

УДК 543.847:661.718.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА В ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОНАХ

© 1999 Л.П.Логинова, И.В.Левин, Я.А.Свищева, М.И.Львовская

Результаты экстракционно-фотометрического определения фосфора в оксиэтилиденди-фосфоновой (ОЭДФ) и Р,Р'- дифенилметилендифосфоновой кислотах сопоставлены с результатами рН-метрического титрования кислот. Установлено, что примеси слабой кислоты в ОЭДФ не влияют на результаты определения содержания основного компонента по первому скачку на кривой потенциометрического титрования.

Фосфорсодержащие комплексоны находят широкое применение в химии, медицине и промышленности благодаря тому, что обладают повышенной селективностью по отношению к некоторым металлам (в частности, к меди) по сравнению с аминокарбоновыми кислотами; способны выполнять функции биокатализатора и проникать сквозь клеточные мембраны [1]. При изучении и применении этих веществ необходим контроль их состава.

Определение содержания основного компонента в препаратах фосфорсодержащих комплексонов осложняется рядом обстоятельств:

1. в кислотно-основном титровании возникают погрешности за счет примесей других протолитов;
2. комплексонометрическое определение с большинством металлов отличается невысокой сходимостью [2], по-видимому, из-за того, что образование нескольких комплексов разного состава мешает получению резкого скачка. Выпадение осадка в процессе титрования сильно индивидуализирует определение конечной точки титрования. Хорошая сходимость результатов получена при титровании 1-оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) соединениями тория в присутствии ЭДТА (при этом образуется разнолигандный комплекс) [2]. Однако работа с торием требует особых мер предосторожности.

Поскольку фосфорсодержащие комплексоны наиболее часто загрязнены примесями, не содержащими фосфора, объективную информацию о содержании основного компонента может дать элементный анализ на фосфор. В данной работе результаты элементного анализа использованы для выявления погрешностей и выбора условий потенциометрического титрования двух комплексонов — ОЭДФ и Р,Р'-дифенилметилендифосфоновой кислоты (ДФМДФ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфор определяли экстракционно-фотометрически по желтому окрашиванию молибденового комплекса [3,4]. Раствор молибдата аммония готовили по известной методике [4], экстрагентом была смесь бутанола-1 и хлороформа в объемном соотношении 2:5.

Из нескольких методов вскрытия пробы фосфорорганических веществ [5] был выбран метод мокрого озоления смесью концентрированных серной и азотной кислот. Для этого в микроколбу Кьельдаля помещали раствор комплексона, содержащий 6 - 10 мкг фосфора, и упаривали до объема капли. После остывания в колбу добавляли 1 каплю H_2SO_4 и 3 капли HNO_3 и нагревали до полного удаления оксидов азота. После охлаждения дважды повторяли добавление HNO_3 и удаление оксидов азота. Сульфат нитрозила удаляли, добавляя к пробе 1 мл воды. В охлажденную колбу вносили 10 мл раствора молибдата аммония, перемешивали и раствор количественно переносили в делительную воронку вместимостью 100 мл. Фосфорно-молибденовый комплекс экстрагировали двумя порциями по 5 мл экстрагента в течение 1 мин.

Поглощение объединенного экстракта измеряли против раствора экстрагента на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 310 нм в кварцевых кюветах с длиной поглощающего слоя 1 см. Для построения градуировочного графика использовали дигидрофосфат натрия, содержание основного компонента в котором определяли гравиметрически [6]. График оказался линейным в диапазоне содержаний фосфора до 13 мкг (рис. 1).

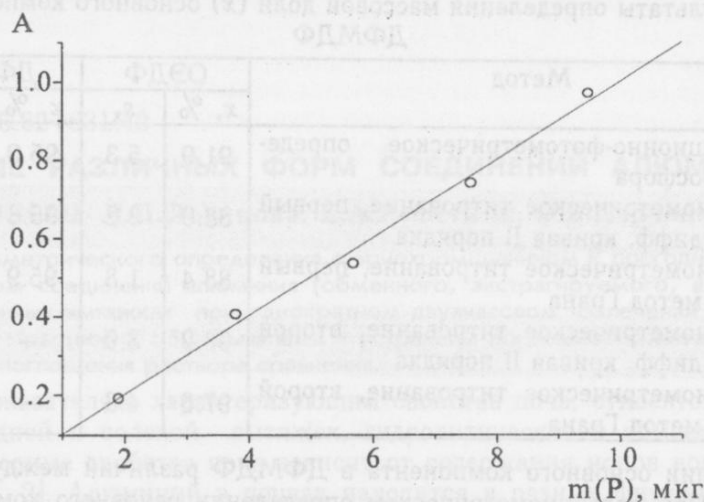


Рис. 1. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения фосфора

В потенциометрическом титровании использовали стеклянный электрод ЭСЛ – 63 – 07 и вспомогательный ЭВЛ 1М3. Э.д.с. измеряли по компенсационной схеме (потенциометр Р307 класса 0.015, элемент Вестона класса 0.005, с милливольтметром рН-121 в качестве нуль-инструмента). Растворы титрантов (NaOH и KOH), свободные от примесей карбоната, готовили по известным методикам [7]. Титруемые растворы содержали ОЭДФ или ДФМДФ с молярными концентрациями от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и фоновый электролит KNO_3 , NaNO_3 или NaCl (общая ионная сила 0.1 моль/л).

Примеры кривых титрования приведены на рис. 2. Скачок на кривой титрования ДФМДФ (H_2R) и первый скачок на кривой титрования ОЭДФ (H_4R) соответствуют двухпротонным превращениям при близких значениях первой и второй констант диссоциации; третьей ступени диссоциации ОЭДФ соответствует второй скачок.

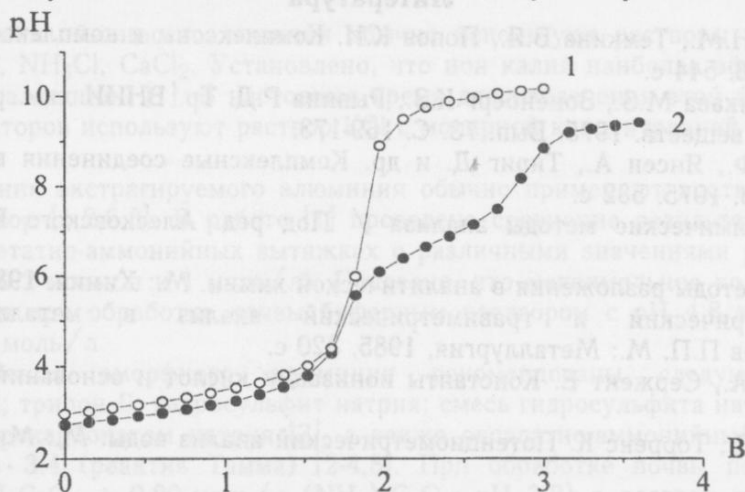


Рис. 2. Кривые титрования ДФМДФ (1) и ОЭДФ (2). В – степень оттитрованности (отношение количеств вещества щелочи и комплексона)

Конечную точку титрования (КТТ) определяли по дифференциальной кривой титрования II порядка и по методу Грана [8], при этом результаты совпадали в пределах погрешностей (табл. 1).

Результаты экстракционно-фотометрического анализа сопоставили с результатами потенциометрического анализа, проверяя однородность дисперсий по критерию Фишера, однородность средних — по t -критерию.

Таблица 1. Результаты определения массовой доли (x) основного компонента в ОЭДФ и ДФМДФ

Метод	ОЭДФ		ДФМДФ	
	$x, \%$	s_x	$x, \%$	s_x
Экстракционно-фотометрическое определение фосфора	91.9	5.3	95.0	1.2
Потенциометрическое титрование, первый скачок, дифф. кривая II порядка	88.9	3.2	95.3	1.2
Потенциометрическое титрование, первый скачок, метод Грана	88.4	1.8	95.9	1.6
Потенциометрическое титрование, второй скачок, дифф. кривая II порядка	98.2	3.9	—	—
Потенциометрическое титрование, второй скачок, метод Грана	97.6	4.3	—	—

При определении основного компонента в ДФМДФ различий между двумя методами не обнаружено. При потенциометрическом определении основного компонента в ОЭДФ первый и второй скачок соответствует разным содержаниям кислоты в титруемом растворе. Результаты экстракционно-фотометрического определения незначимо отличаются от результатов, полученных по первому скачку титрования, и значимо — от результатов определения по второму скачку. КТТ, соответствующая второму скачку, смещена в щелочную область. В этом диапазоне pH могут титроваться кислоты, более слабые, чем исследуемые комплексоны. По-видимому, ОЭДФ содержит примесь такой кислоты, предположительно — уксусной [1, стр. 78].

Таким образом, содержание основного компонента в препаратах дифосфоновых кислот можно определять методом кислотно-основного потенциометрического титрования по первым двум ступеням диссоциации; лучшую сходимость результатов обеспечивает определение КТТ по методу Грана.

Литература

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с.
2. Парташникава М.З., Зоненберг К.З., Рывина Р.Д. Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. 1975. Вып. 73. С. 169-173.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. 532 с.
4. Физико-химические методы анализа / Под ред. Алесковского В.Б. Л.: Химия. 1988. 366 с.
5. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия. 1984. 428 с.
6. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии. Справ. изд./Коростелев П.П. М.: Металлургия, 1985. 320 с.
7. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: Химия. 1964. 179 с.
8. Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. М.: Мир. 1980. С. 122-127.

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). L.P.Loginova, I.V.Levin, J.A.Svishcheva, M.I.Lvovskaya. The determination of the main component in phosphorus containing complexones.

The results of extraction photometric determination of phosphorus in ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid (EDPA) and P,P'- diphenylmethylenediphosphonic acid were compared with the results of potentiometric titration of acids. It was found, that the results of the potentiometric determination of the main component are unaffected by the weak acid impurities in EDPA if the first break point of titration curve is used.

УДК 543.422.5:546.62+631.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ В ПОЧВАХ

© 1999 Л.П.Логинова, Е.А.Решетняк, О.В.Харченко

Методика фотометрического определения с эриохромцианином R пригодна для определения четырех форм соединений алюминия (обменного, экстрагируемого, аморфного, свободного) в почвенных вытяжках при однократном двухчасовом извлечении и массовом соотношении почва : раствор 1 : 50. Выявлены и устранены погрешности методики, связанные с дрейфом светопоглощения раствора сравнения.

К основным показателям, характеризующим свойства почв, относятся показатели кислотности (рН водной и солевой вытяжек, гидролитическая и обменная кислотность). Кислотные и буферные свойства почв зависят от содержания ионов водорода и соединений алюминия [1, 2]. Алюминий в почвах находится в разных физико-химических формах, которые обладают разной токсичностью, по-разному влияют на физические свойства почвы, ее структуру, на развитие корневой системы растений, на буферность почвы и могут взаимопревращаться под влиянием природных и антропогенных факторов [1-4]. Для исследований по почвоведению и агрохимии представляет интерес содержание в почве отдельных форм алюминия, извлекаемых разными экстрагирующими растворами: обменного, экстрагируемого, аморфного и свободного [1,2,5].

Извлечение алюминия зависит от рН вытяжек. Александрова и соавторы [5] исследовали эту зависимость для различных почв и обнаружили, что минимальное количество соединений алюминия экстрагируется в интервале рН 5.5 - 7. Для извлечения отдельной формы алюминия необходимо подобрать такой экстрагирующий раствор и такие условия (рН, концентрация экстрагирующего раствора, соотношение почвы и экстрагирующего раствора, время их взаимодействия), при которых извлечение данной формы будет максимальным.

Для извлечения обменного алюминия обычно используют растворы нейтральных солей: BaCl_2 , KCl , NH_4Cl , CaCl_2 . Установлено, что ион калия наиболее эффективно вытесняет обменный алюминий [1]. В настоящее время для извлечения этой формы алюминия большинство авторов используют раствор KCl с молярной концентрацией 1 моль/л [1,2,6-8].

Для извлечения экстрагируемого алюминия обычно применяют ацетатно-аммонийный буферный раствор [1,2,6,8]. В работе [1] проведено сравнение результатов определения алюминия в ацетатно-аммонийных вытяжках с различными значениями рН (4.8 и 6.8) и концентраций (0.2 моль/л и 1 моль/л). Показано, что максимальное количество алюминия извлекается при обработке почвы буферным раствором с рН 4.8 и концентрацией $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 моль/л.

Для извлечения аморфного алюминия рекомендованы следующие растворы: 0.2 моль/л HCl ; трилон Б; гидросульфит натрия; смесь гидросульфита натрия с лимонной кислотой и гидрокарбонатом натрия [3], а также оксалатно-аммонийный буферный раствор с рН 3.2 - 3.4 (реактив Тамма) [2-4,8]. При обработке почвы по методу Тамма (0.14 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.20 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; рН 3.2) в раствор переходит максимальное количество алюминия [3].

Соединения свободного алюминия извлекают раствором 1 моль/л NaOH [2].

Условия извлечения алюминия (соотношение массы почвы и объема экстрагирующего раствора, длительность перемешивания, число экстракций) достаточно сильно различаются. Согласно ГОСТ 26485-85 [7] обменный алюминий определяют в вытяжках, полученных однократной экстракцией в течение одного часа при постоянном перемешивании и соотношении массы почвы к объему раствора KCl 1:2.5. Крупский с соавторами [6] при определении обменного и экстрагируемого алюминия использовали соотношение массы почвы к экстрагенту 1:5 при постоянном перемешивании в течение 1 часа. Горбунов с соавторами [3], проведя исследование на искусственно синтезированных аморфных оксидах, обнаружили, что при однократном извлечении в течение одного часа из 1 г почвы в

50 мл реактива Тамма переходит лишь 60% аморфного алюминия, а при трехкратном извлечении - около 70 - 90%. Поэтому авторы рекомендуют определять несиликатные полутонные оксиды в 3-кратной вытяжке Тамма. В работе Гахамани [1] исследовано влияние режима обработки почвы на извлечение обменного алюминия. Результаты восьмикратного и однократного извлечения при соотношении почвы к раствору 1:2.5 и часовой взбалтывании при каждом извлечении значительно различались.

К недостаткам многократного извлечения относятся: значительный расход реактивов, большие затраты времени, возможность потери самой почвы при последующих обработках, что является существенным препятствием для массовых анализов. Эти недостатки устраняются при увеличении соотношения почва : раствор до 1:50 и времени взаимодействия до двух часов. В этих условиях извлекается практически столько же соединений алюминия, что и при восьмикратной обработке [1]. Зонн и Травлев [2] рекомендуют эти условия для извлечения всех форм алюминия.

Для определения алюминия в вытяжках применяют методы гравиметрии [3,4,8], титриметрии [6,9], газовой хроматографии [10]. При соотношении почвы и раствора 1:50 вытяжки получаются слишком разбавленными для применения классических методов анализа. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет определять алюминий при содержании свыше 10 мг/л [11], тогда как содержание обменного алюминия в вытяжках составляет около 0.2 мг/л. К тому же атомно-абсорбционное определение алюминия осложнено влиянием матричных компонентов. 20-кратные избытки калия, натрия, магния и 100-кратный избыток железа в пробе по сравнению с алюминием увеличивают поглощение на 4.5 - 6.3 %, что объясняется подавлением ионизации алюминия в пламени [12,13].

Метод спектрофотометрии применяют для определения обменного и экстрагируемого алюминия с алюминоном [1,4], обменного — с хромазуролом С и ксиленоловым оранжевым [7].

Цель данного исследования состояла в выборе единой методики, пригодной для определения соединений алюминия во всех видах почвенных вытяжек.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

За основу определения выбран метод спектрофотометрии. Пробы почвы готовили согласно ГОСТ 26485-85 [7]. Почвенные вытяжки получали при двухчасовом перемешивании почвы с извлекающим раствором в массовом соотношении 1:50 (навеска почвы составляла 1 г). Состав извлекающих растворов указан в табл. 1.

Таблица 1. Состав извлекающих растворов

Форма алюминия	Извлекающий раствор
Обменный	1 моль/л KCl
Экстрагируемый	Ацетатно-аммонийный буферный раствор: pH = 4.8; 1 моль/л CH ₃ COONH ₄ ; 0.875 моль/л CH ₃ COOH
Аморфный	Оксалатно-аммонийный буферный раствор (реактив Тамма): pH = 3.2; 0.20 моль/л (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ; 0.14 моль/л H ₂ C ₂ O ₄
Свободный	1 моль/л NaOH

В качестве фотометрического реагента использовали ксиленоловый оранжевый, рекомендованный в [7], и эриохромцианин R, рекомендованный в ГОСТ 1652.10-77 [14] для определения алюминия в медно-цинковых сплавах. Условия определения сопоставлены в табл. 2.

Исходный стандартный раствор готовили из гранулированного алюминия квалификации "хч", растворы реагентов — из индикаторов квалификации "чда". pH растворов контролировали потенциометрически. Светопоглощение растворов измеряли на фотоколориметре КФК-3.

Таблица 2. Условия градуировки и анализа при спектрофотометрическом определении алюминия в почвенных вытяжках

Реагент	Состав растворов	Диапазон концентраций Al^{3+} , мг/л	Время ожидания, ч	λ , нм	Общее время анализа, ч
Ксиленоловый оранжевый	Al^{3+} , реагент, аскорбиновая кислота	0.09 — 1.1	2	545	3.5
Эриохромцианин R	Al^{3+} , реагент, pH=6 (NH_3 или CH_3COOH)	0.02 — 0.30	0.5	535	2.5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании ксиленолового оранжевого градуировочный график отличался низкой сходимостью и зачастую оказывался нелинейным (рис.1). К тому же окраска развивалась в течение двух часов. При использовании эриохромцианина R фотометрирование против холостого раствора также характеризовалось низкой сходимостью и нелинейностью графика (рис. 2а, табл. 3).

