеза были найдены экстраполяцией данных, вычисленных по уравнению (9). При этом для реакции (1) экстраполировали линейную зависимость в интервале 1050 – 1350 К, а для (3) – в интервале 800 – 1000 К. Аномальные изменения температурных зависимостей $\Delta G_T^o (\text{обр.})$ в интервале 500 – 700 К и $\Delta G_T^o (\text{и.п.})$ в интервале 850 – 1000К обусловлены соответственно магнитным разупорядочением MnFe_2O_4 [23] и фазовым переходом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [21].

Данные рис. 2, 3 показывают, что значения $\Delta G_T^o (\text{и.п.})$, найденные для температур синтеза шпинелей точным расчетом по уравнению [9], отличаются от величин, вычисленных по приближенному уравнению (14), для реакции (1) на 13.6%, а (2) – на 1.07 %.

Значительно большее отклонение приближенных значений от точных в расчетах $\Delta G_T^o (\text{и.п.})$ реакции (1) объясняется неучетом при расчете по уравнению (14) теплоты полиморфного превращения Fe_2O_3 . Однако и в этом случае разница составляет малую величину, поэтому прибли-

* Для реакции (7) $\Delta G_T^o (\text{обр.})$ не рассчитана по причине отсутствия термодинамических данных для Ni_2MnO_4

жение $\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_T^o$ является достаточным для расчетов энергии Гиббса реакций оксидных (ионных) превращений при температурах синтеза шпинелей и выводов о направлении их протекания. В случае необходимости можно провести точный расчет по уравнению (9), так как в таких реакциях участвуют только простые оксиды, для которых, как правило, имеются высокотемпературные термодинамические справочные данные. Это – одно из преимуществ термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей.

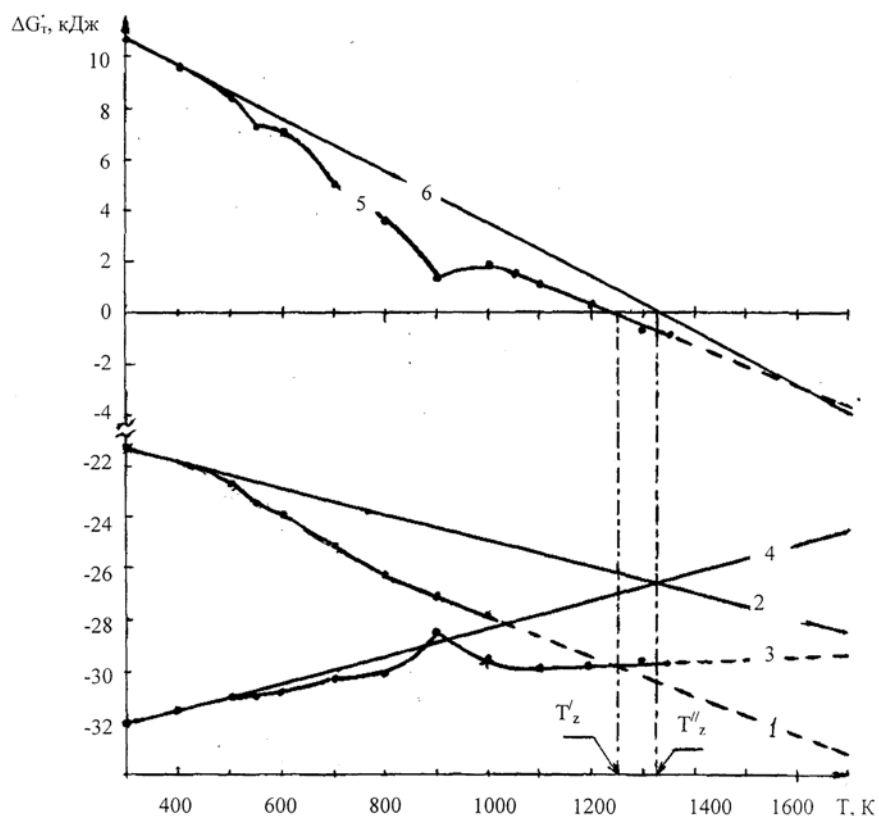


Рис. 2. Температурные зависимости энергий Гиббса: ΔG_T^o (обр.) реакции образования шпинели $2/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/3\text{Mn}_3\text{O}_4 = \text{MnFe}_2\text{O}_4$ (1, 2), ΔG_T^o (и.п.) реакции ионных превращений $2/3\text{FeO} + 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2/3\text{MnO} + 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3$ (3, 4) и процесса смешения ΔG_T^o (см.) = ΔG_T^o (обр.) - ΔG_T^o (и.п.) (5, 6). 1, 3, 5 – точный расчет по ур. (9); 2, 4, 6 – приближенный расчет по ур. (14). Пунктирные линии – экстраполяция. $T_{\text{синтеза}} = 1520$ К.