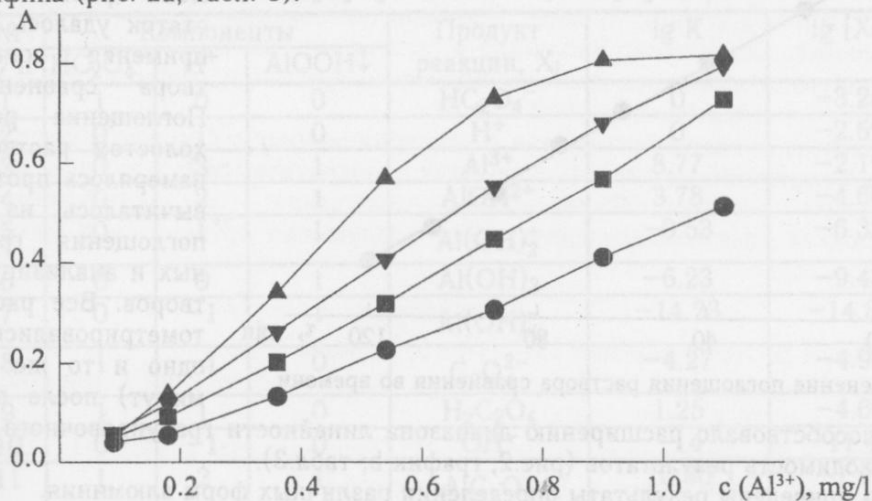


Рис. 1. Градуировочные графики для фотометрического определения алюминия с ксиленоловым оранжевым

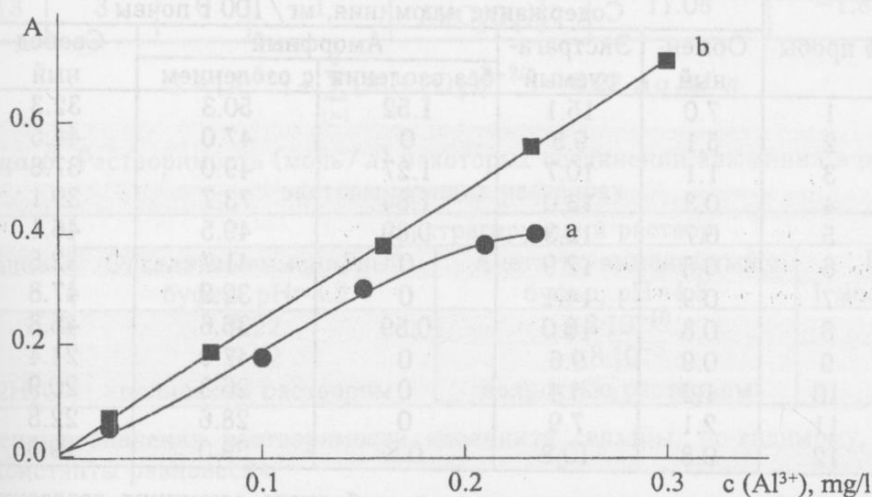


Рис. 2. Градуировочные графики для фотометрического определения алюминия с эриохромцианином R; а - фотометрирование против раствора сравнения; б - фотометрирование против воды

Таблица 3. Воспроизводимость параметров градуировочного графика $A = a + bc$ ($l = 1$ см; $n = 5$) при определении алюминия с эриохромцианином R

Параметр	Фотометрирование против холостого раствора	Фотометрирование против воды
a	0.03 ± 1	-0.02 ± 0.05
	0.01 ± 0.5	-0.02 ± 0.02
	0.005 ± 1	-0.02 ± 0.02
	0.01 ± 0.8	-0.01 ± 0.02
b	20 ± 5	30 ± 2
	24 ± 4	30 ± 2
	26 ± 6	32 ± 2
	21 ± 5	32 ± 1

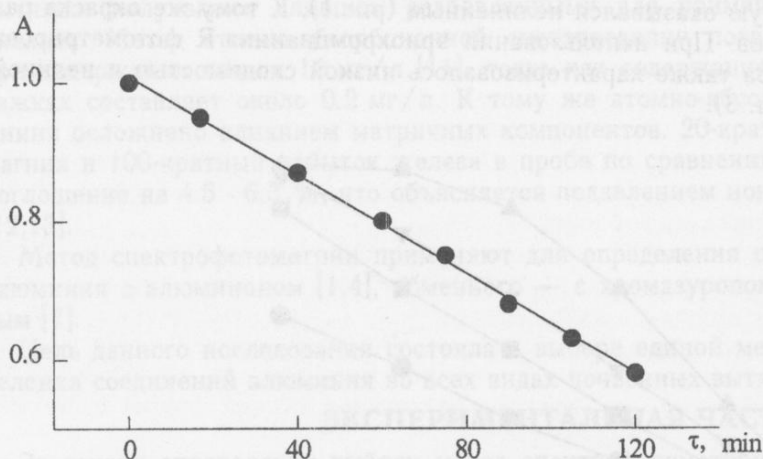


Рис. 3. Изменение поглощения раствора сравнения во времени

Мы установили, что причиной этого было изменение поглощения холостого раствора во времени (рис.3). Этот недостаток удалось устранить, применяя в качестве раствора сравнения воду. Поглощение реагента в холостом растворе также измерялось против воды и вычиталось из значений поглощения градуировочных и анализируемых растворов. Все растворы фотометрировались через одно и то же время (30 минут) после приготовления. Это способствовало расширению диапазона линейности градуировочного графика и повысило сходимость результатов (рис.2, график b; табл.3).

В табл. 4 приведены результаты определения различных форм алюминия.

Таблица 4. Результаты определения различных форм алюминия в почвах

№ пробы	Содержание алюминия, мг/100 г почвы				
	Обменный	Экстрагируемый	Аморфный		Свободный
			без озоления	с озолением	
1	7.0	15.1	1.52	50.3	32.3
2	5.1	9.8	0	47.0	44.5
3	1.1	10.7	1.27	49.0	37.8
4	0.3	13.0	1.84	73.7	39.1
5	0.7	12.3	0.89	49.5	46.1
6	0.6	12.9	0	41.7	32.8
7	0.9	14.1	0	32.9	47.8
8	0.8	16.0	0.59	36.6	45.8
9	0.9	9.6	0	47.9	24.4
10	1.2	5.4	0	26.3	20.9
11	2.1	7.9	0	28.6	22.8
12	0.8	10.8	0.8	29.0	19.9

Содержание обменного, экстрагируемого и свободного алюминия согласуются между собой. В оксалатных вытяжках Al^{3+} практически не был обнаружен (4-й столбец), что не соответствует представлениям о высокой экстрагирующей способности оксалатного буфера. Для определения алюминия в оксалатных вытяжках Тяпкина [4] применяла методы

гравиметрии и фотометрии с алюминоном. Результаты фотометрического определения оказались в 1.5-20 раз заниженными по сравнению с результатами гравиметрии. Отсюда был сделан вывод о неприменимости фотометрического определения алюминия с алюминоном для анализа почвенных вытяжек.

Выясняя причины заниженных результатов содержания алюминия в оксалатных вытяжках, мы провели теоретическую оценку извлекающей способности различных растворов. В этих растворах рассчитана растворимость соединений алюминия, являющихся пространственными компонентами почв: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гипсцит), AlOOH (диаспор, боэмит), $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолинит, дикит, галуазит), Al_2SiO_5 (андалузит, кианит, силиманит). Известно использование гипсцита как модельного соединения при оценке буферной емкости и равновесного состава кислых природных вод [15,16]. Равновесный состав гетерогенных систем рассчитывали по программе Бугаевского "Равновесие", учитывая все типы взаимодействий Al^{3+} с компонентами извлекающего раствора и используя значения констант ЗДМ [17]. В табл. 5 приведен пример расчета равновесного состава и растворимости S , а в табл. 6 — значения растворимости отдельных соединений.

Таблица 5. Результаты расчета равновесного состава при растворении диаспора ($\text{AlOOH} \downarrow$) в оксалатно-аммонийном буферном растворе (0.2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.14 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; pH = 3.2)

№ п/п	Компоненты			Продукт реакции, X_i	lg K	lg $[X_i]$
	HC_2O_4^-	H^+	$\text{AlOOH} \downarrow$			
1	1	0	0	HC_2O_4^-	0	-3.25
2	0	1	0	H^+	0	-2.59
3	0	3	1	Al^{3+}	8.77	-2.19
4	0	2	1	AlOH^{2+}	3.78	-4.60
5	0	1	1	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	-0.53	-6.32
6	0	0	1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-6.23	-9.43
7	0	-1	1	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	-14.23	-14.84
8	1	-1	0	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-4.27	-4.90
9	1	1	0	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1.25	-4.60
10	0	-1	0	OH^-	-14	-11.41
11	1	2	1	AlC_2O_4^+	10.60	-1.03
12	2	1	1	$\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	11.32	-0.98
13	3	0	1	$\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	11.08	-1.88

$$S \approx [\text{Al}^{3+}] + \sum_{i=1}^3 [\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_i^{3-2i}] = 0.22 \text{ моль/л}$$

Таблица 6. Растворимость (моль/л) некоторых соединений алюминия в различных экстрагирующих растворах

Соединение	Экстрагирующий раствор		
	Оксалатно-аммонийный буфер, pH=3.2	Ацетатно-аммонийный буфер, pH=4.8	Раствор 1 моль/л NaOH
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.22	$4.2 \cdot 10^{-10}$	0.24
AlOOH	0.22	$4.8 \cdot 10^{-5}$	0.37
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	полностью растворим	полностью растворим	16.5

Завышенные значения растворимости каолинита связаны, по-видимому, с неточной оценкой константы равновесия:

$$\lg K \{ \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \downarrow + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 2\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \} = -34.04,$$

которую мы получили линейной комбинацией уравнений реакций [18]:

$$\lg K \{ \text{Ca} + \text{Si} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 \} = 271.43;$$

$$\lg K \{2\text{Al} + 2\text{Si} + 9/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\} = 661.67;$$

$$\lg K \{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}\} = 8.98.$$

Расчеты подтверждают, что оксалатные вытяжки должны содержать гораздо больше соединений алюминия, чем ацетатные. Действительно, методом гравиметрии в оксалатных вытяжках определены более высокие содержания Al^{3+} , чем в солевых и ацетатных вытяжках [8]. Гравиметрическому определению Al^{3+} с купфером предшествовало выпаривание оксалатных вытяжек и прокаливание остатка для удаления солей аммония [3].

Левашкевич с соавторами [19] отметили, что аморфный алюминий частично может быть представлен алюмоорганическими комплексами, образованными гелями $\text{Al}(\text{OH})_3$ и гумусовыми кислотами. Для их разрушения предложено разлагать оксалатную вытяжку растворами H_2O_2 , H_2SO_4 , HNO_3 . По нашему мнению, заниженные результаты при анализе оксалатных вытяжек могут быть вызваны не только наличием алюмоорганических соединений, но и высокой стойкостью оксалатных комплексов алюминия.

Мы изучили разные способы разложения органической матрицы при анализе оксалатных вытяжек: пероксидно-щелочное разложение с растворением сухого остатка в концентрированной серной кислоте [19]; выпаривание досуха вытяжки с последующим растворением в смеси концентрированных азотной и серной кислот [19]; выпаривание вытяжки и прокаливание остатка в течение часа при 700 - 800 °С с последующим растворением его в хлороводородной кислоте. Наибольшую сходимость результатов обеспечил последний способ. Содержание алюминия в оксалатных вытяжках после разложения органической матрицы оказалось сопоставимым с содержанием свободного алюминия, что соответствует расчетным оценкам (табл. 4, 6).

Таким образом, методом фотометрии с эриохромцианином R можно определять все четыре формы соединений алюминия, используя однократное извлечение при массовом соотношении почва : раствор 1:50; длительность извлечения — два часа. Алюминий в оксалатных вытяжках следует определять после разрушения органической матрицы сухим озолением.

Литература

1. Гахамани А.Б. Почвоведение. 1977. № 11. С. 43-53.
2. Зонн С.В., Травлев А.П. Алюминий. Роль в почвообразовании и влияние на растения. Дн-к : Изд-во ДГУ. 1992. 224 с.
3. Горбунов Н.И., Дзядевич Г.С., Туник Б.М. Почвоведение. 1961. № 11. С. 103-111.
4. Тяпкина Н.А. Почвоведение. 1969. № 1. С. 154-157.
5. Александрова А.М., Крупский Н.К. Почвоведение. 1975. № 5. С. 43-47.
6. Крупский Н.К., Александрова А.М., Хижняк А.И. Почвоведение. 1961. № 10. С. 93-96.
7. ГОСТ 26485-85. Почвы. Определение обменного (подвижного) алюминия по методу ЦИНАО. М.: Изд-во Стандартов. 1985. С. 10-14.
8. Филипп Д., Рэдме М. Почвоведение. 1989. № 12. С. 48-59.
9. Молорамов М.И., Магомедова С.И. В сб.: Физико-химические методы аналитического контроля производства. Махачкала: Изд-во Даг.ун-та. 1991. С. 43-46.
10. Рыбакова Б.А., Бондаренко М.А. Журн. аналит. химии. 1984. Т.39. № 8. С. 1428-1431.
11. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия. 1982. 224 с.
12. Лернер Л.А., Тихомирова Э.М. Почвоведение. 1976. № 6. С. 32-37.
13. Druber W., Herbauts J. Analusis. 1990. V. 18. № 3. S. 112-115.
14. ГОСТ 1652.10-77. Сплавы медно-цинковые. Методы определения алюминия. М.: Изд-во Стандартов. 1977. С. 63-71.
15. Bi Sh., Yin W. Analyst. 1995. V. 120. № 12. S. 2805-2811.
16. Bi Sh. Analyst. 1995. V. 120. № 7. S. 2033-2039.
17. Martell A.E., Smith M. Critical stability constants. N. Y. 1977. V. 1-4.

18. Карлак С. Науки о Земле. Справочник физических констант горных пород. М.: Мир. 1969. 544 с.

19. Левашкевич Г.А. Почвоведение. 1966. № 4. С. 58-65.

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). L.P.Loginova, E.A.Reshetnyak, O.V.Kharchenko. The determination of different forms of aluminium compounds in soils.

The method of photometric determination with eriochrome cyanine R is suitable for determination of four forms of aluminium compounds in soil extracts (exchangeable, extractive, amorphous, free aluminium). Single extraction for two hours is required; soil : solution ratio is 1:50 by mass. The errors of the method connected with the drift of the absorption of the reference solution are revealed and eliminated.

УДК 543

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ В ЧАЕ

© 1999 О.И.Юрченко, Н.П.Титова, Л.А.Юрченко

Изучено влияние HNO_3 , HCl , HClO_4 , H_2SO_4 на абсорбционные сигналы свинца и кадмия. Установлено, что максимум сигналов достигается при использовании растворов с $\omega(\text{HNO}_3) = 1.5\%$. Изучено влияние сопутствующих элементов на результаты определений, подобраны маскирующие агенты. Проведены исследования по аттестации методики атомно-абсорбционного определения свинца в чае.

Для проверки соответствия пищевых продуктов гигиеническим нормам и оценки их качества по минеральному составу необходимы стандартизованные методы анализа. Наибольшее распространение для анализа пищевых продуктов по содержанию микроэлементов получил метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Однако, несмотря на большое количество публикаций по методам атомно-абсорбционного анализа пищевых продуктов, лишь считанные методики изданы в виде рекомендаций. Метод атомной абсорбции может быть арбитражным и с успехом применяться в научно-исследовательских и зональных лабораториях, а также областных санитарно-эпидемиологических станциях после выполнения работ по стандартизации с предварительным исследованием нерешенных вопросов.

В данной работе поставлена задача: отработать оптимальные условия вскрытия проб чая, исследовать влияние кислот и их смесей в широком интервале концентраций на результаты атомно-абсорбционных определений свинца и кадмия в образцах; изучить влияние сопутствующих элементов на результаты определений свинца и кадмия, а также подобрать реагенты для устранения этого влияния; аттестовать методики атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия в чае.

Подготовка и разложение проб чая

В нашей работе особое внимание уделено пробоподготовке, вскрытию проб и проведению самих измерений. Пробы чая измельчали до мелких частиц, которые просеивали через сито с диаметром пор 0.2 мм (добивались однородности проб). Пробы отбирали со всех точек упаковки, смешивали, растирали, а затем отбирали 3 г на анализ. Пробы одного и того же образца чая минерализовали сухим (озоление в муфеле при 450°C в течение 4 ч согласно [1]) и мокрым (растворение проб проводили в азотной, хлорной, хлороводородной и серной кислотах, а также в их смесях, с нагреванием и без него) способами. Используемые объемы кислот значимых систематических погрешностей на абсорбционный сигнал свинца и кадмия не вносили. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «Сатурн-2» и С-115-М1.

Таблица 1. Результаты атомно-абсорбционного определения токсичных элементов в чае при различных условиях разложения ($P = 0.95$; $n = 7$)

Способ разложения	Содержание элементов, %			
	Pb		Cd	
	$\left(x \pm \frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}}\right) \times 10^4$	S_r	$\left(x \pm \frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}}\right) \times 10^4$	S_r
Растворение в H_2O (кипяч.)	1.83 ± 0.03	0.017	0.17 ± 0.01	0.025
HNO_3	3.17 ± 0.08	0.029	0.12 ± 0.02	0.147
HNO_3 (упаривание до влажного остатка)	4.23 ± 0.06	0.015	0.27 ± 0.01	0.010
HCl	2.15 ± 0.11	0.057	0.22 ± 0.02	0.092
$\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1)	2.27 ± 0.02	0.007	0.17 ± 0.01	0.035
$\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (4:1)	2.14 ± 0.11	0.053	0.13 ± 0.005	0.039
$\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ (4:1)	1.95 ± 0.10	0.056	0.20 ± 0.006	0.031
Озоление	3.70 ± 0.06	0.017	0.21 ± 0.002	0.012

Варьирование массы навески образца чая от 1 до 5 г показало, что растворение образца в азотной кислоте с последующим упариванием до влажного остатка гарантирует наиболее полную минерализацию (табл. 1). Предельно допустимые концентрации (ПДК) свинца в чае — $1 \times 10^{-3} \%$ (10 мг/кг), а кадмия — $1 \times 10^{-4} \%$ (1.0 мг/кг).

Влияние минеральных кислот на абсорбционные сигналы свинца и кадмия

В процессе выполнения измерений возник вопрос о влиянии минеральных кислот на абсорбционные сигналы свинца и кадмия. В этой связи было исследовано влияние азотной, хлороводородной, хлорной и серной кислот в интервале концентраций от 0 до 50%

на величину абсорбционного сигнала свинца и кадмия. Выбранные кислоты наиболее часто применяются для вскрытия проб. Были приготовлены градуировочные растворы с концентрацией свинца 1; 5; 10; 15; 20 мг/л и кадмия 0.1; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5 мг/л. Растворы кислот без добавления свинца и кадмия использованы как растворы сравнения. Все концентрации кислот точно определены в относительном объеме, т.е. 1 мл концентрированной кислоты на 100 мл конечного раствора. Все кислотные и бескислотные растворы распылялись в пламени по 2 мин.

На рис. 1-4 представлена зависимость абсорбции свинца от концентрации азотной, хлороводородной, серной и хлорной кислот. По оси абсцисс отложена объемная доля кислоты в водном растворе. Получены аналогичные зависимости абсорбции кадмия от концентрации кислот.

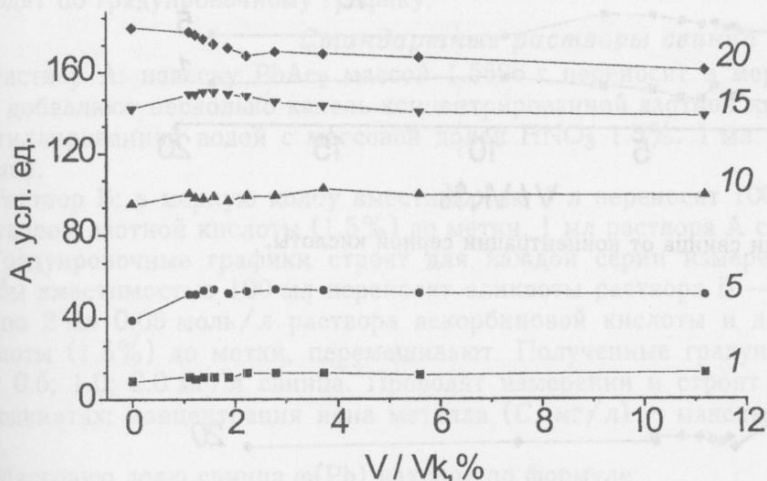


Рис. 1. Зависимость абсорбции свинца от концентрации азотной кислоты. На этом и всех следующих рисунках цифры при кривых обозначают $C(Pb^{2+})$, мг/л; по оси абсцисс отложена объемная доля кислоты в водном растворе

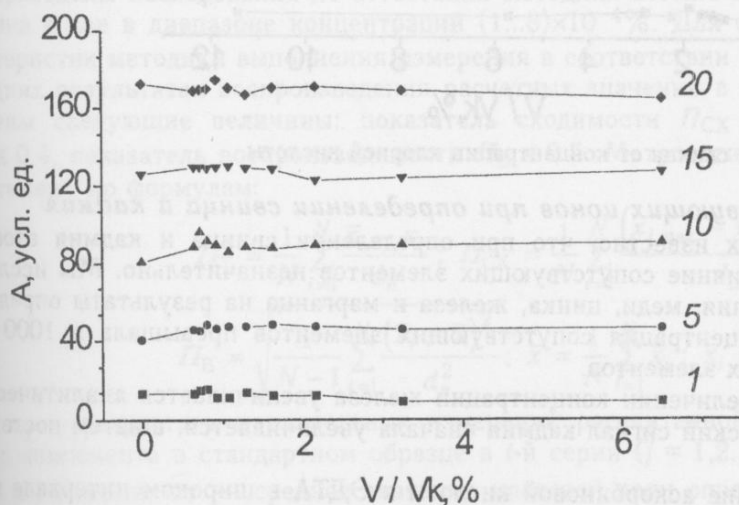


Рис. 2. Зависимость абсорбции свинца от концентрации хлороводородной кислоты

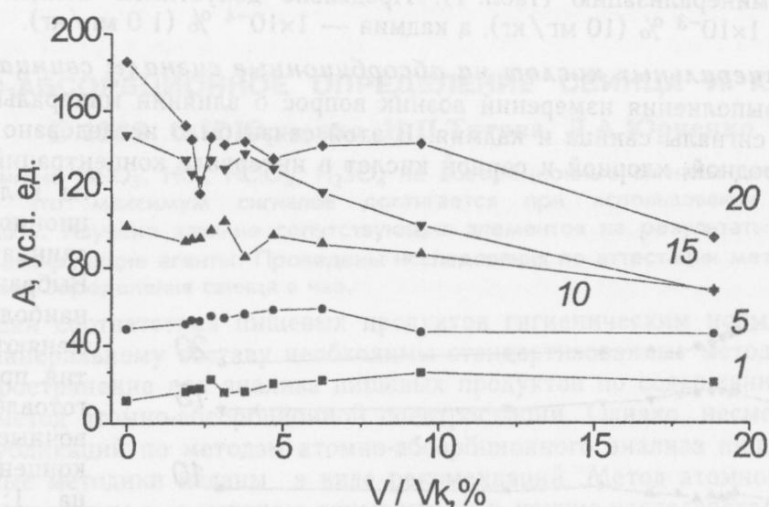


Рис. 3. Зависимость абсорбции свинца от концентрации серной кислоты.

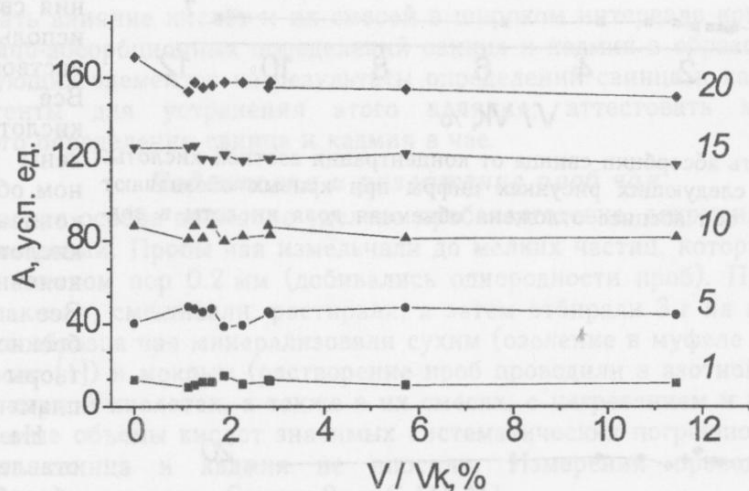


Рис. 4. Зависимость абсорбции свинца от концентрации хлорной кислоты.

Влияние сопутствующих ионов при определении свинца и кадмия

Из литературных данных известно, что при определении свинца и кадмия атомно-абсорбционным методом влияние сопутствующих элементов незначительно. Мы исследовали влияние кальция, магния, меди, цинка, железа и марганца на результаты определения свинца и кадмия. Концентрация сопутствующих элементов превышала в 1000 раз концентрацию определяемых элементов.

Установлено, что при увеличении концентрации железа увеличивается аналитический сигнал свинца, а аналитический сигнал кадмия сначала увеличивается, а затем постепенно снижается.

Нами исследовано влияние аскорбиновой кислоты и ЭДТА в широком интервале концентраций (от 0.01 до 1.00 моль/л) на абсорбционный сигнал определяемых элементов. Стабильности результатов определений свинца и кадмия в чае удалось добиться прибавлением в анализируемые растворы по 2 мл 0.05 моль/л раствора аскорбиновой кислоты или ЭДТА.

Проведенные исследования позволили разработать методики атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия в чае.

Определение свинца в чае

Пробу чая, растертую до однородного состояния, массой (3 ± 0.0002) г помещают в химический стакан с фарфоровой крышкой. Прибавляют 15 мл азотной кислоты (1:1) и выпаривают до влажного остатка (под тягой). После охлаждения остаток растворяют в 10 мл 1.5% раствора азотной кислоты и фильтруют в мерную колбу вместимостью 25 мл. Стакан ополаскивают дважды по 5 мл 1.5% раствора азотной кислоты, добавляют 2 мл 0.05 моль/л раствора аскорбиновой кислоты. Раствор в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор распыляют в пламя атомно-абсорбционного спектрометра и измеряют абсорбцию при длине волны 283.3 нм. Концентрацию свинца находят по градуировочному графику.

Стандартные растворы свинца

Раствор А: навеску $PbAc_2$ массой 1.5696 г переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой с массовой долей HNO_3 1.5%. 1 мл раствора А содержит 1 мг свинца.

Раствор Б: в мерную колбу вместимостью 1 л переносят 100 мл раствора А и доводят раствором азотной кислоты (1.5%) до метки. 1 мл раствора А содержит 0.1 мг свинца.

Градуировочные графики строят для каждой серии измерений. При этом в мерные колбы вместимостью 100 мл переносят аликвоты раствора Б — 0.5; 1.0; 2.0 мл, добавляют по 2 мл 0.05 моль/л раствора аскорбиновой кислоты и доводят раствором азотной кислоты (1.5%) до метки, перемешивают. Полученные градуировочные растворы содержат 0.5; 1.0; 2.0 мг/л свинца. Проводят измерения и строят градуировочный график в координатах: концентрация иона металла (C , мг/л) — максимум пика на диаграмме (h , мм).

Массовую долю свинца $\omega(Pb)$ находят по формуле:

$$\omega(Pb) = \frac{V \cdot C}{m \cdot 10^6} \cdot 100\%$$

где C — концентрация свинца, найденная из градуировочного графика, мг/л; V — объем исходного раствора, мл; m — масса навески, г.

Правильность методики подтверждена методом добавок. Разработана также методика атомно-абсорбционного определения кадмия в чае.

Проведены исследования по аттестации методики атомно-абсорбционного определения свинца в чае в диапазоне концентраций $(1...8) \times 10^{-4}\%$. Для оценки метрологических характеристик методики выполнения измерения в соответствии с МУ МО 14-1-61-87 при 50 средних результатах воспроизведения расчетных значений в стандартных растворах назначены следующие величины: показатель сходимости $\Pi_{СХ} \leq 0.3$, показатель точности $\Pi_T \leq 0.4$, показатель воспроизводимости $\Pi_B \leq 0.5$. Метрологические характеристики рассчитывают по формулам:

$$\Pi_T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\bar{x}_i - x_i}{d_n}; \quad \Pi_{СХ} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(x_{j \max} - x_{j \min}) \cdot i}{d_n};$$

$$\Pi_B = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \frac{(\bar{x}_i - \bar{x})^2}{d_n^2}}; \quad \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{x}_i; \quad \bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ij},$$

где x_{ij} — результаты параллельных измерений рассчитанной массовой доли определяемого компонента в стандартном образце в i -й серии ($j = 1, 2, \dots, n$), %; n — число измерений в i -й серии; $\bar{x}_i$ — среднее значение массовой доли определяемого компонента в i -й серии, %; $\bar{x}$ — рассчитанная массовая доля компонента в стандартном образце, %; d_n — допустимое расхождение между результатами n параллельных измерений в i -й серии, %.

По экспериментальным результатам 50 серий воспроизведения расчетных характеристик массовой доли свинца, по 2 параллельных измерения в каждой серии, установлено,

что $P_T = 0.046$, $P_{CX} = 0.052$; $P_B = 0.050$. Поскольку экспериментально полученные данные P_T , P_{CX} , P_B меньше назначенных, полученные результаты интерпретируют как подтверждающие соответствие точности, сходимости и воспроизводимости измерений аттестуемой методики установленным требованиям.

Литература

1. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов (от 1 августа 1989 г). № 5061-89. Москва, 1990.

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). O.I.Yurchenko, N.P.Titova, L.A.Yurchenko. Atomic absorption determination of lead and cadmium in tea.

The influence of HNO_3 , HCl , $HClO_4$, H_2SO_4 on absorption signals of lead and cadmium is investigated. It is proved that the signals maximum is achieved when using the solutions with $\omega(HNO_3) = 1.5\%$. The influence of concomitant elements on the results of the determinations is investigated, the masking reagents are selected. The investigations concerning the attestation of the method of atomic absorption determination of lead in tea are carried out.

УДК 547.572+547.772+541.128

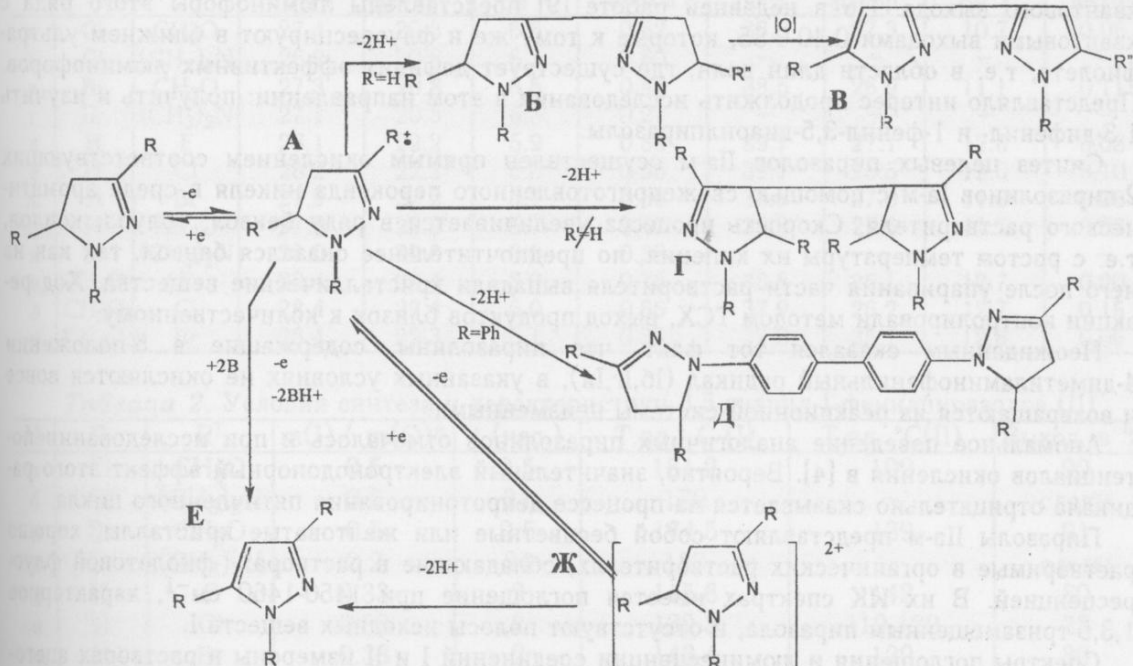
ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ПИРАЗОЛИНА

© 1999 В.Д.Орлов, А.П.Шкумат, В.Н.Котляр

Исследованы окислительные процессы в ряду 1-фенил-3,5-диарил-2-пиразолинов под воздействием пероксида никеля. Обсуждены спектрально-люминесцентные свойства синтезированных пиразолов.

Среди многочисленных классов органических соединений, обладающих люминесцентными свойствами, важное место занимают ароматические замещенные 2-пиразолины [1]. Обусловлено это, прежде всего, высоким квантовым выходом и доступностью этих соединений (с точки зрения синтеза), а также тем, что, варьируя ароматические и гетероциклические радикалы в 1- и 3-положениях этого пятичленного гетероцикла либо аннелируя его другими циклами, можно широко изменять его спектрально-люминесцентные характеристики.

В то же время основным их недостатком является склонность 2-пиразолинов к химическому либо фотохимическому окислению. Еще Кнорр в 1883 г. [2] показал, что эти соединения в кислой среде под влиянием окислителей образуют окрашенные от фуксиново-красного до синего цвета растворы (реакция Кнорра). Механизм и направленность протекающих при этом процессов были наиболее полно раскрыты в 70-х годах нашего столетия в обстоятельных электрохимических исследованиях Прагста с сотрудниками [3,4,5]. Ими показано, что при окислении арилпиразолинов, в первую очередь, образуются катион-радикалы (**A**), превращение которых далее может идти по ряду направлений (см. Схему).



Преобладание того или иного процесса зависит от характера и положения замещающих групп. Так, в отсутствие заместителя в 3-положении гетероцикла доминирует процесс димеризации (образование продуктов **B** и **B**). В 1-фенил-3,5-диарил-2-пиразолинах конкурируют процессы образования **G**, **D** и **E**, среди которых доминирует димеризация до **D**. Синтез димера **D** осуществлен и чисто химическим путем [4]. В присутствии оснований, в частности, в основных растворителях возрастает скорость образования пиразолов **E**. Этот процесс становится основным, если пара-положение 1-фенила

занято. А появление в нем сильного электроноакцептора — нитро-группы, дестабилизирует катион-радикал и способствует образованию не только пиразола *Е*, но и димера *Г*. Напротив, введение в это же положение электронодонорных групп приводит к стабилизации катион-радикалов, поэтому при повторном отрыве электрона возможно образование малоустойчивых дикатионов типа *Ж*, способных к трансформации в пиразолы *Е*.

Высокая склонность 1-фенил-3,5-диарил-2-пиразолинов к образованию катион-радикалов объясняет причину того, что в их реакции с азотистой кислотой образуются 1-(4-нитрофенил)-аналоги [6], а не нитрозо-производные, как это наблюдается у *N,N*-диметиланилина, тогда как классические реакции электрофильного замещения у них проходят аналогично.

Прямое химическое окисление либо дегидрирование производных 2-пиразолина в пиразолы достигается действием разных окислителей, их обобщение хорошо представлено в обзоре [7]. Но проведенный авторами анализ одновременно показывает, что какого-либо достаточно универсального метода, обеспечивающего высокий выход пиразолов вне зависимости от их структуры, нет. Наиболее удачным, по их мнению, является процесс дегидрирования с помощью серы или селена, но и здесь отмечены побочные перегруппировочные процессы.

Фотоокислительные процессы обычно осуществляют в полярных растворителях в присутствии красителей в качестве фотосенсибилизаторов [8]. В ряде случаев удается достичь высокого выхода пиразола, но он практически всегда загрязнен побочным продуктом, структура которого зависит от положения заместителей в гетероцикле и от растворителя [8].

Интерес к пиразолам в литературе так или иначе увязывается либо с их физиологической активностью, либо с их негативным влиянием как продуктов фотодеструкции пиразолинов на спектрально-флуоресцентные характеристики последних. Традиционно считается, что производные пиразола как люминофоры малоперспективны из-за низкого квантового выхода. Но в недавней работе [9] представлены люминофоры этого ряда с квантовыми выходами 0.40-0.55, которые к тому же и флуоресцируют в ближнем ультрафиолете, т.е. в области длин волн, где существует дефицит эффективных люминофоров. Представляло интерес продолжить исследования в этом направлении: получить и изучить 1,3-дифенил- и 1-фенил-3,5-диарилпиразолы.

Синтез целевых пиразолов *IIa-m* осуществлен прямым окислением соответствующих 2-пиразолинов *Ia-m* с помощью свежеприготовленного пероксида никеля в среде ароматического растворителя. Скорость процесса увеличивается в ряду бензол, толуол, ксилол, т.е. с ростом температуры их кипения, но предпочтительнее оказался бензол, так как из него после упаривания части растворителя выпадали кристаллические вещества. Ход реакции контролировали методом ТСХ, выход продуктов близок к количественному.

Неожиданным оказался тот факт, что пиразолины, содержащие в 5-положении 4-диметиламинофенильный радикал (*Ib, Ig, Ii*), в указанных условиях не окисляются вовсе и возвращаются из реакционной системы неизменными.

Аномальное поведение аналогичных пиразолинов отмечалось и при исследовании потенциалов окисления в [4]. Вероятно, значительный электронодонорный эффект этого радикала отрицательно сказывается на процессе депротонирования пятичленного цикла.

Пиразолы *IIa-m* представляют собой бесцветные или желтоватые кристаллы, хорошо растворимые в органических растворителях, обладающие в растворах фиолетовой флуоресценцией. В их ИК спектрах имеется поглощение при 1450-1460 см^{-1} , характерное 1,3,5-тризамещенным пиразолам, и отсутствуют полосы исходных веществ *I*.