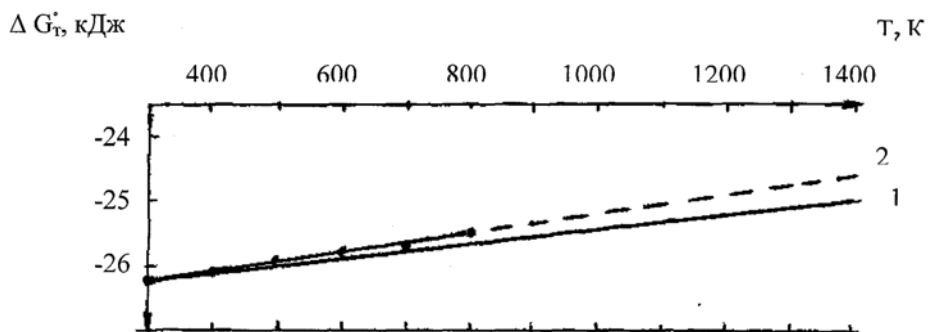


Рис. 3. Температурная зависимость энергии Гиббса ΔG_T^o (и.п.) реакции $0.5\text{MnO} + 0.5\text{MnO}_2 = 0.5\text{Mn}_2\text{O}_3$. 1 – приближенный расчет по ур. (14), 2 – точный расчет по ур. (9). Пунктир – экстраполяция. $T_{\text{синтеза}} = 1085$ К.

Важно, что температурная зависимость ΔG_T^o (и.п.) для обеих реакций не слишком значительна: ΔG_T^o (и.п.) реакции (1) возрастает от комнатной до температуры синтеза лишь на 2.5 кДж/моль (7.8%), а для реакции (2) – на 1.2 кДж/моль (4.6%). Это подтверждает доминирующую роль энтальпийной составляющей энергии Гиббса ионных превращений. Отсюда следует, что о направлении протекания ионных превращений в шпинельных оксидах в первом приближении можно судить по величине изменения энтальпии в этих процессах.

Температурная зависимость ΔG_T^o (обр.) реакции образования шпинели MnFe_2O_4 (3), рассчитанная по уравнению (9), показана линией 1, а по приближенному уравнению (14) – линией 2 (рис. 2). Изменение ΔG_T^o (обр.) при повышении температуры от 298 до 1520 К (линия 1) составляет 48.6%.

При температуре синтеза величина ΔG_T^o (обр.), соответствующая уравнению (14), отличается от значения ΔG_T^o (обр.), рассчитанного по точному уравнению (9), на 20 %. Примечательно, что, несмотря на такое большое различие ΔG_T^o (обр.) значения энергии смешения ΔG_T^o (см.), найденные по разностям величин ΔG_T^o (обр.)– ΔG_T^o (и.п.), рассчитанных для температуры синтеза по приближенному и точному уравнениям, практически совпадают (рис.2, линии 5, 6). Это обстоятельство позволяет находить достаточно достоверные значения ΔG_T^o (см.) по ΔG_T^o (обр.) и ΔG_T^o (и.п.), определенным по приближенному уравнению (14).

Кроме того, из рис. 2 видно, что точка (температура) T_Z^* является весьма характерной, так как она расположена ниже температуры синтеза шпинели и в ней ΔG_T^o (и.п.) = ΔG_T^o (обр.), а ΔG_T^o (см.) = 0. В области этой точки ΔG_T^o (см.) меняет знак. Выше температуры T_Z ΔG_T^o (см.) становится отрицательной и содействует протеканию процесса образования шпинели. При температуре синтеза ΔG_T^o (обр.) и ΔG_T^o (и.п.) имеют одинаковый знак и указывают на одно и то же направление протекания соответствующих им процессов.