Спектры поглощения и люминесценции соединений *I* и *II* измерены в растворах ацетонитрила, выбранного как полярный апротонный растворитель, и представлены в таблице 1; там же приведены величины стоксовских сдвигов и квантовых выходов. Основную хромофорную систему 2-пиразолинов *I* составляет фрагмент Ar-N=N=C-Ar , который относят к кросс-конъюгированным системам. Ароматизация пятичленного гетероцикла ослабляет взаимодействие арильных радикалов, что находит свое отражение в существенном смещении длинноволновой полосы поглощения, а, соответственно, и флуоресценции соединений *II* в коротковолновую область по сравнению с таковым молекул *I*. При этом ослабевает влияние заместителей в арильных ядрах: как электронодонорные, так и элек-

троноакцепторные заместители создают незначительный батохромный эффект. Ароматизация включает в сопряженную систему радикал в 5-положении гетероцикла. Обращает на себя внимание тот факт, что, если 2-пиразолины I характеризуются нормальным стоксовым сдвигом ($\Delta\nu = 5700-6600 \text{ см}^{-1}$), то соответствующие им пиразолы II имеют аномально большую разность в положении максимумов длинноволновой полосы поглощения и полосы флуоресценции ($\Delta\nu = 10700-12800 \text{ см}^{-1}$). Учитывая тот факт, что полосы поглощения соединений II имеют колебательную структуру, т.е. содержат значительное количество перегибов и плечей, можно предположить, что полосы, обусловленные переходом $S_0 \rightarrow S_1^*$, находятся на низкочастотном крыле указанной полосы. Это согласуется с фактом несимметричности полос поглощения и флуоресценции. Обращает на себя низкий квантовый выход соединений II. Можно предположить, что значительные безизлучательные потери энергии в возбужденном состоянии связаны с последующем за актом поглощения энергии уплотнением молекул II, т.е. разной конформацией поглощающих и излучающих молекул. При этом не исключается рост вероятности интеркомбинационной конверсии. Подробный анализ указанных вопросов составит предмет дальнейших исследований.

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные характеристики 2-пиразолинов (I) и соответствующих пиразолов (II)

СООБЩАЮЩИХ ПИРАЗОЛ (II)

(I)

(II)

№	R	R ¹	$\nu \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu \cdot 10^{-3}$ см^{-1}	Квант. выход	$\nu \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu \cdot 10^{-3}$ см^{-1}	Квант. выход
			погл.	флуор.			погл.	флуор.		
а	Cl	CH ₃ O	27.4	20.8	6.6	0.62	38.0	27.3	10.7	0.06
б	Cl	(CH ₃) ₂ N	26.9	20.8	6.1	0.60	—	—	—	—
в	Br	CH ₃ O	27.3	20.8	6.5	0.42	38.5	26.9	11.1	0.11
г	Br	(CH ₃) ₂ N	27.1	20.8	6.3	0.27	—	—	—	—
д	H	F	28.1	22.2	5.9	0.58	39.7	27.1	12.6	0.08
е	H	Cl	28.2	22.2	6.0	0.55	39.1	26.5	12.6	0.10
ж	H	Br	27.9	22.2	5.7	0.56	38.8	27.0	11.8	0.06
з	H	CH ₃ O	27.9	22.2	5.7	0.42	38.8	27.6	11.2	0.02
и	H	(CH ₃) ₂ N	28.0	22.0	6.0	0.38	—	—	—	—
к	CH ₃ O	F	28.4	22.4	6.0	0.78	38.8	26.1	12.7	0.20
л	CH ₃ O	Cl	28.4	22.4	6.0	0.66	37.9	26.2	12.7	0.15
м	CH ₃ O	Br	28.4	22.3	6.1	0.35	37.9	25.1	12.8	0.06

Таблица 2. Условия синтеза и характеристики 3,5-диарил-1-фенилпиразолов (II)

№	R	R ¹	m(I) / m(O)*	t (час.)	Т.пл., °C (I)	Т.пл., °C (II)	Выход, в %
а	Cl	CH ₃ O	0.5	2.5	161-2	109	90
б	Cl	(CH ₃) ₂ N	0.2	24	170	—	следы
в	Br	CH ₃ O	0.5	2.5	174-5	139	91
г	Br	(CH ₃) ₂ N	0.2	24	187	—	следы
д	H	F	0.33	2	115-6	142	80
е	H	Cl	0.33	2	132-3	119-120	75
ж	H	Br	0.33	2	143-4	129	80
з	H	CH ₃ O	0.33	2	119-120	78-80	80
и	H	(CH ₃) ₂ N	0.2	24	143-4	—	следы
к	CH ₃ O	F	0.4	2.5	135	140	75
л	CH ₃ O	Cl	0.33	3	144	151	72
м	CH ₃ O	Br	0.33	3	148	151	70

* мольное соотношение пиразолина (I) и пероксида никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений I и II (а-м) измерены в таблетках КВг на спектрометре IR-75; их электронные спектры поглощения — в растворе ацетонитрила на спектрофотометре "Specord M-40"; спектры флуоресценции — в растворе ацетонитрила на спектрофлуориметре "Hitachi U-3210". Элементный анализ на содержание азота, выполненный по методу Дюма, соответствует расчетным данным.

Ароматические замещенные 2-пиразолина получены по стандартной методике — циклоконденсацией халконов с фенилгидразином, их характеристики соответствуют литературным данным.

1,3-Дифенил-5-(4-фторфенил)пиразол (Пд). 2.0 г 1,3-дифенил-5-(4-фторфенил)-2-пиразолина растворяли в 50 мл бензола, добавляли 6.0 г свежеприготовленного пероксида никеля и полученную суспензию кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов до окончания реакции (контроль осуществляли методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254"). Твердый остаток неорганического вещества отфильтровывали, растворитель частично отгоняли на роторном испарителе. Выпавший из раствора при охлаждении осадок 1,3-дифенил-5-(4-фторфенил)пиразола (1.8 г) кристаллизовали из изопропанола. Получено 1.6 г (80 %) соединения с т. пл. 142°C.

Остальные пиразолы получены по аналогичной методике, варьировалось лишь время кипячения для полноты проведения реакции (таблица 2).

Литература

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.:Химия, 1984. 336 с.
2. Knorr L. Ber. 1883. Bd. 16. S. 2593.
3. Pragst F., Vieth B. Z. phys. Chemie (Leipzig). 1976. Bd.257. №5. S.849-861.
4. Pragst F. Jugel W. J. prakt. Chem. 1974. Bd. 316. №6. S.981-998
5. Pragst F. Siefke B. J.prakt. Chem. 1974. Bd. 316. №2. S. 267-285
6. Орлов В.Д., Азиз М.А., Савран А.Т., Асока П.К.Д. Хим. гетероцикл. соед. 1984. № 7. С. 965-968.
7. Грандберг И.И., Кост А.Н., Изв. Тимирязевск. с./х. академии. 1966. № 5. С. 210-236.
8. Evans N.A. Austr. J. Chem. 1975. V. 28. P. 433-437.
9. Шкумат А.П. Вестник Харьковск. унив. 1998. Хим. науки. № 2. С. 121-125.

Поступила в редакцию 18 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). V.D.Orlov, A.P.Shkumat, V.N.Kotlyar. Oxidation processes in the series of 2-pyrazoline derivatives.

Oxidation processes in the series of 1-phenyl-3,5-diaryl-2-pyrazolines by action of nickel peroxide have been researched. Spectral and luminescent properties of the obtained pyrazoles have been discussed.

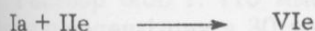
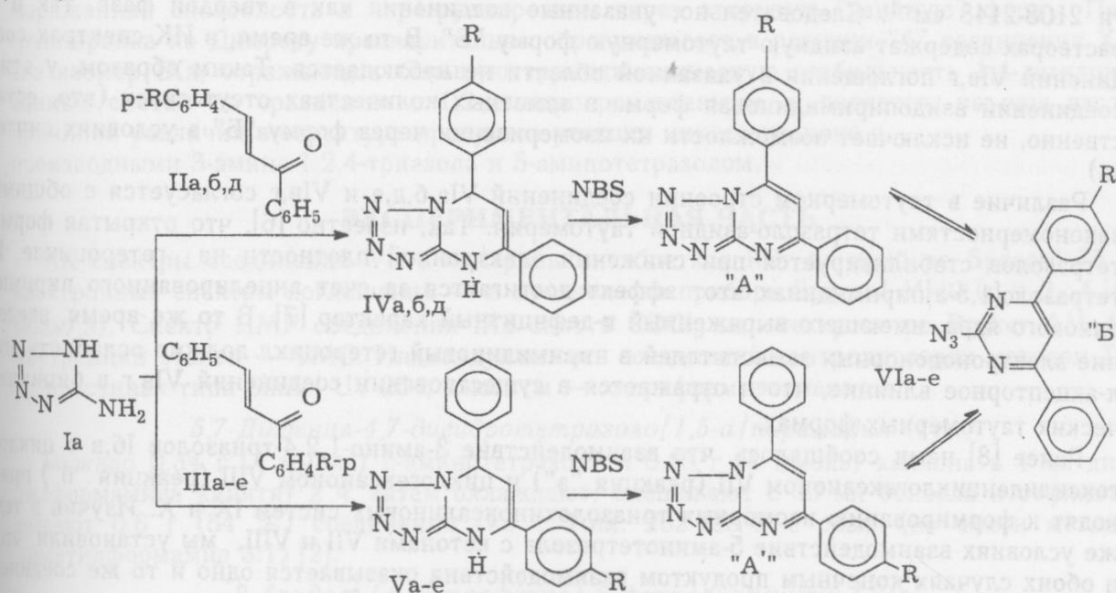
УДК 547.859

СИНТЕЗ И ТЕТРАЗОЛО-АЗИДНАЯ ТАУТОМЕРИЯ 5,7-ДИАРИЛ- ТЕТРАЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИНОВ

© 1999 С.М.Десенко, Е.С.Гладков, А.С.Кагановский, С.А.Комыхов, В.Д.Орлов

Реакцией 5-аминотетразола с ароматическими α,β -непредельными кетонами синтезированы 5,7-диарил-4,7-дигидротетразоло[1,5-а]пиримидины. Действием N-бромсукцинимидом на полученные дигидропроизводные осуществлена гетероароматизация пиримидинового цикла. Показано, что в растворах CCl_4 и в твердой фазе 5,7-диарилтетразолопиримидины могут существовать как в виде циклической (тетразольной), так и открытой (азидной) таутомерных форм. Предложен метод формирования тетразолопиримидинового цикла взаимодействием 5-аминотетразола с циклогексаноном.

Удобным региоселективным методом синтеза азолопиримидиновых систем с узловым атомом азота является циклоконденсация aminoazoles с непредельными кетонами [1]. Однако, в случае неэквивалентно замещенных тетразоло[1,5-а]пиримидинов, решение вопроса о положении заместителей в пиримидиновом ядре требует учета не только направленности формирования пиримидинового цикла, но и возможности тетразоло-азидных таутомерных переходов конечных соединений. Целью настоящей работы явился синтез неэквивалентно замещенных 5,7-диарил-4,7-дигидротетразоло[1,5-а]пиримидинов и исследование строения продуктов их гетероароматизации. Соединения IV, V были получены кипячением растворов 5-аминотетразола (Ia) и замещенных халкона IIa,б,д и IIIa-e в диметилформамиде; их характеристики совпали с литературными [2]. Попытки синтеза 7-(4-нитрофенил)-5-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5-а]пиримидина IVe в этих условиях оказались безуспешными в связи с существенным осмолением реакционной смеси. Взаимодействие аминотетразола Ia с 4-нитрохалконом IIe удалось осуществить в кипящем бутаноле, однако и в этом случае циклоконденсация осложнялась окислительными процессами, и конечным продуктом реакции оказалось соединение VIe. Целевое дегидрирование производных IV, V в соединения VI осуществлялось действием N-бромсукцинимидом (NBS).



IV-VI: а R = H, б R = CH₃, в R = CH₃O, г R = (CH₃)₂N, д R = Br, е R = NO₂.

Оказалось, что гетероароматизация изомерных пар дигидротетразолопиримидинов, отличающихся положением заместителя R (соединений IVa и Va, IVб и Vб, IVг и Vг) приводит к одним и тем же соединениям. Кроме того, к одному и тому же веществу VIe приводит как конденсация аминотетразола с 4-нитрохалконом IIe, так и обработка NBS соединения Ve. Известно [3], что замещенные тетразолопиримидины способны к переходам в открытые азидные формы. В азидных таутомерах "Б" изучаемых соединений положения 4 и 6 гетероцикла, занимаемые арильными заместителями, полностью эквивалентны, следовательно, наблюдаемое явление следует связать с тетразоло-азидной таутомерией. Образование одних и тех же веществ из пар изомерных дигидропроизводных в этом случае может быть связано либо с существованием соединений VI в азидной форме "Б", либо с протеканием в условиях их синтеза быстрых изомеризационных процессов с участием этой формы.

Таблица 1. Характеристики соединений VIa-e*

Соединение	R	Т.пл., °C	ИК спектр (KBr), ν_{N_3} , см ⁻¹	УФ спектр λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)	Выход, %
VIa	H	97	2108, 2130, 2145	319 (12.8)	80
VIб	CH ₃	108-109	2108, 2132, 2147	324 (12.9)	80
VIв	OCH ₃	120-121	-	351 (10.7)	90
VIг	N(CH ₃) ₂	136-138	-	403 (10.5)	70
VIд	Br	129-131	2109, 2131, 2147	314 (11.0)	85
VIe	NO ₂	168	2110, 2130, 2148	330 (10.2)	75

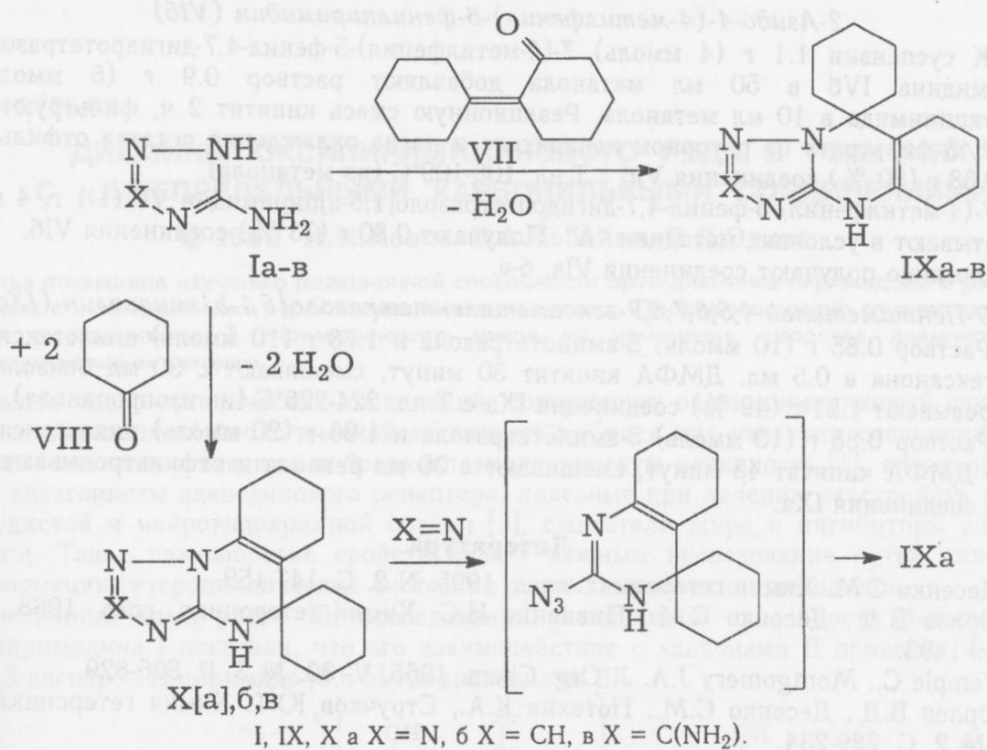
*Соединения IV, V охарактеризованы в [2].

Электронные спектры соединений VIa-д (табл.1) содержат длинноволновую полосу в области 319-403 нм. Положение этой полосы и характер влияния на него заместителей (заметный bathochromic сдвиг в случае R = CH₃O и (CH₃)₂N типичны как для азолопиримидиновых систем, так и для арилзамещенных азидопиримидинов [4,5], и не могут служить полностью однозначным критерием для выбора между таутомерными моно- (Б) и бициклическими (А и А') структурами. Значительно более информативными оказались ИК спектры соединений VIa-д, измеренные нами в таблетках KBr и растворах в CCl₄ (табл.). В спектрах веществ VIa,б,д,е присутствуют три интенсивные полосы ν_{N_3} в области 2108-2148 см⁻¹. Следовательно, указанные соединения как в твердой фазе, так и в растворах содержат азидную таутомерную форму "Б". В то же время, в ИК спектрах соединений VIв,г поглощения в указанной области не наблюдается. Таким образом, у этих соединений азидопиримидиновая форма в заметных количествах отсутствует (это, естественно, не исключает возможности их изомеризации через форму "Б" в условиях синтеза).

Различие в таутомерном строении соединений VIa,б,д,е и VIв,г согласуется с общими закономерностями тетразоло-азидной таутомерии. Так, известно [6], что открытая форма тетразолов стабилизируется при снижении электронной плотности на гетероцикле. В тетразоло[1,5-а]пиримидинах этот эффект достигается за счет аннелированного пиримидинового ядра, имеющего выраженный π -дефицитный характер [7]. В то же время, введение электронодонорных заместителей в пиримидиновый гетероцикл должно ослаблять его π -акцепторное влияние, что и отражается в существовании соединений VIв,г в бициклических таутомерных формах.

Ранее [8] нами сообщалось, что взаимодействие 3-амино-1,2,4-триазолов Ib,в с циклогексиденциклогексаном VII (реакция "а") и циклогексаном VIII (реакция "б") приводят к формированию изомерных триазолохиноксалиновых систем IX и X. Изучив в тех же условиях взаимодействие 5-аминотетразола с кетонами VII и VIII, мы установили, что в обоих случаях конечным продуктом взаимодействия оказывается одно и то же соединение IXa (строение доказано рентгеноструктурным анализом*).

* Результаты рентгеноструктурного анализа будут опубликованы позднее



Различная направленность реакций "а" и "б" при X = CH и C(NH₂) указывает на то, что самоконденсация циклогексанона не может быть первой стадией реакции "б" и формирование пиримидинового цикла протекает путем последовательного взаимодействия аминов Ib,в с двумя молекулами кетона. По нашему мнению, переход от аминов Ib,в к 5-аминотетразолу при практической идентичности условий взаимодействия не может привести к изменению последовательности стадий конденсации этих аминов с циклогексаноном. В тоже время производные тетразола отличается от 1,2,4-триазолов значительно более выраженная способность к перегруппировкам через открытую "азидную" форму. Перегруппировка по Димроту предварительно образующегося в реакции "б" соединения Xa в его изомер IXa, отражающая большую термодинамическую стабильность 1,4-дигидрированных систем по сравнению с 1,2-дигидропроизводными, и является, на наш взгляд, причиной различия в структуре продуктов реакции циклогексанона с производными 3-амино-1,2,4-триазола и 5-аминотетразолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений VIa-e измерены в таблетках KBr на приборе Specord 75 IR; электронные спектры поглощения — в метаноле на приборе Specord M-40 ($c = 2 \dots 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Спектр ПМР соединения IXa снят в CDCl₃ на спектрометре Bruker AM 400, внутренний эталон — ТМС. Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинах типа Silufol UV-254, элюенты — хлороформ, этилацетат.

5,7-Дифенил-4,7-дигидротетразоло[1,5-а]пиримидин (IVa)

Раствор 0.34 г (4 ммоль) 5-аминотетразола и 0.83 г (4 ммоль) халкона в 1 мл диметилформамида кипятят 2 ч, затем охлаждают, смешивают с 30 мл бензола и отфильтровывают 0.6 г (54 %) соединения IVa с Т.пл. 232-233°C с разл. (из смеси метанол-диметилформамид 3:1) [2].

2-Азидо-4-(4-нитрофенил)-6-фенилпиримидин (VIe)

Раствор 0.85 г. (10 ммоль) 5-аминотетразола и 2.3 г (10 ммоль) 1-(4-нитрофенил)-3-фенилпропен-1-она в 30 мл н-бутанола кипятят в течение 3 часов. Охлаждают и отфильтровывают 2.1 г (65 %) соединения VIe с Т.пл. 168°C. (из изопропанола).

2-Азидо-4-(4-метилфенил)-6-фенилпиримидин (VIб)

А. К суспензии 1.1 г (4 ммоль) 7-(4-метилфенил)-5-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5-а]пиримидина IVб в 50 мл метанола добавляют раствор 0.9 г (5 ммоль) N-бромсукцинимиды в 10 мл метанола. Реакционную смесь кипятят 2 ч, фильтруют, отгоняют 2/3 фильтрата на ротационном испарителе и после охлаждения остатка отфильтровывают 0.88 г (80 %) соединения VIб с Т.пл. 108-109°C (из метанола).

Б. 7-(4-метилфенил)-5-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5-а]пиримидин Vб (1.1 г, 4 ммоль) обрабатывают в условиях методики "А". Получают 0.80 г (73 %) соединения VIб.

Аналогично получают соединения VIа, б-е.

9,9-Пентаметил-4,5,6,7,8,9-гексаметилентетразоло[5,1-б]хиназолин (IXа).

А. Раствор 0.85 г (10 ммоль) 5-аминотетразола и 1.78 г (10 ммоль) циклогексилиден-циклогексанона в 0.5 мл ДМФА кипятят 30 минут, смешивают с 30 мл бензола и отфильтровывают 1.21 г (49 %) соединения IXа с Т.пл. 224-226°C (из изопропанола).

Б. Раствор 0.85 г (10 ммоль) 5-аминотетразола и 1.96 г (20 ммоль) циклогексанона в 0.5 мл ДМФА кипятят 45 минут, смешивают с 30 мл бензола и отфильтровывают 1.65 г (67%) соединения IXа.

Литература

1. Десенко С.М. Химия гетероцикл. соед. 1995. N 2. С. 147-159.
2. Орлов В.Д., Десенко С.М., Пивненко Н.С. Химия гетероцикл. соед. 1988. № 11. С. 1489-1493.
3. Temple C., Montgomery J.A. J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 3. P. 826-829.
4. Орлов В.Д., Десенко С.М., Потехин К.А., Стручков Ю.Т. Химия гетероцикл. соед. 1988. № 2. С. 229-234.
5. Десенко С.М. Дисс. ... канд. хим. наук. Харьков. 1986. 169 с.
6. Гетероциклические соединения/Под ред. Эльдерфильда. Т. 8. М.: Мир. 1969. С. 53.
7. Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М.: Химия. 1985. 280 с.
8. Десенко С.М., Орлов В.Д., Эстрада Х. Химия гетероцикл. соед. 1990. № 7. С. 938-941.

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). S.M.Desenko, E.S.Gladkov, A.S.Kaganovskiy, S.A. Komykhov, V.D.Orlov. Synthesis and tetrazolo-azide tautomerism of 5,7-diaryltetrazolo[1,5-a]pyrimidines.

5,7-Diaryl-4,7-dihydro-tetrazolo[1,5-a]pyrimidines were synthesized by the reaction of 5-aminotetrazole with aromatic α,β -unsaturated ketones. By the action of N-bromosuccinimide on the obtained dihydroderivatives the heteroaromatization of dihydropyrimidine ring have been carried out. It has been shown that 5,7-diaryltetrazolo[1,5-a]pyrimidines can exist as a cyclic (tetrazole) form and open tautomeric one as well in both CCl_4 solution and solid phase. The method of formation of dihydro-tetrazolopyridine derivatives by the condensation of 5-aminotetrazole with cyclohexane was suggested.

УДК 547.779.07

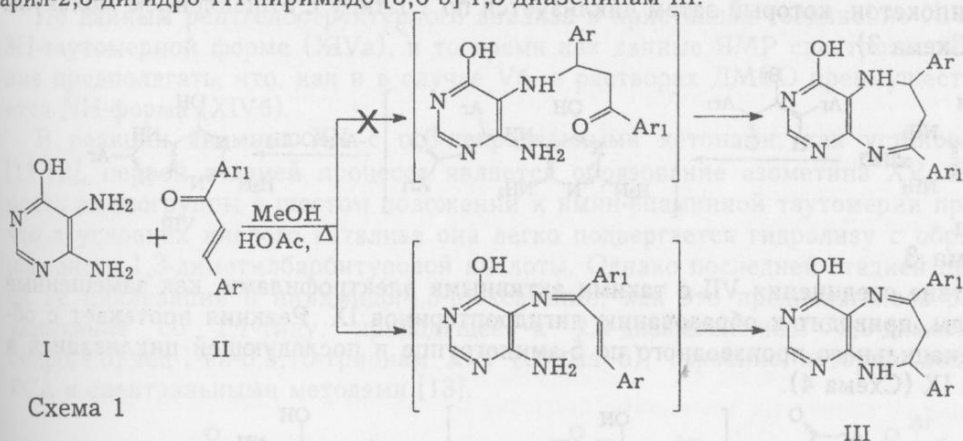
ДИАМИНЫ ОКСИПИРИМИДИНОВОГО РЯДА В РЕАКЦИЯХ С α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 1999 Н.Н.Колос, В.А.Чебанов, В.Д.Орлов

Статья посвящена изучению реакционной способности орто-диаминов пириимидового ряда в реакциях с непредельными карбонильными соединениями. Проанализировано влияние заместителя в положении 2 пириимидинового цикла на изменение сродства диаминов к α,β -непредельным кетонам.

Большое число органических соединений, содержащих оксипириимидиновый фрагмент, обладают выраженной биологической активностью. Среди них известны соединения, проявляющие антиаллергическую и бронхоспазмолитическую активность [1], антидепрессанты [2], антагонисты аденозинового рецептора, полезные при лечении расстройств сердечно-сосудистой и нейроэндокринной систем [3], сжигатели жира и ингибиторы аппетита [4] и т.д. Такое разнообразие свойств делает важным исследование путей синтеза и трансформации гетероциклических систем на основе аминоксипириимидинов.

Проведенные нами ранее [5] исследования реакционной способности 4-окси-5,6-диаминопириимидина I показали, что его взаимодействие с халконами II приводит к 2,4-диарил-2,3-дигидро-1Н-пириимидо-[5,6-b]-1,5-дiazепинам III.

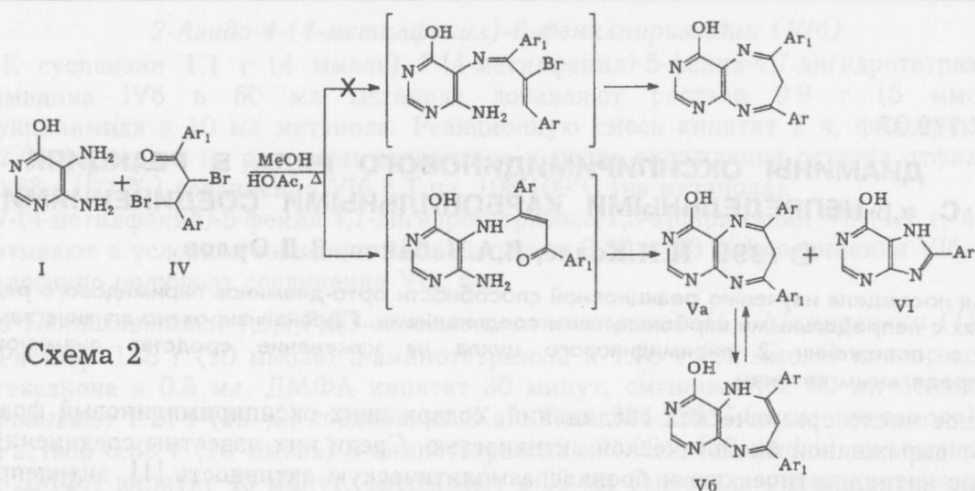


Было высказано предположение, что реакция проходит через стадию 1,2-нуклеофильного присоединения (образование азометина), а не β -аддукта по $C=C$ связи непредельного кетона (1,4-присоединение) (Схема 1).

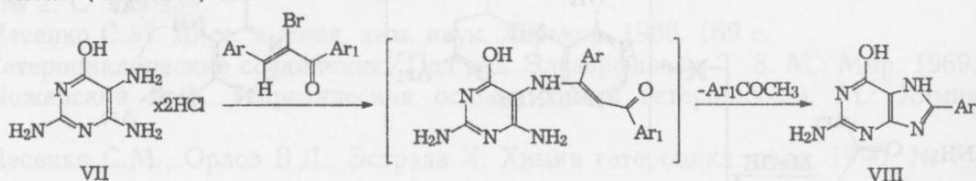
В то же время реакция диаминa I с α,β -дибромпроизводными непредельных кетонов проходит через стадию образования промежуточного β -енаминокетона, выделить который из реакционной среды не удалось [6]. В дальнейшем кетоны циклизуются в пириимидо-1,5-дiazепины V, строение которых подтверждено спектральными методами. Косвенным доказательством такого пути взаимодействия является выделение в ходе реакции пуринов VI, как результат трансформации β -аминокетонов. Альтернативный путь реакции с образованием азометина в этом случае не наблюдается.

Следует отметить, что пириимидо-1,5-дiazепины могут существовать как в NH- (V6), так и в 3H- (Va) таутомерных формах. Причем, как следует из имеющихся ЯМР спектральных данных, в растворах ДМСО преимущественно реализуется NH-форма.

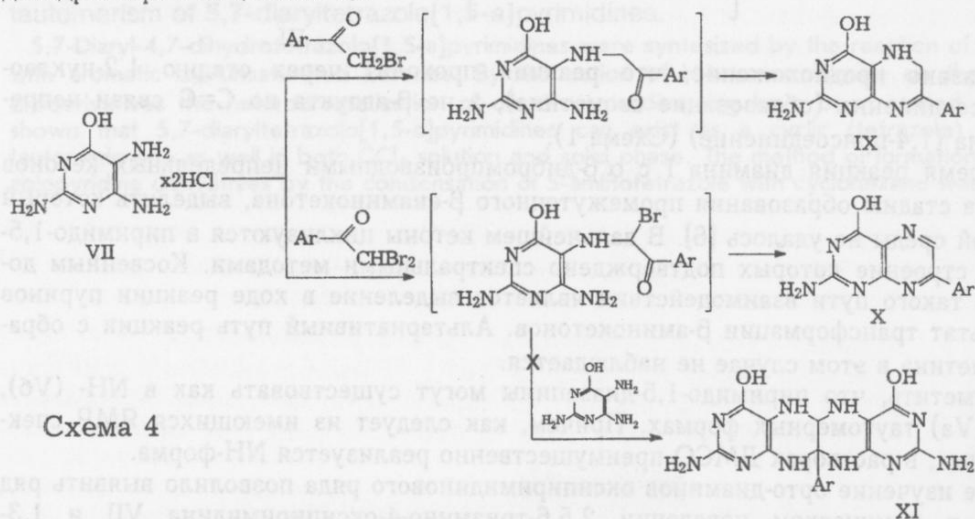
Дальнейшее изучение орто-диаминов оксипириимидинового ряда позволило выявить ряд особенностей в химическом поведении 2,5,6-триамино-4-оксипириимидина VII и 1,3-диметил-5,6-диаминоурацила XII. Так, введение аминогруппы во второе положение в триамине VII приводит к резкому снижению его реакционной способности по сравнению с I [7]. Основание VII не взаимодействует с халконами, дибром- или монобромпроизводными. Аналогично ведут себя 5,6-диаминоурацил и 2-тио-5,6-диаминоурацил.



Дигидрохлорид 2,5,6-триамино-4-оксипиримидина имеет более выраженную реакционную способность. Однако попытки ввести его во взаимодействие с халконами или дибромхалконами приводили либо к осмолению исходных веществ (в среде ДМФА или уксусной кислоты), либо к выделению их в неизменном виде (в спиртах C_2-C_5). Когда же в качестве электрофильных компонент выступают 1-арил-3-(4-нитрофенил)-2-бром-пропен-1-оны, реакция с дигидрохлоридом VII приводит к пурину VIII, т.е. образуется промежуточный β -аминокетон, который затем циклизуется по 1,1-типу с отщеплением молекулы ацетофенона (Схема 3).

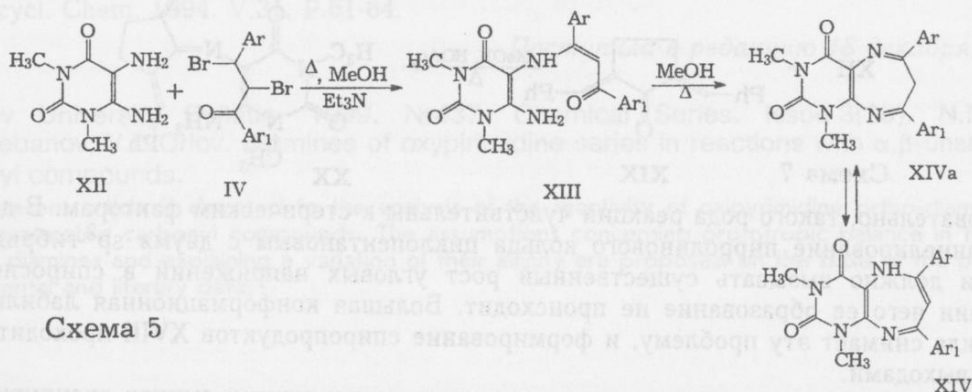


Взаимодействие соединения VII с такими активными электрофилами, как замещенные фенацилбромиды, приводит к образованию дигидроптеринов IX. Реакция протекает с образованием фенацильного производного по 5-аминогруппе и последующей циклизацией в дигидроптерин IX (Схема 4).



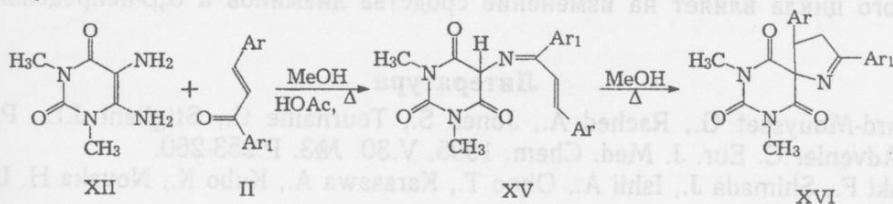
В свою очередь, при взаимодействии с ω,ω -дибромацетофенонами триамин VII дает птерины X. Соединения типа XI, образование которых можно было предполагать на основании имеющихся литературных данных [8], нами выделены не были.

Активнее в реакциях с α,β -непредельными кетонами ведет себя 1,3-диметил-5,6-диаминоурацил XII. Согласно литературным данным [9,10], взаимодействие соединения XII как с α,β -дибромхалконами, так и с α -бромхалконами в условиях основного катализа протекает с образованием устойчивого β -енаминокетона XIII. Длительное кипячение соединения XIII в метаноле (этаноле) приводит к циклизации и выделению в качестве основного продукта реакции 2,4-диарил-7,9-диметилпиримидо[4,5-*b*]-1,5-дiazепин-6,8-диона (XIV) (Схема 5). Альтернативный путь, предполагающий образование азометина, не реализуется, что подтверждается как спектральными данными, так и рентгеноструктурным анализом.



По данным рентгеноструктурного анализа в кристаллах соединение XIV существует в 3Н-таутомерной форме (XIVa), в то время как данные ЯМР спектроскопии дают основание предполагать, что, как и в случае Vб, в растворах ДМСО преимущественно реализуется NH-форма (XIVб).

В реакции диамина XII с α,β -непредельными кетонами, как установлено авторами [11,12], первой стадией процесса является образование азометина XV. Большая склонность аминогруппы в шестом положении к имин-енаминной таутомерии приводит к тому, что в условиях кислого катализа она легко подвергается гидролизу с образованием производного 1,3-диметилбарбитуровой кислоты. Однако последней стадией процесса является не циклизация в пиримидо[4,5-*b*]оксазепин, как это предполагалось ранее [11,12], а замыкание по 1,1-типу, приводящее к 2,4-дизамещенным 7,9-диметил-1,7,9-триаза-спиро[4,5]-дец-1-ен-6,8,10-трионам XVI (Схема 6), строение которых доказано методом РСА и спектральными методами [13].



При взаимодействии амина XII с арилиденциклоалканонами, имеющими фиксированную S-цис-еноновую структуру, направленность взаимодействия не меняется [14]. Так, продуктами взаимодействия 1,3-диметил-5,6-диаминоурацила XII с моно- и дибензилиденциклогексанонами XVII являются аннелированные циклогексановым кольцом спиро[4,5]децены XVIII, в то время как в случае дибензилиденциклопентанона XIX реакция останавливается на стадии образования азометина XX (Схема 7).