В связи с отсутствием справочных данных для Ni_2MnO_4 о направлении процесса образования соединения NiMn_2O_4 при температуре синтеза можно судить с учетом установленных закономерностей при термодинамическом анализе реакций (1) и (3) по ΔG_T^o (и.п.) реакции (2) (рис.3). Поскольку ΔG_T^o (и.п.) реакции (2) имеет слабую температурную зависимость и значительную отрицательную величину за пределами температуры синтеза (рис.3), а точка T_Z , при которой ΔG_T^o (обр.) = ΔG_T^o (и.п.), располагается ниже ее (рис.2), то можно считать, что при температуре синтеза ΔG_T^o (обр.) и ΔG_T^o (и.п.) имеют отрицательные величины, указывающие на одно и то же направление процесса.

Таким образом, при температуре синтеза направление реакции образования шпинели определяется направлением протекающей при этом реакции оксидных (ионных) превращений; энергия смешения не изменяет установленного таким путем направления процесса.

Литература

1. Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. – М.: Наука, 1983. – 288с.
2. Чуфаров Г.И., Мень А.М., Балакирев В.Ф. и др. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 399 с.
3. Зиновик М.А. О воспроизводимости свойств ферритов при изготовлении // Вопросы радиоэлектроники. Серия: электронная вычислительная техника (технология и производство ЭВМ). – 1975, вып.10. – С.85 – 87.

* Температура (точка) T_Z присуща только твердым растворам, содержащим металлы с переменной валентностью; впервые обнаружена Зиновиком М.А. [24].

4. Зиновик М.А. Физико-химические основы целенаправленного получения оксидов со структурой шпинели с заданными свойствами // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т.36, вып. 12. – С.3005 – 3014.
5. Глотов В.Г. Ферритовые сердечники для запоминающих устройств ЭВМ. – М.: Энергия, 1977. – 136 с.
6. Зиновик М.А. Физико-химический анализ многокомпонентных оксидов со структурой шпинели, содержащих катионы с переменной валентностью: дис. ...доктора хим. наук: спец. 02.00.04 – физическая химия. – Свердловск, 1985. – 451с.
7. Зиновик М.А., Киселев В.Н., Липатов П.В., Щербина П.Л. // Авт. свид. 756494 (СССР). Ферритовый материал. – Опублик. в Б.И., 1980, № 30.
8. Зиновик М.А., Киселев В.Н., Липатов П.В., Третьяков Ю.Д. // Авт. свид. 989593 (СССР). Ферритовый материал. – Опублик. в Б.И., 1983, № 2.
9. Зиновик М.А., Липатов П.В., Щербина П.Л. // Авт. свид. 866585 (СССР). Ферритовый материал. – Опублик. в Б.И., 1981, № 35.
10. Зиновик М.А., Липатов П.В., Щербина П.Л. // Авт. свид. 945912 (СССР). Ферритовый материал. – Опублик. в Б.И., 1982 № 27.
11. Липатов П.В., Кузнецов А.А., Зиновик М.А., Ланде М.П. // Авт. свид. 1073807. Ферритовый материал с прямоугольной петлей гистерезиса. – Опублик. в Б.И., 1984, № 6.
12. Зиновик М.А. // Авт. свид. 1633466 (СССР). Ферритовый материал. – Опублик. в Б.И., 1991, № 9.
13. Зиновик М.А., Зиновик Е.В. Влияние условий термической обработки на структуру и функциональные свойства ферритовых элементов электроавтоматики // Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація; вип. 24, Ч.1.– Кіровоград: КНТУ, 2011. – С. 284-290.
14. Зиновик М.А., Зиновик Е.В. О форме петли магнитного гистерезиса тороидальных ферритовых элементов // Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація; вип. 25, Ч.1.– Кіровоград: КНТУ, 2012. – С. 91-98.
15. Зиновик М.А., Зиновик Е.В. Влияние низкотемпературного отжига на структуру и свойства ферритов системы Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O // Збірник наукових праць КНТУ. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація; вип. 25, Ч.1.– Кіровоград: КНТУ, 2012. – С. 112-116.
16. Легасов В.А. Материаловедческие задачи современной химии // Журн. неорган. химии.– 1986. – Т.31, № 11, С.2732 – 2738.
17. Зиновик Е.В. Термодинамический подход к получению диаграмм состав-свойство для твердых растворов со структурой шпинели системы Li-Mn-Fe-O // Укр. хим. журнал.– 2006. – Т.72, №12. – С.81 – 87.
18. Зиновік М.А., Стеценко О.С., Зиновік О.В. та ін. Розробка методології цілеспрямованого одержання оксидних матеріалів із заданими властивостями і простою відтворюваною технологією // Звіт про держбюджетну НДР, № держреєстрації 0106U000982. – Кіровоградський національний технічний університет, 2007. – 137с.
19. Зиновик Е.В. Синтез, восстановление, кристаллохимия шпинельных оксидов систем М-Мn-Fe-O, М-Cu-Fe-O и метод прогнозирования их свойств: дис. ... кандидата хим. наук: спец. 02.00.01 – неорганическая химия. – Кіровоград, 2009. -144с.
20. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1969. – 640 с.
21. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Металлургия, 1965. – 240с.
22. Глушко В.П. Термические константы веществ: Справочник в 10-ти выпусках. – М.: АН СССР, ВИНТИ, 1972 (Вып. VI) и 1974 (Вып. VII).
23. Резницкий Л.А. Теплоемкость, теплосодержание и энтропия $MnFe_2O_4$ от 298 до 1000 К // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1974. – Т.10, № 3. – С. 477 – 479.
24. Зиновик М.А. Оценка степени влияния энергий ионных превращений и смешения на направление протекания реакций образования шпинельных оксидов // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії.: тези доп. – Харків, 2011. – С.243.