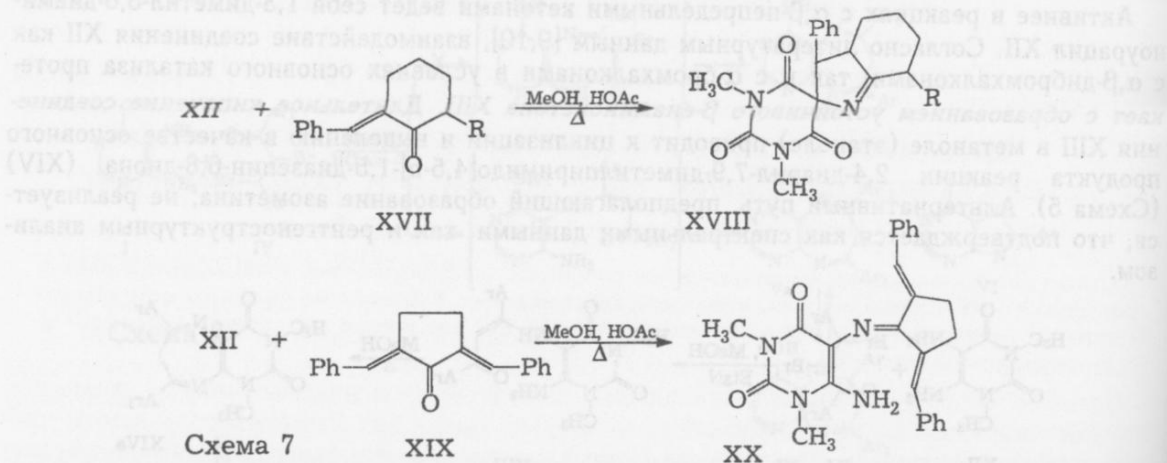


Схема 7

Следовательно, такого рода реакции чувствительны к стерическим факторам. В данном случае аннелирование пирролинового кольца циклопентановым с двумя sp^2 -гибридными центрами должно вызывать существенный рост угловых напряжений в спиросистеме, вследствие чего ее образование не происходит. Большая конформационная лабильность карбоцикла снимает эту проблему, и формирование спиропродуктов XVIII проходит с хорошими выходами.

Таким образом, сравнительная характеристика представленных аминов оксипиримидинового ряда выявляет значительные отличия в их реакционной способности. Если 4-окси-5,6-диаминопиримидин I проявляет в реакциях с α,β -непредельными кетонами свойства типичных ароматических орто-диаминов и реагирует исключительно как 1,4-бинуклеофил, то 1,3-диметил-5,6-диаминоурацил XII характеризуется иной направленностью взаимодействия, обусловленной легкостью гидролиза шестой аминогруппы и высокой подвижностью протона в пятом положении промежуточного соединения XV. В свою очередь, 2,5,6-триамино-4-оксипиримидин VI, 5,6-диаминоурацил и 2-тио-5,6-диаминоурацил проявляют значительно низкую реакционную способность по отношению к непредельным кетонам. Согласно литературным данным [15] алкилирование окси- или тио-группы во втором положении пиримидинового цикла приводит к резкому увеличению реакционной способности соответствующих диаминов. Таким образом, совокупность представленных результатов позволяет прийти к заключению, что именно заместитель во втором положении пиримидинового цикла влияет на изменение сродства диаминов к α,β -непредельным кетонам.

Литература

1. Baziard-Mouysset G., Rached A., Jones S., Tournaine C., Stigliani J.L., Payard M., Javo J.C., Advenier C. Eur. J. Med. Chem. 1995. V.30. №3. P.253-260.
2. Suzuki F., Shimada J., Ishii A., Ohno T., Karasawa A., Kubo K., Novaka H. US 5, 290, 782. 1994.
3. Daluge S.M., Leighton H.J. EP 203, 721. 1986.
4. Suzuki F., Shimada J., Koike N., Nikamura J., Shioazaki S., Ichikawa S., Ishii A., Nonaka H. JP02 56, 428. 1990.
5. Орлов В.Д., Колос Н.Н., Жидкова Е.В., Папиашвили И.З. Хим. гетероцикл. соед. 1991. №2. С.250-255.
6. Колос Н.Н., Орлов В.Д., Юрьева Е.Ю., Жидкова Е.В. Хим. гетероцикл. соед. 1993. №10. С.1409-1414.
7. Чебанов В.А., Колос Н.Н., Орлов В.Д. Тези доповідей XVIII Української конференції з органічної хімії. Дніпропетровськ. 1998. С.299
8. Немерюк М.П., Лиховидова М.М., Мищев И.Д., Сафонова Т.С. Хим. гетероцикл. соед. 1986. №4. С.566-570.
9. Орлов В.Д., Колос Н.Н., Туэни М., Юрьева Е.Ю., Ивков С.М. Хим. гетероцикл. соед. 1992. №7. С.947-954.

10. Колос Н.Н., Шишкин О.В., Орлов В.Д., Стручков Ю.Т. Хим. гетероцикл. соед. 1995. №4. С.551-557.
11. Орлов В.Д., Папиашвили И.З., Григоров П.А. Хим. гетероцикл. соед. 1983. №5. С.671-676.
12. Орлов В.Д., Папиашвили И.З. Хим. гетероцикл. соед. 1985. №2. С.241-246.
13. Колос Н.Н., Орлов В.Д., Чебанов В.А., Шишкин О.В., Кузнецов В.П., Куликов А.Ю. Хим. гетероцикл. соед. 1996. №7. С.978-983.
14. Колос Н.Н., Чебанов В.А., Орлов В.Д. / в печати.
15. Insuasty B., Ramos M., Quiroga J., Sanchez A., Nogueras M., Hanold N., Meier H. J. Heterocycl. Chem. 1994. V.31. P.61-64.

Поступила в редакцию 18 декабря 1998 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). N.N.Kolos, V.A.Chebanov, V.D.Orlov. Diamines of oxypirimidine series in reactions with α,β -unsaturated carbonyl compounds.

The present article is devoted to the analysis of the reactivity of oxypirimidine ortho-diamines and some unsaturated carbonyl compounds. The assumptions concerning prototropic balance in the molecules of diamines and explaining a variation of their affinity are proposed on the base of the presented experimental and literary data.

УДК 547.572+547.772+541.128

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

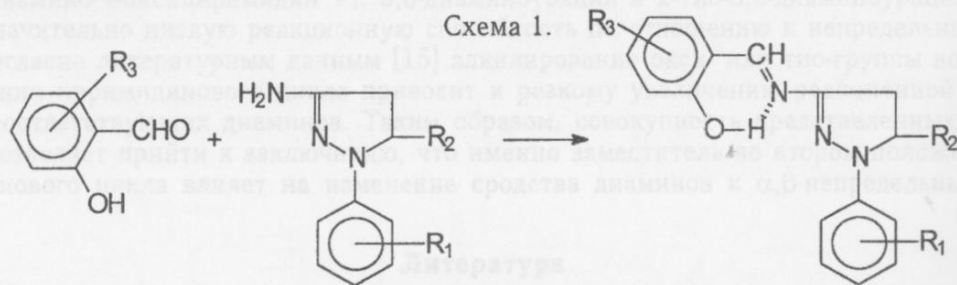
III. 1-АРИЛ-3-(R'-САЛИЦИЛИДЕН)АМИНО-5-R-2-ПИРАЗОЛИНЫ

© 1999 А.П.Шкумат

Реакцией 5-R-замещенных 3-амино-1-арил-2-пиразолинов с R'-салициловыми альдегидами синтезированы 1-арил-3-(R'-салицилиден)амино-5-R-2-пиразолины. Обсуждены данные спектров поглощения и люминесценции.

Основания Шиффа (азометины) известны широтой использования в химических превращениях [1], многофункциональным применением их в научных и технических целях [2, 3]. Осуществляя поиск новых соединений, которые проявляют люминесцентные свойства, мы обратили внимание на тот факт, что 3-амино-1-арил-5-R-2-пиразолины, интенсивно люминесцирующие в кристаллическом состоянии ($\lambda_{\text{фл}}=382-413$ нм), являются удобными исходными веществами для синтеза азометиновых аналогов 3-стирил-1-фенил-5-R-2-пиразолинов – эффективных люминофоров [4]; однако известно [3], что азометины без внутримолекулярной водородной связи, как правило, не люминесцируют. В связи с этим представляло интерес синтезировать 1-арил-3-(R'-салицилиден)амино-5-R-2-пиразолины и решить вопрос о пригодности этих соединений в качестве люминофоров.

Синтез 1-(4-R₁-фенил)-3-(R₃-салицилиден)амино-5-R₂-2-пиразолинов (см. табл. 1) мы осуществили взаимодействием 3-амино-1-(4-R₁-фенил)-5-R₂-2-пиразолинов (соед. I-VI, см. схему 1) с R₃-салициновыми альдегидами с использованием различных растворителей (см. экспериментальную часть), однако, следует отметить, что наиболее универсальным, экономичным и позволяющим получить соединения достаточной чистоты оказался диметилформамид (ДМФА).



I-VI

- | | |
|--|---|
| I R ₁ =H; R ₂ =H; | II R ₁ =4-CH ₃ ; R ₂ =H; |
| III R ₁ =4-Cl; R ₂ =H; | IV R ₁ =4-Br; R ₂ =H; |
| V R ₁ =H; R ₂ =C ₆ H ₅ ; | VI R ₁ =H; R ₂ =4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ ; |
| R ₃ =H; 5-NO ₂ ; 5-Br; | 4-C ₂ H ₅ O-; 4-(CH ₃) ₂ N-; 4-OH-; 4-HO-5-C ₆ H ₁₃ -; 4-CH ₃ O-; |
| 5,6-CH=CH-CH=CH-. | |

Синтезированные нами азометины (табл. 1) представляют собой интенсивно окрашенные (от желтого до красного цвета различных оттенков) кристаллические вещества. Для перекристаллизации, в основном, использовался диоксан на том основании, что он, как апротонный растворитель, не будет способствовать гидролизу азометинов.

В ИК спектрах азометинов наблюдается исчезновение полос поглощения соответствующих 3-амино-2-пиразолинам ($\delta_{\text{N-H}}$ 1669 см⁻¹, $\nu_{\text{N-H}}$ 3406-3453 см⁻¹). Поглощение характерных для синтезированных соединений групп проявляются, в основном, только в области "отпечатков пальцев": деформационные колебания метиленовой группы 2-пиразолинового цикла – 1453-1479, 1290-1302, 1235-1253, 725-756 см⁻¹; поглощение связи C=N

азометинов совпадает с аналогичным поглощением 2-пиразолинового цикла и полосами $\nu_{C=C}$ ароматических фрагментов – 1590-1615 см^{-1} , ν_{Ar-H} 2995-3059 см^{-1} .

Таблица 1. 1-(4- R_1 -фенил)-3-(R_3 -салицилиден)амино-5- R_2 -2-пиразолины

№ соед.	R_1	R_2	R_3	Условия синтеза				Спектры	
				метод	Время, мин (час)	выход %	Т.пл. °C	электр. погл. (ацетонитрил) $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$ л/моль·см)	флуор. (кристаллы) $\lambda_{\text{макс}}$, нм
Va	H	C_6H_5 -	H	B	15	97	234	475 (15.7)	586
VIa	H	4- CH_3O - C_6H_4 -	H	B	15	86	190	450 (22.2)	608
Ia	H	H	H	B	20	64	227	433 (13.7)	614
IIa	4- CH_3 -	H	H	B	20	63	208	443 (21.2)	642
IIIa	4-Cl-	H	H	B	20	66	218	435 (19.0)	595
IVa	4-Br-	H	H	B	20	56	165	433 (21.0)	599
VIb	H	4- CH_3O - C_6H_4 -	5- NO_2 -	B	5	94	130	450 (18.3)	595
VIb	H	4- CH_3O - C_6H_4 -	5-Br-	B	5	88	167	424 (17.1)	618
Ib	H	H	5,6- $CH=CH$ - $CH=CH$ -	B	5	91	248	465 (14.8)	642
IIb	4- CH_3 -	H	5,6- $CH=CH$ - $CH=CH$ -	B	5	95	127	432 (16.1)	672
IIIb	4-Cl-	H	5,6- $CH=CH$ - $CH=CH$ -	B	5	83	130	463 (21.6)	651
Ib	H	H	4- C_2H_5O -	B	25	54	185	435 (—)	571
Iг	H	H	4-(C_2H_5) N -	B	240	30	198	449 (40.2)	606
Iд	H	H	4- HO -	Г	(24)	59	245	430 (24.0)	615
Ie	H	H	4- HO -5- C_6H_{13} -	Г	(24)	61	255	431 (—)	588
Iж	H	H	5-Br-	B	15	78	286	445 (—)	690
Iз	H	H	4- CH_3O -	A	10	70	226	440 (25.0)	635

Анализ электронных спектров поглощения синтезированных соединений, измеренных в ацетонитриле, показывает, что окраска азометинов в растворе (по сравнению с кристаллическим состоянием) в большинстве случаев смещена в сторону коротких волн. Длинноволновая полоса в электронных спектрах поглощения азометинов, измеренных в ацетонитриле, находится в интервале длин волн 424-475 нм, что соответствует желтой окраске растворов. Характерной особенностью соединений является присутствие в них салицилиденового фрагмента, который, являясь составной частью основной хромофорной цепи $Ar-C=N-C=N-\ddot{N}-Ar$, оказывает дополнительное влияние на связь $C=N$ посредством внутримолекулярной водородной связи (в кристаллическом состоянии).

Синтезированные азометины интенсивно люминесцируют в твердом состоянии в области 571-690 нм. Следует отметить, что корректно охарактеризовать квантовый выход люминесценции в данном случае не представляется возможным, однако следует указать на наиболее интенсивно флуоресцирующие соединения – IIIa, IVa, VIa. В растворе, вследствие сольватационных эффектов, люминесценция синтезированных соединений в обычных условиях не наблюдается. Таким образом, создается предпосылка к использованию исследованных азометинов в качестве пигментов, люминесцирующих в красной области спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры изученных соединений измерены в таблетках KBr на спектрометре "Specord IR-75"; электронные спектры поглощения – в ацетонитриле на спектрофотометре "Specord M-40"; спектры флуоресценции твердых образцов – на спектрофлуориметре "Hitachi F-4010".

3-Амино-1-(4- R -фенил)-2-пиразолины (соединения I-IV). Синтез осуществляли аналогично методике, приведенной в литературе [5] с изменениями в концентрации реагентов и подходе к завершению реакции. К раствору метилата натрия, приготовленному из 5 г металлического натрия и 250 мл абсолютного метанола, последовательно прибавляли 1 моль фенилгидразина (или замещенного фенилгидразина) и 1.1 моль акрилонитрила (реакция экзотермическая, поэтому требуется осторожное прибавление). Затем смесь кипятили с обратным холодильником на бане (95-100°C) в течение 2.5 часа. С началом кри-

сталлизации продукта реакционную смесь резко охлаждали на 10-15°C и продолжали нагревание. Через 1-2 часа продукт отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из диоксана. Температура плавления I-IV продуктов соответствует литературным данным [5].

3-Амино-1,5-дифенил-2-пиразолин (V). В 75 мл абсолютного метанола последовательно растворяли 1 г металлического натрия (порциями по 0.3 г), 5 мл фенилгидразина и 5.5 мл циннамоилнитрила. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 4-х часов до экзотермической кристаллизации продукта, который затем отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси толуол-гексан. Выход 5 г, т.пл. 195°C.

Аналогично получали соединение VI исходя из нитрила 4-CH₃O-коричной кислоты и фенилгидразина. Т.пл. 145°C.

Основания Шиффа получали с использованием различных вариантов синтеза.

Метод А. 1-Фенил-3-(салицилиден)амино-2-пиразолин (Ia). К раствору 0.76 г (0.0062 моль) салицилового альдегида и 1.0 г (0.0062 моль) 1-фенил-3-амино-2-пиразолина в 12 мл изопропилового спирта добавляли несколько кристаллов (10-20 мг) хлористого цинка и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 минут. Осадок отфильтровывали, промывали водой, метанолом и перекристаллизовывали из диоксана. Выход 1.5 г (69%), т.пл. 234°C.

Метод Б. 1-Фенил-3-(4-этоксисалицилиден)амино-2-пиразолин (Iб). Раствор 0.8 г (0.005 моль) 4-этоксисалицилового альдегида, 0.8 г (0.005 моль) 1-фенил-3-амино-2-пиразолина в 3.5 мл ДМФА нагревали при 140-150°C в течение 25-30 минут, осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством метанола, перекристаллизовывали из диоксана. Выход 0.8 г (54%), т.пл. 185°C.

Метод В. 1-Фенил-3-(5-бромсалицилиден)амино-2-пиразолин (Iж). Раствор 0.92 г (0.005 моль) 5-бромсалицилового альдегида и 0.8 г (0.005 моль) 1-фенил-3-амино-2-пиразолина в 15 мл спирта кипятили с обратным холодильником в течение 15 минут. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из диоксана. Выход 1.3 г (78%), т.пл. 264°C.

Метод Г. 1-Фенил-3-(4-гидроксисалицилиден)амино-2-пиразолин (Iе). Смесь 0.5 г (0.0036 моль) 2,4-дигидроксibenзальдегида и 0.5 г (0.0031 моль) 1-фенил-3-амино-2-пиразолина в 2 мл ДМФА нагревали для гомогенизации и оставляли при 20° на сутки. Образовавшийся осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из диоксана (при быстром охлаждении). Выход – 0.6 г (59%), т.пл. 245°C.

Синтезированные соединения проанализированы на содержание азота, полученные данные в пределах допустимых отклонений (менее 0.2%) соответствуют вычисленным.

Литература

1. Минбаев Б.У. Шиффовы основания. Алма-Ата: Наука. 1989. 140с.
2. Минбаев Б.У., Яшнова Н.И. Физико-химические свойства шиффовых оснований. Алма-Ата: Наука. 1990. 232с.
3. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л: Химия. 1984. 336с.
4. Шкумат А.П. Вестник Харьковского университета. 1998. Химия. № 2. С. 126-128.
5. Amorretti L., Bellotti A. Ann. Chim (Rome). 1966. V. 56. № 4. P. 332-338 – С.А. 65:2244^{b-г}.

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). A.P.Shkumat. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. III. 1-Aryl-3-(R'-salicylidene)amino-5-R-2-pyrazolines.

The 1-aryl-3-(R'-salicylidene)amino-5-R-2-pyrazolines were prepared by reaction of 5-R-substituted 3-amino-1-aryl-2-pyrazolines with R'-salicylaldehyde. The data of the absorption and luminescence spectra are discussed.

УДК 541.8

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ОБЫЧНОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ.

II. АЦЕТОНИТРИЛ, АЦЕТОН, ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

© 1999 С.М.Кийко, В.В.Уржунцева, Е.Ф.Иванова, Н.В.Патюпина, Ю.Н.Суров

Изучены ИК спектры растворов ацетонитрила, ацетона и диметилсульфоксида с H_2O и D_2O в области валентных колебаний $OH(OD)$ -групп воды и CH -групп органического компонента, практически во всей области составов. На основании анализа изменений формы соответствующих полос, с изменением состава изученных систем, показано, что ДМСО является более гидрофобным веществом, по сравнению с АЦ. АН и АЦ, как вещества, характеризующиеся меньшим по сравнению с водой донорным числом, образуют в смесях преимущественно сольваты воды, в то время как ДМСО, обладающий большим донорным числом по сравнению с водой, образует в смесях как сольваты воды, так и гидраты ДМСО.