References

1. Vorob'ev YU.P., Men' A.N., Fetisov V.B. Raschet i prognozirovanie svoystv oksidov. - М.: Nauka, 1983. - 288s.

2. CHufarov G.I., Men' A.M., Bflkirev V.F. i dr. Termodinamika processov vosstanovleniya okislov metallov. - M.: Metallurgiya, 1970. - 399s.
3. Zinovik M.A. O vosproizvodimosti svoystv ferritov prri izgotovlenii // Voprosy' radioe`lektroniki. Seriya: e`lektronnaya vy`chislitel'naya tehnik (tehnologiya i proizvodstvo E`VM). - 1975, vy'p.10. - S. 85-87.
4. Zinovik M.A. Fiziko-himicheskie osnovy' celenapravlennoogo polucheniya oksidov so strukturoy shpineli s zadanny'mi svoystvami // Journ. neorgan. himii. - 1991. - T.36, vy'p.12. - S.3005-3014.
5. Glotov V.G. Ferritovy'e serdechniki dlya zapominayusch'ih ustroystv E`VM.-M.: E`nergiya, 1977.-136s.
6. Zinovik M.A. Fiziko-himicheskiy analiz mnogokomponentny'h oksidov so strukturoy shpineli, sodержasch'ih kationy' s peremennoy valentnost'yu: dis. ... doktora him. nauk: spec. 02.00.04 - fizicheskaya himiya. - Sverdlovsk, 1985. - 451s.
7. Zinovik M.A., Kiselev V.N., Lipatov P.V., SCH'erbina P.L. // Avt. svid. 756494 (SSSR). Ferritovy'y material. - Opublik. v B.I., 1980, №30.
8. Zinovik M.A., Kiselev V.N., Lipatov P.V., Tret'yakov YU.D. // Avt. svid. 989593 (SSSR). Ferritovy'y material. - Opublik. v B.I., 1983, №2.
9. Zinovik M.A., Lipatov P.V., Sch'erbina P.L. // Avt. svid. 866585 (SSSR). Ferritovy'y material. - Opublik. v B.I., 1981, №35.
10. Zinovik M.A., Lipatov P.V., SCH'erbina P.L. // Avt. svid. 945912 (SSSR). Ferritovy'y material. - Opublik. v B.I., 1982 №27.
11. Lipatov P.V., Kuznecov A.A., Zinovik M.A., Lande M.P. // Avt. svid. 1073807. Ferritovy'y material s pryamougol'noy petley gisterezisa. - Opublik. v B.I., 1984, №6.
12. Zinovik M.A. // Avt. svid. 1633466 (SSSR). Ferritovy'y material. - Opublik. v B.I., 1991, №9.
13. Zinovik M.A., Zinovik E.V. Vliyanie usloviy termicheskoy obrabotki na strukturu i funkcion-al'ny'e svoystva ferritovy'h e`lementov e`lektroavtomatiki // Zbi'rnik naukovih prac' KNTU. Tehni'ka v si'l's'kogospodars'komu virobnictvi', galuzeve mashinobuduvannya, avtomatizaci'ya; vip. 24, CH.1.- Ki'rovograd: KNTU, 2011. - S. 284-290.
14. Zinovik M.A., Zinovik E.V. O forme petli magnitnogo gisterezisa toroidal'ny'h ferritovy'h e`lementov // Zbi'rnik naukovih prac' KNTU. Tehni'ka v si'l's'kogospodars'komu virobnictvi', galuzeve mashinobuduvannya, avtomatizaci'ya; vip. 25, CH.1.- Ki'rovograd: KNTU, 2012. - S. 91-98.