Настоящая работа является продолжением Сообщения I [1] и посвящена изучению ИК-спектров растворов ацетонитрила (АН), ацетона (АЦ) и диметилсульфоксида (ДМСО) в обычной (H_2O) и тяжелой (D_2O) воде. Содержание D_2O в тяжелой воде составляло не менее 99.5%. ИК-спектроскопические исследования проводились согласно методики, подробно описанной ранее [1], во всей области составов от чистой воды до чистого органического компонента (L).

Выбор АЦ и ДМСО в качестве объектов исследования был обусловлен следующим. Молекула АЦ полярна ($\mu = 2.75\text{--}2.80$ D при 298 K и $DN = 17.0$) и имеет плоское строение [2-3], в то время как ДМСО ($\mu = 3.90$ D при 298 K и $DN = 29.8$), являясь полным структурным аналогом АЦ, имеет пирамидальное строение молекулы [4-5], а молекула изученного ранее АН ($\mu = 3.4\text{--}3.45$ D при 298 K и $DN = 14.1$) имеет линейное строение [6-7]. При переходе от ДМСО к АЦ число неполярных и полярных групп, форма и размер молекулы практически не меняются. Различия между ними связаны главным образом с малой величиной заряда на атоме кислорода молекулы АЦ и значительно более слабыми связями вода-L [8] по сравнению со связями вода-вода и вода-L для ДМСО [3, 9-11]. Переход от молекул ДМСО и АЦ к молекулам АН связан с уменьшением числа неполярных групп при образовании связей вода-L, более слабых по сравнению со связями вода-вода [12].

Если учесть, что молекулы воды в чистой воде имеют близкое к тетраэдрическому окружение, то можно ожидать в ряду АН-АЦ-ДМСО наиболее эффективного взаимодействия с водой молекул ДМСО, ребро $S^{\delta+}=O^{\delta-}$ которых, возможно, будет включаться в пространственную сетку H-связей воды по дефектным ее участкам. В случае же внедрения молекул ДМСО в упорядоченную сетку H-связей воды также не должно наблюдаться сильных ее искажений, поскольку электроотрицательные атомы кислорода, имеющие некоторый отрицательный заряд, и серы, имеющие некоторый положительный заряд, благодаря пирамидальному строению молекулы не должны испытывать блокирующего действия со стороны CH_3 -групп. Однако сами CH_3 -группы молекулы ДМСО в этом случае должны испытывать сильное влияние водного окружения, поскольку молекула ДМСО "фиксируется" определенным образом за счет $S=O$ -группы на сетке H-связей воды.

Для АН и АЦ, имеющих линейные и плоские молекулы, будут наблюдаться противоположные закономерности, поскольку положительно заряженный атом углерода в той или иной степени блокируется CH_3 -группами. В этом случае эффективное взаимодействие с водой может осуществляться только через отрицательно заряженный атом кислорода (АЦ) или азота (АН), что должно вызывать возмущение сетки H-связей воды. В этих случаях молекулы неэлектролитов будут в меньшей степени "связаны" с сеткой H-связей воды, и их группы CH_3 будут занимать энергетически наиболее выгодные положения с наименьшим влиянием на них окружающих молекул воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1-3 приведены ИК спектры растворов ДМСО, АЦ и АН в тяжелой воде в области $2100-3150\text{ см}^{-1}$, соответственно. Здесь же приведены полосы симметричных и антисимметричных валентных колебаний OD-групп D_2O в CCl_4 . Положение этих полос не зависит от разбавления раствора обезвоженным CCl_4 и соответствует валентным колебаниям OD-групп D_2O в мономерном состоянии в CCl_4 . Полоса валентных колебаний OH-групп H_2O , по сравнению с полосой OD-групп D_2O , является менее разрешенной, в связи с чем все дальнейшие выкладки будут основываться именно на характере изменения последней.

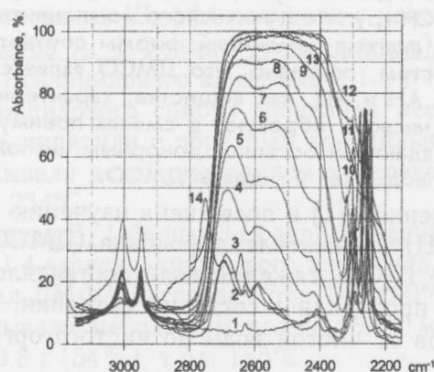


Рис. 1. Полоса валентных колебаний OD-групп тяжелой воды в смесях АН- D_2O . 1- АН; 2- 94.9; 3- 90.3; 4- 80.2; 5- 70.2; 6- 60.6; 7- 50.5; 8- 40.4; 9- 30.4; 10- 20.2; 11- 10.1; 12- 4.9 мол. % АН; 13- D_2O ; 14- D_2O в CCl_4

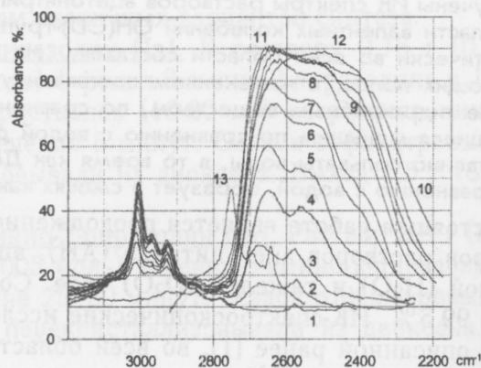


Рис. 2. Полоса валентных колебаний OD-групп тяжелой воды в смесях АЦ- D_2O . 1- АЦ; 2- 95; 3- 89.5; 4- 79.7; 5- 70.5; 6- 58.7; 7- 51; 8- 38.6; 9- 29.5; 10- 21.6; 11- 9.5 мол. % АЦ; 12- D_2O ; 13- D_2O в CCl_4

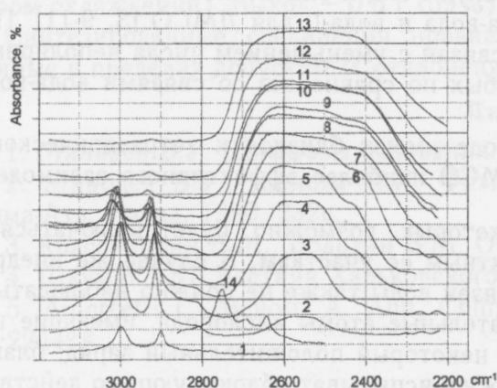


Рис.3. Полоса валентных колебаний OD-групп тяжелой воды в смесях ДМСО- D_2O . 1- ДМСО; 2- 94.9; 3- 88.7; 4- 70.4; 5- 60.4; 6- 50.5; 7- 40.1; 8- 30.9; 9- 23.6; 10- 18.5; 11- 10.4; 12- 5.1 мол. % ДМСО; 13- D_2O ; 14- D_2O в CCl_4 . (Интенсивности (2-13) разнесены на 10% относительно друг друга)

Сопоставление ИК-спектров, приведенных на рис. 1-3, показывает, что для систем D_2O -АН и D_2O -АЦ характерны идентичные изменения формы полосы валентных колебаний OD-групп с изменением их состава, в то время как аналогичная полоса для смесей D_2O -ДМСО имеет существенные отличия.

Для первых двух систем характерно проявление двух взаимно перекрывающихся полос с удовлетворительно разрешенными максимумами практически при любых содержаниях D_2O в системах ($2700-2650\text{ см}^{-1}$ и $2600-2525\text{ см}^{-1}$ для АН; $2675-2625\text{ см}^{-1}$ и $2575-2525\text{ см}^{-1}$ для АЦ). С увеличением содержания D_2O в этих смесях максимумы соответствующих полос смещаются в сторону низких частот приблизительно на 50 см^{-1} , что, возможно, связано одновременно с двумя причинами — наложением третьей полосы со стороны низкочастотной области (в дальнейшем водоподобная составляющая глобулярной воды) и образованием сольватов воды, вносящих свой определенный вклад. Однако, несмотря на раз-

личную природу L, разность положений максимумов соответствующих составляющих полосы валентных колебаний OD-групп остается постоянной и равной приблизительно

105-110 см^{-1} . Аналогичное значение характерно и для D_2O в CCl_4 . Следовательно, эти полосы соответствуют колебаниям OD-групп D_2O , находящихся в сольватах в макросреде АН и АЦ с присущей им спецификой межмолекулярного взаимодействия.

В случае смесей ДМСО с D_2O при малых содержаниях D_2O (до 10 мол.%) полоса валентных колебаний OD-групп является практически строго симметричной, хотя и с довольно размытым максимумом при 2550-2560 см^{-1} . При дальнейшем увеличении содержания D_2O в системе от 10 до 40 мол.% эта полоса становится явно сложной, состоящей, по крайней мере, из двух полос. К тому же, с ее низкочастотной стороны начинает проявляться еще одна полоса с максимумом приблизительно при 2400 см^{-1} , которая характерна и для смесей D_2O -АН и D_2O -АЦ.

В таком поведении полосы валентных колебаний OD-групп в этой области составов необычным является то, что по литературным данным [13,14] при таком составе водно-органических систем, когда воды меньше, чем L, увеличение ее содержания в системе должно приводить к усилению гетеромолекулярных взаимодействий и, как следствие этого, полоса валентных колебаний OD-групп должна смещаться в область более низких частот. Однако характер изменения спектров, полученных нами для системы D_2O -ДМСО, показывает совершенно иное. Составные части полосы поглощения OD-групп с ростом содержания D_2O в смесях смещаются, но в противоположных направлениях. Максимум высокочастотной составляющей смещается в область 2600 см^{-1} , а низкочастотной — в область 2500 см^{-1} . Для смесей с содержанием D_2O более 50 мол.% это смещение прекращается, и форма полосы становится подобной таковой как и у смесей АН- D_2O и АЦ- D_2O , но начиная с существенно больших содержаний D_2O (свыше 30 мол. %). При этом разница между положениями максимумов составляет приблизительно те же 105 см^{-1} , что и для выше рассмотренных систем.

Такие различия в ИК-спектрах данных систем при добавлении воды к L обусловлены, в первую очередь, строением молекул L и связанными с этим различиями во взаимодействии их с водой. В случае АН и АЦ, вероятнее всего, характерно образование симметричных ассоциатов состава $2\text{L} \cdot \text{D}_2\text{O}$ за счет электронных пар у атомов азота и кислорода, которые окружены избыточными молекулами L, в свою очередь способными взаимодействовать дополнительно с водой через ее атом кислорода. Но, поскольку молекулы АН линейны, а молекулы АЦ — плоские, это взаимодействие должно быть существенно слабее по сравнению со взаимодействием через атомы водорода воды, так как оно требует определенной деформации молекул L. При малых концентрациях D_2O ее молекулы не взаимодействуют друг с другом непосредственно и, как следствие этого, наблюдаются две составляющие полосы поглощения воды, как и в случае D_2O в CCl_4 , только смещенные в низкочастотную область симбатно донорному числу АН и АЦ, являющихся при этих составах как бы средой.

В случае ДМСО, молекула которого пирамидальна, эффективное взаимодействие D_2O с ДМСО возможно не только по водороду, но и через атом кислорода за счет атомов серы молекул ДМСО. Поэтому при малых содержаниях воды в этих смесях наиболее вероятен ассоциат состава $3\text{L} \cdot \text{D}_2\text{O}$. Симметрия этого ассоциата отлична от симметрии молекул воды и, как следствие этого, в спектре наблюдается одна широкая полоса.

При увеличении содержания D_2O в системе до 30-33 мол. % для смесей с АН наблюдается простое смещение соответствующих полос в низкочастотную область приблизительно на 25 см^{-1} , что обуславливается исчезновением свободных молекул АН, которые полностью входят в состав ассоциатов $2\text{L} \cdot \text{D}_2\text{O}$. При этом окружение этих комплексов меняется от молекул АН до таких же ассоциатов, чем и обусловлено это смещение.

Для смесей D_2O с АЦ в дополнение к этому проявляется составляющая, соответствующая валентным колебаниям OD-групп D_2O , не входящих или частично входящих в ассоциаты с АЦ. Эти молекулы воды вызывают уширение полосы валентных колебаний OD-групп до "нормальной" ширины, характерной для чистой воды, и проявляются в спектрах в виде перегиба в области 2450-2400 см^{-1} , который уже начинает проявляться при молярной доле воды в смесях приблизительно 20%.

В то же время для смесей D_2O с ДМСО только при содержании D_2O 50 мол. % и более начинают проявляться закономерности, характерные для остальных систем. При этих составах разница между положением максимумов высокочастотных составляющих стано-

вится приблизительно равной 105 см^{-1} , но при этом они проявляются нечетко, возможно из-за более раннего проявления в этих смесях воды, которая не входит в ассоциаты с ДМСО. Уже при содержании воды в системе более 10 мол. % проявляется перегиб в области $2450\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, а при 30-40 мол. % воды все еще наблюдаются закономерности, характерные для смесей с существенно меньшим содержанием воды. Из этого можно сделать вывод, что в области составов от 20 до 50 мол. % воды преобладающими гетеро-ассоциатами являются $3\text{L}\cdot\text{D}_2\text{O}$ и $2\text{L}\cdot\text{D}_2\text{O}$ при одновременном возникновении фазы "чистой воды", на что указывает "нормальная" ширина полосы валентных колебаний OD-групп воды.

При содержании D_2O в системах выше 50 мол. % только в случае АЦ сохраняются характерные для смесей с меньшим содержанием D_2O . Даже при 90 мол. % D_2O полоса валентных колебаний OD-групп состоит из двух составляющих, из которых более высокочастотная имеет большую интенсивность, максимумы которых смещены в низкочастотную область еще приблизительно на 25 см^{-1} и широкой водоподобной составляющей, проявляющейся в виде перегиба в области $2425\text{--}2400\text{ см}^{-1}$. Сохранение такой формы данной полосы практически во всей области концентраций указывает на постоянство состава ассоциатов АЦ с D_2O , преимущественно типа $2\text{L}\cdot\text{D}_2\text{O}$, несмотря на существенный избыток D_2O по сравнению с соотношением 2:1. Смещение максимумов соответствующих составляющих обуславливается тем, что при этих составах макросредой, в которой находятся ассоциаты D_2O с АЦ, является вода, донорное число которой выше, чем у чистого АЦ и его смесей со средним содержанием D_2O .

В случае АН интенсивности высокочастотных составляющих, начиная с 50 мол. % D_2O , становятся приблизительно одинаковыми. При дальнейшем увеличении содержания воды интенсивность их низкочастотной составляющей становится даже больше, что указывает на изменение состава ассоциатов. Наиболее вероятно, что ассоциаты состава $2\text{АН}\cdot\text{D}_2\text{O}$, начиная с 30 мол. % D_2O в системе, постепенно переходят в ассоциаты $\text{АН}\cdot\text{D}_2\text{O}$, и уже при 70 мол. % D_2O последние являются преобладающими. На это указывает ослабление полосы ассиметричных валентных колебаний OD-групп D_2O , входящей в ассоциаты в этой области составов. Одновременно с этим очень быстро возрастает интенсивность водоподобной составляющей, на фоне которой составляющие полосы валентных колебаний воды, входящей в ассоциаты, начиная с 70 мол. % D_2O уже не проявляются.

Для ДМСО в этой области составов характерна полоса валентных колебаний OD-групп воды, по своей форме напоминающая чистую (объемную) D_2O . Отличия заключаются только в том, что в ее высокочастотной области проявляются в виде легкой волны две составляющие, характерные для смесей АН и АЦ с D_2O . На основании этого можно сделать заключение, что ДМСО практически не образует ассоциатов с D_2O при этих соотношениях компонентов в смесях. Однако, поскольку донорное число ДМСО существенно больше, чем у АН и АЦ, то отрицать образование гетероассоциатов между ДМСО и D_2O мы не вправе. Причина отсутствия их проявления в ИК-спектре, по нашему мнению, заключается в пространственном (близком к тетраэдрическому) подобиі взаимодействий D_2O с D_2O и D_2O с ДМСО. Такое сходство этих взаимодействий должно способствовать стабилизации структуры воды, и полоса валентных колебаний OD-групп в этих смесях должна быть похожа на полосу, характерную для чистой воды, что в действительности и наблюдается.

Одинаковый характер изменения формы полосы валентных колебаний OD-групп воды в системах D_2O -АН и D_2O -АЦ, а также ее специфические особенности в системе D_2O -ДМСО, хорошо коррелируют с зависимостью положения максимумов полосы ассиметричных колебаний СН-групп L от состава изученных систем (рис.4). Для первых двух систем характерна линейная корреляция между $\nu_{\text{max}}(\text{CH})$ и N_L во всей области их составов со следующими параметрами:

для D_2O -АН $\nu_{\text{max}}(\text{CH}) = 3012.3 - 7.19 N_L$ ($r = 0.838$);

для D_2O -АЦ $\nu_{\text{max}}(\text{CH}) = 3012.0 - 7.57 N_L$ ($r = 0.912$).

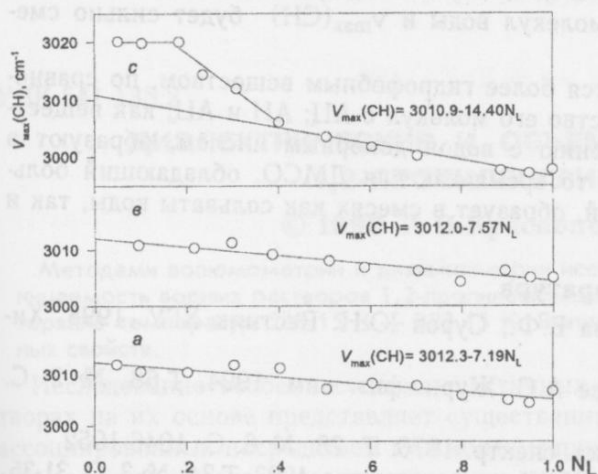


Рис. 4. Зависимость положения максимумов полос поглощения валентных ассиметричных колебаний CH_3 -групп от молярной доли L . а - $\text{АН-D}_2\text{O}$; б - $\text{АЦ-D}_2\text{O}$; в - $\text{ДМСО-D}_2\text{O}$

связано с их расположением в пустотах, характерных для структуры чистой воды. В связи с этим стабилизация пространственной сетки воды в этих системах должна носить преимущественно пустотный характер, поскольку полярные группы этих L искажают водоподобный вид полосы валентных колебаний OD -групп D_2O (см. рис. 1-2).