15. Zinovik M.A., Zinovik E.V. Vliyanie nizkotemperaturnogo otjiga na strukturu i svoystva ferritov sistemy' Mg-Mn-Zn-Ca-Fe-O // Zbi'rnik naukovih prac' KNTU. Tehni'ka v si'l's'kogospodars'komu virobnictvi', galuzeve mashinobuduvannya, avtomatizaci'ya; vip. 25, CH.1.- Ki'rovograd: KNTU, 2012. - S. 112-116.
16. Legasov V.A. Materialovedcheskie zadachi sovremennoy himii // Journ. neorgan. himii. - 1986. - T.31, №11, S.2732 - 2738.
17. Zinovik E.V. Termodinamicheskiy podhod k polucheniyu diagramm sostav-svoystvo dlya tverdyy'h rastvorov so strukturoy shpineli sistemy' Li-Mn-Fe-O // Ukr. him. jurnal. - 2006. - T.72, №12. - S.81-87.
18. Zi'novi'k M.A., Stecenko O.S., Zi'novi'k O.V. ta i'n. Rozrobka metodologi'i` ci'lespryamovanogo oderjannya oksidnih materi'ali'v i'z zadanimi vlastivostyami i' prostoyu vi'dtvoryuvanoyu tehnologi'e"yu // Zvi't pro derjbyudjetnu NDR, № derjree"straci'i` 0106U000982. - Ki'rovograds'kiy naci'on'al'niy tehni'chniy uni'versitet, 2007. - 137s.
19. Zinovik E.V., Sintez, vosstanovlenie, kristallohimiya shpinel'ny'h oksidov sistem M-Mn-Fe-O, M-Cu-Fe-O i metod prognozirovaniya ih svoystv: dis. ...kandidata him. nauk: spec. 02.00.01 - neorganicheskaya himiya. - Kirovograd, 2009. - 144s.
20. Kireev V.A. Kratkiy kurs fizicheskoy himii. - M.: Himiya, 1969. - 640 s.
21. Uiks K.E., Blok F.E. Termdinamicheskie svoystva 65 e`lementov, ih okislov, galogenidov, karbidov i nitridov. - M.: Metallurgiya, 1965. - 240s.
22. Glushko V.P. Termicheskie konstanty' vesh'estv: Spravochnik v 10-ti vy'puskah. - M.: AN SSSR, VINITI, 1972 (Vy'p. VI) i 1974 (Vy'p. VII).
23. Reznickiy L.A. Teploemkost', teplosoderjanie i e`ntropiya MnFe2O4 ot 298 do 1000 K // Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy'. - 1974. - T.10, № 3. - S. 477 - 479.

24. Zinovik M.A. Ocenka stepeni vliyaniya e`nergiy ionny'h prevrasch'eniya i smesheniya na napravlenie protokaniya reakciy obrazovaniya shpinel'ny'h oksidov // XVIII Ukrai`ns'ka konferenciya z neorganichnoi` hi'mi'i`.: tezi dop. - Harki'v, 2011. - S.243.

Поступила в редакцию 30 июля 2012 г.

М. А. Зіновік, О. В. Зіновік. Термодинаміка оксидів зі структурою шпінелі в системі Ni-Mn-Fe-O.

Проведено термодинамічний аналіз реакцій, які протікають при утворенні шпінельних оксидів, що містять метали зі змінною валентністю. Показано, що при температурі синтезу напрямок реакції утворення шпінелі визначається напрямком реакції оксидних (іонних) перетворень, що при цьому протікає; енергія змішення не змінює встановлений таким шляхом напрямок процесу. Одержані результати складають основу фізико-хімічного обґрунтування термодинамічного методу прогнозування властивостей шпінелей.

Ключові слова: термодинамічний аналіз, енергія Гіббса, ентальпія, ентропія, реакція утворення шпінелі, реакція оксидних (іонних) перетворень, змішення оксидів, прогнозування властивостей шпінелей, хімічна сполука, тверді розчини.

M. A. Zinovik, E. V. Zinovik. Thermodynamics of oxides with spinel structure in the Ni-Mn-Fe-O system.

We have done the thermodynamic analysis of the formation of spinel oxides that contain metals with variable valency. It was shown that under the synthesis temperature the direction of the reaction of spinel formation is determined by the direction of the reaction of oxides (ions) transformations that accompany the process; the blending energy does not change this direction of the process. These results make up the basis for physico-chemical grounds of thermodynamic method for spinel properties prognosis.

Key words: thermodynamic analysis, Gibbs energy, enthalpy, entropy, reaction of spinel forming, reaction of oxides (ions) transformations, oxides blending, spinel properties prognosis, solid solutions.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).

ХРОНИКА

ИЗМАЙЛОВСКИЕ ЧТЕНИЯ / IZMAILOV ACADEMIC READING

Мероприятия, посвященные памяти выдающегося физико-химика, профессора, члена-корреспондента АН УССР Николая Аркадьевича Измайлова, проходят в Харьковском университете с периодичностью в пять лет. Летом 2007 года его 100-летие было отмечено Международной конференцией «Modern Physical Chemistry for Advanced Materials» (см. Pure Appl. Chem. 2008. V. 80. No. 7), организованной и проведенной под эгидой НАН Украины, ИЮПАК и ряда других научных сообществ.

Измайловские чтения, состоявшиеся 18 октября текущего года на химическом факультете, были посвящены 105-летию со дня рождения учёного.

Заседание началось с вручения одному из учеников Н. А. Измайлова, профессору В. И. Лебедю, грамоты ректора университета В. С. Бакирова за многолетнюю плодотворную работу в специализированном совете по защитах докторских диссертаций при ХНУ.

Были заслушаны доклады профессора Н. О. Мчедлова-Петросяна («Жидкофазные системы и проблемы нанохимии»), доцента О. Н. Калугина («Электролиты для литий-ионных аккумуляторов: проблемы и перспективы использования») и ассистента Ю. В. Ворошиловой («Макроскопические свойства и микроскопическое строение бинарных систем на основе ионных жидкостей и ацетонитрила»). Затем состоялся обмен мнениями как по докладам, так и по вопросам общего и исторического характера.

Профессор О. М. Коновалов, выпускник кафедры физической химии Харьковского университета 1954 года, поделился со слушателями своими оригинальными представлениями о самых общих проблемах физической химии, а также ознакомил аудиторию с некоторыми важными для практики результатами своих работ в области твердого тела, выполненными им в Институте монокристаллов.

Профессор Ю. А. Тарасенко (Институт химии поверхности имени А. А. Чуйко НАН Украины, Киев) сообщил как о развитии идей Измайлова в области неводных растворов в работах школы Ю. А. Фиалкова, так и о своём опыте применения представлений Измайлова к химии поверхности.

Выпускник кафедры физической химии 1959 года кандидат химических наук В. А. Качанов кратко рассказал об итогах многолетних исследований систем металл–раствор (в том числе с использованием неводных растворителей), проведенных в возглавляемом им отделе института УкрНИИхиммаш (Харьков) и имеющих большое прикладное значение.

Н. О. Мчедлов-Петросян

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
№ 1026
Серія «Хімія»
Вип. 21 (44)
Збірник наукових праць
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:

А. В. Пантелеймонов

Підписано до друку «3» грудня 2012. Формат 60x84/8.
Ум.-друк. арк. 28,3, Обл.-вид. арк. 32,9.
Тираж 130 пр. Ціна договірна.

61022, Харків, пл. 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, пл. Свободи, 4.
Тел.: 705-24-32

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи № 948011 від 03.01.2003