Для смесей D_2O с ДМСО подобная корреляция существует только при содержании воды в системе менее 50 мол. %.

$$\nu_{\max}(\text{CH}) = 3010.9 - 14.40N_L \quad (r = 0.979).$$

Практически идентичное значение $\nu_{\max}(\text{CH})$ при экстраполяции в область разбавленных растворов ДМСО в D_2O с аналогичной величиной для других систем указывает на подобие происходящих в них процессов. Отличия заключаются только в двухкратном увеличении скорости смещения $\nu_{\max}(\text{CH})$ с ростом содержания D_2O в системе и ее положением в случае чистого ДМСО (2996.5 см^{-1} , по сравнению с 3004.4 и 3005.1 см^{-1} для АЦ и АН , соответственно). Последнее связано с пирамидальным строением молекулы ДМСО , что обуславливает большее влияние кислорода S=O -группы на CH_3 -группы, по сравнению с АН и АЦ . Образование же ассоциатов ДМСО с водой за счет водородной связи $\text{S=O} \cdots \text{D-O}$ ослабляет это влияние и вызывает более быстрое смещение $\nu_{\max}(\text{CH})$ в высокочастотную область — CH_3 -группы становятся как бы "менее связанными".

При содержании воды в системе D_2O - ДМСО свыше 50 мол. % наблюдается более существенное смещение положения $\nu_{\max}(\text{CH})$, а начиная с 80 мол. % воды в смесях, $\nu_{\max}(\text{CH})$ становится приблизительно постоянным вплоть до разбавленных растворов ДМСО в воде (3020.0 см^{-1}). Таким образом, суммарное смещение $\nu_{\max}(\text{CH})$ в случае смесей $\text{ДМСО-D}_2\text{O}$ составляет порядка 23 см^{-1} , а для АН и АЦ — $7-8 \text{ см}^{-1}$ по отношению к положению в чистых растворителях.

Такое различие, по нашему мнению, обусловлено тем, что смеси D_2O с АН и АЦ практически во всей области концентраций состоят из сольватов воды различного состава и объемной фазы воды в ее микроглобулах [15-17]. Взаимодействие между сольватами воды и водой в глобулах незначительно из-за метильных групп L , которые создают некий гидрофобный слой. Аналогичная картина характерна и для смесей ДМСО с D_2O при содержании воды менее 50 мол. %.

При более высоких содержаниях воды в системе $\text{ДМСО-D}_2\text{O}$ происходит замена сольватов воды на гидраты ДМСО состава $\text{ДМСО} \cdot 3\text{D}_2\text{O}$ [18,19]. В отличие от сольватов воды, гидраты ДМСО могут эффективно взаимодействовать с глобулярной водой (и даже входить в глобулы воды) за счет свободных OD -групп, образуя пространственные H-

Практическое равенство параметров этих корреляций указывает на то, что, несмотря на различия в структуре и электронном строении молекул АН и АЦ , метильные группы молекул этих веществ испытывают одинаковое воздействие со стороны водно-органического окружения. А это возможно только в том случае, когда практически во всей области составов (возможно, только за исключением разбавленных растворов воды в L) будет существовать объемная микрофаза воды, так как органические компоненты различны. Незначительное смещение $\nu_{\max}(\text{CH})$ в высокочастотную область при переходе от чистого L к разбавленным растворам L в D_2O в этих системах (с 3005 до 3012 см^{-1}) указывает на малое влияние водного окружения на метильные группы L , что может быть

связи, аналогичные Н-связям в чистой воде. В этом случае CH_3 -группы ДМСО будут подвержены сильному влиянию окружающих молекул воды и $\nu_{\text{max}}(\text{CH})$ будет сильно смещаться в высокочастотную область.

В свете вышеизложенного ДМСО является более гидрофобным веществом, по сравнению с АН и АЦ, несмотря на большое сходство его молекул с АЦ; АН и АЦ, как вещества характеризующиеся меньшим по сравнению с водой донорным числом, образуют в смесях преимущественно сольваты воды, в то время как для ДМСО, обладающий большим донорным числом по сравнению с водой, образует в смесях как сольваты воды, так и гидраты ДМСО.

Литература

1. Кийко С.М., Уржунцева В.В., Иванова Е.Ф., Суров Ю.Н. Вестник ХГУ. 1998. Химия. №2. С.182-187.
2. Перельгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. Журн. физ. хим. 1994. Т.68. № 2. С. 347-349.
3. Попов Е.М., Желтова В.Н. Журн. прикл. спектр. 1970. Т. 23. № 6. С. 1046-1052.
4. Сливко С.А., Саруханов М.А., Куликова Н.И. Журн. структ. хим. 1993. Т.34. № 3. С. 31-35.
5. Дозмолов С.В. Журн. прикл. спектр. 1986. Т. 45. № 3. С. 438-442.
6. Loewenschuss A., Yellin N. Spectrochim. acta. 1975. V. 31A. P. 207-212.
7. Засуха В.А., Тарасевич Ю.И. Докл. АН УССР. 1974. Б. № 11. С. 1009-1012.
8. Кудряшова В.А., Хургин Ю.И., Бакаушина Г.Ф. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 11. С. 2510-2514.
9. Соломонов Б.Н., Борисов М.Д., Коновалова Л.К. и др. Журн. общ. хим. 1986. Т. 56. № 6. С. 1345-1349.
10. Хургин Ю.И., Исаев А.Н. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 6. С. 1340-1344.
11. Жуковский А.П., Ровнов Н.В., Петров Л.Н. и др. Журн. структ. хим. 1992. Т.33. № 4. С. 100-104.
12. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф. и др. Журн. физ. хим. 1997. Т. 71. № 5. С. 828-833.
13. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука. 1973. 208 с.
14. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат. 1975. 280 с.
15. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. Журн. структ. хим. 1974. Т.15. №1. С. 8-13.
16. Горбунов Б.З., Козлов В.С., Наберухин Ю.И. Журн. структ. хим. 1975. Т.16. №5. С. 808-815.
17. Горбунов Б.З., Козлов В.С., Наберухин Ю.И. Журн. структ. хим. 1975. Т.16. №5. С. 816-825.
18. Kinart C.M., Kinart W.J., Skulski L. Polish Journal of Chemistry. 1986. №7-12. P. 879-899.
19. Doucet M.Y., Calmes-Perrault F., Durand M.T. C.R. Acad. Sc. Paris. 1965. № 7. P. 1878-1881.

Поступила в редакцию 10 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). S.M.Kijko, V.V.Urzhuntseva, E.F.Ivanova, N.V.Patyupina, Yu.N.Surov. The infrared spectra of nonelectrolytes of different nature in H_2O and D_2O . II. Acetonitrile, acetone, dimethylsulfoxide.

The infrared spectra of the solutions of acetonitrile, acetone and the dimethylsulfoxide in H_2O and D_2O were studied in a region of the valence vibration frequencies of OH (OD) groups of water and CH groups of nonelectrolytes practically in all areas of the compositions of organic substances. On the basis of the analysis of the obtained data it is shown, that DMSO is a more hydrophobic substance than acetone. Acetonitrile and acetone have a smaller donor number than water and form mainly solvates of water in mixtures. DMSO has a higher donor number as compared with water and forms both solvates and hydrates in mixtures.

УДК 541.135.2

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ - ЭТАНОЛ

© 1999 А.П.Красноперова, О.Ю.Сытник

Методами волюмометрии и диэлькометрии исследованы плотность и диэлектрическая проницаемость водных растворов 1,2-пропиленгликоля по всему диапазону концентраций и в интервале температур 288.15 К — 323.15 К. Выполнены расчеты избыточных величин указанных свойств.

Исследование особенностей межчастичных взаимодействий в жидких диолах и в растворах на их основе представляет существенный интерес не только для развития теории ассоциированных посредством межмолекулярных водородных связей жидких систем, но и для решения целого ряда практических задач. В частности, при создании различных лекарственных средств в виде пен, эмульсий и мазей часто используются смешанные растворители 1,2-пропиленгликоль — этанол.

Несмотря на то, что некоторые физико-химические свойства системы 1,2-пропиленгликоль — этанол изучены [1-4], они относятся только к небольшой области составов и зачастую отсутствует последовательный анализ экспериментальных данных. Оба компонента исследуемой смеси представляют собой ассоциированные посредством водородных связей жидкости. Согласно существующим представлениям [5,6], основными фрагментами структуры этанола являются цепочечные и циклические ассоциаты. В то же время, благодаря наличию в молекуле двух гидроксильных групп, для 1,2-пропиленгликоля характерны наряду с цепочечными ассоциатами пространственные, лабильные сеточные структуры, образованные Н-связями [7].

В данной работе рассматриваются результаты экспериментального исследования плотности и статической диэлектрической проницаемости растворов 1,2-пропиленгликоль — этанол методами волюмометрии и диэлькометрии в интервале температур 288.15К — 328.15К во всей области составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы 1,2-пропиленгликоль — этанол готовились гравиметрическим методом. Для их приготовления использовали 1,2-пропиленгликоль и этанол, очищенные по стандартным методикам [8]. Качество растворителей контролировали по плотности и диэлектрической проницаемости. Физико-химические характеристики чистых растворителей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых жидкостей при 298.15 К

Спирт	Плотность, кг/м ³		Статическая диэлектрическая проницаемость	
	литературные данные	наши данные	литературные данные	наши данные
1,2-С ₃ H ₈ O ₂	1031.8 [2]	1031.8	29.0 [9]	28.3
С ₂ H ₆ O	785.2 [2]	785.4	24.3 [9]	24.6

Диэлектрические свойства смесей 1,2-пропиленгликоль-этанол определяли ёмкостным методом на диэлектрометре ОН-301 на частоте 3 МГц, в интервале температур 288.15К — 328.15К с шагом 5 К. Ячейку калибровали по бидистиллированной воде. Точность термостатирования ячейки составляла ± 0.1 К. Погрешность определения статической диэлектрической проницаемости не превышала ± 1 % с доверительной вероятностью 0.95.

Плотность растворов 1,2-пропиленгликоль-этанол определяли пикнометрически с помощью пикнометров емкостью ≈ 20 мл, которые калибровали по дважды перегнанной воде.

Термостатирование осуществлялось с точностью $\pm 0.1\text{K}$. Точность определения плотности составила $\pm 2 \cdot 10^{-4}\text{г/мл}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 2, 3 представлены результаты измерений плотности и статической диэлектрической проницаемости растворов 1,2-пропиленгликоль — этанол в интервале температур 288.15K — 328.15K.

Таблица 2. Плотность растворов 1,2-пропиленгликоль — этанол в интервале температур 288.15K — 328.15K, г/мл

Молярная доля 1,2-про- пиленгликоля	Температура, K								
	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15
0.0000	0.7949	0.7895	0.7854	0.7821	0.7767	0.7729	0.7677	0.7645	0.7622
0.1067	0.8290	0.8237	0.8195	0.8162	0.8112	0.8074	0.8023	0.7992	0.7969
0.2133	0.8617	0.8563	0.8522	0.8487	0.8438	0.8399	0.8349	0.8318	0.8294
0.2736	0.8792	0.8738	0.8697	0.8661	0.8614	0.8575	0.8525	0.8493	0.8468
0.2998	0.8865	0.8810	0.8769	0.8733	0.8687	0.8648	0.8598	0.8566	0.8541
0.3600	0.9027	0.8973	0.8930	0.8894	0.8850	0.8811	0.8761	0.8729	0.8703
0.5121	0.9411	0.9356	0.9313	0.9274	0.9235	0.9196	0.9148	0.9115	0.9087
0.5974	0.9610	0.9555	0.9512	0.9473	0.9437	0.9397	0.9351	0.9318	0.9290
0.6514	0.9731	0.9676	0.9633	0.9593	0.9558	0.9519	0.9472	0.9440	0.9411
0.8007	1.0042	0.9988	0.9944	0.9902	0.9873	0.9833	0.9788	0.9756	0.9727
0.8984	1.0231	1.0176	1.0132	1.0089	1.0062	1.0021	0.9978	0.9946	0.9916
1.0000	1.0418	1.0363	1.0318	1.0273	1.0249	1.0208	1.0165	1.0132	1.0100

Анализ данных о плотности показал, что плотность растворов монотонно растет с увеличением содержания 1,2-пропиленгликоля в смеси, а зависимость плотности от температуры носит линейный характер для всех исследуемых составов.

На основании данных о плотности рассчитаны избыточные молярные объемы (V_M) исследуемых смесей и отклонения их от аддитивных значений V_M^E :

$$V_M^E = V_M - \sum_{i=1}^2 x_i \cdot V_i^0, \quad (1)$$

где V_M , V_i^0 — молярные объемы раствора и i -го компонента соответственно; x_i — молярная доля i -го компонента.

Таблица 3. Статическая диэлектрическая проницаемость растворов 1,2-пропиленгликоль — этанол в интервале температур 288.15K — 328.15K

Молярная доля 1,2-про- пиленгликоля	Температура, K								
	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15
0.0000	25.9	25.2	24.6	23.8	23.1	22.4	21.7	21.1	20.4
0.1046	26.5	25.8	25.1	24.4	23.7	23.0	22.4	21.7	21.0
0.2099	27.1	26.4	25.7	24.9	24.2	23.5	22.9	22.2	21.6
0.2736	27.4	26.7	26.0	25.2	24.5	23.8	23.2	22.5	21.8
0.2956	27.5	26.8	26.1	25.3	24.6	23.9	23.3	22.6	21.9
0.3600	27.8	27.1	26.3	25.6	24.9	24.2	23.6	22.9	22.2
0.5121	28.5	27.7	26.9	26.2	25.4	24.7	24.1	23.5	22.8
0.5974	28.8	27.9	27.2	26.5	25.7	25.0	24.4	23.8	23.1
0.6514	29.0	28.1	27.4	26.6	25.9	25.2	24.6	24.0	23.3
0.8007	29.5	28.6	27.9	27.2	26.4	25.7	25.1	24.5	23.8
0.8984	29.8	29.0	28.2	27.5	26.7	26.0	25.4	24.8	24.1
1.0000	30.2	29.3	28.6	27.8	27.0	26.4	25.8	25.1	24.4

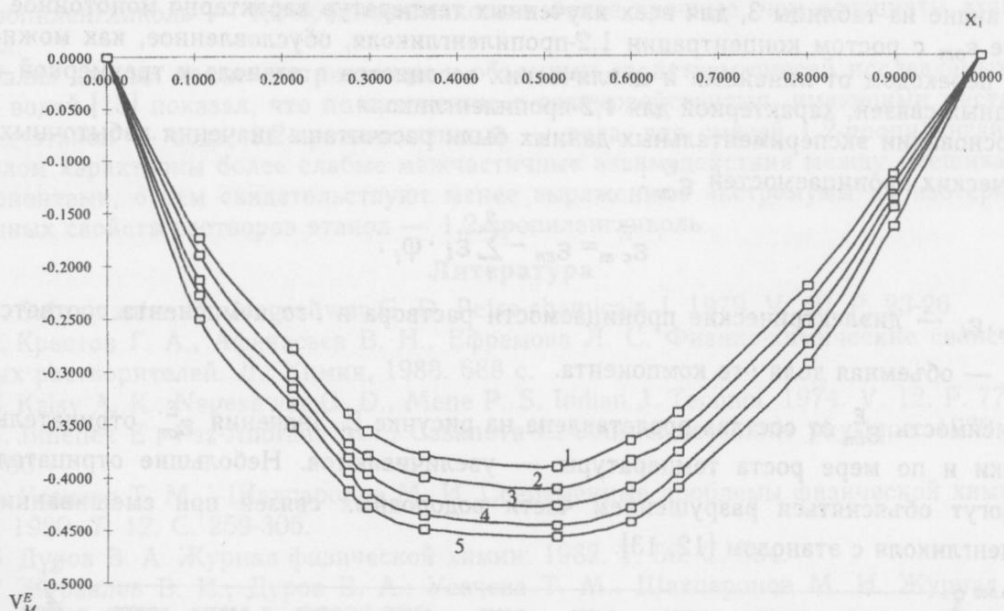


Рис. 1. Зависимость избыточных молярных объемов растворов 1,2-пропиленгликоль — этанол от состава: 1 — 288.15K; 2 — 298.15K; 3 — 308.15K; 4 — 318.15K; 5 — 328.15K; X_1 — молярная доля 1,2-пропиленгликоля

Зависимость V_M^E от состава раствора представлена на рис. 1. Избыточные молярные объемы отрицательны при всех исследуемых температурах, а максимум V_M^E соответствует составу 0.45 мольных долей 1,2-пропиленгликоля и составляет 0.6% от величины V_M . По мере роста температуры значения V_M^E увеличиваются по абсолютной величине. Отрицательные значения V_M^E свидетельствуют о том, что в системе происходит сжатие.

Известно [11-12], что объемные эффекты смешения определяются следующими пространственными и энергетическими факторами: различием в размерах молекул смешиваемых компонентов, особенностями форм молекул, изменением корреляций молекулярных ориентаций, различием в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул, образованием химического соединения в растворе.

Вопрос о том, какие из этих факторов являются определяющими, какие виды межмолекулярных взаимодействий обуславливают тип зависимости V_M^E от состава, окончательно не решен.

При этом положительный вклад связывают с разрушением водородных связей, отрицательный вклад может быть обусловлен как геометрическим различием молекул смешиваемых компонентов, так и специфическим взаимодействием между разнородными молекулами [11].

Так, энтальпии смешения 1,2-пропиленгликоля с этанолом во всей области составов положительны [3], что может объясняться разрывом водородных связей при взаимодействии 1,2-пропиленгликоля с этанолом. Однако отрицательные величины V_M^E свидетельствуют об обратном. Принимая во внимание, что избыточный молярный объем является величиной, определяемой соотношением положительных и отрицательных вкладов, можно предположить, что отрицательный вклад в величину V_M^E , обусловленный геометрическим различием молекул смешиваемых компонентов, преобладает.

Наряду с денсиметрией в физико-химическом анализе жидких систем успешно используется и диэлькометрия.

Температурный анализ статической диэлектрической проницаемости показал, что значения статической диэлектрической проницаемости являются линейной функцией $1/T$ по всему диапазону концентраций.

Как видно из таблицы 3, для всех изученных температур характерно монотонное увеличение ϵ_{om} с ростом концентрации 1,2-пропиленгликоля, обусловленное, как можно полагать, переходом от линейных и циклических ассоциатов в этаноле к трехмерной сетке водородных связей, характерной для 1,2-пропиленгликоля.

На основании экспериментальных данных были рассчитаны значения избыточных диэлектрических проницаемостей ϵ_{cm}^E :

$$\epsilon_{cm}^E = \epsilon_{cn} - \sum_i \epsilon_i \cdot \varphi_i,$$

где $\epsilon_{cn}, \epsilon_i$ — диэлектрические проницаемости раствора и i -го компонента соответственно; φ_i — объемная доля i -го компонента.

Зависимость ϵ_{cm}^E от состава представлена на рисунке 2. Значения ϵ_{cm}^E отрицательны и невелики и по мере роста температуры — увеличиваются. Небольшие отрицательные ϵ_{cm}^E могут объясняться разрушением части водородных связей при смешивании 1,2-пропиленгликоля с этанолом [12, 13].

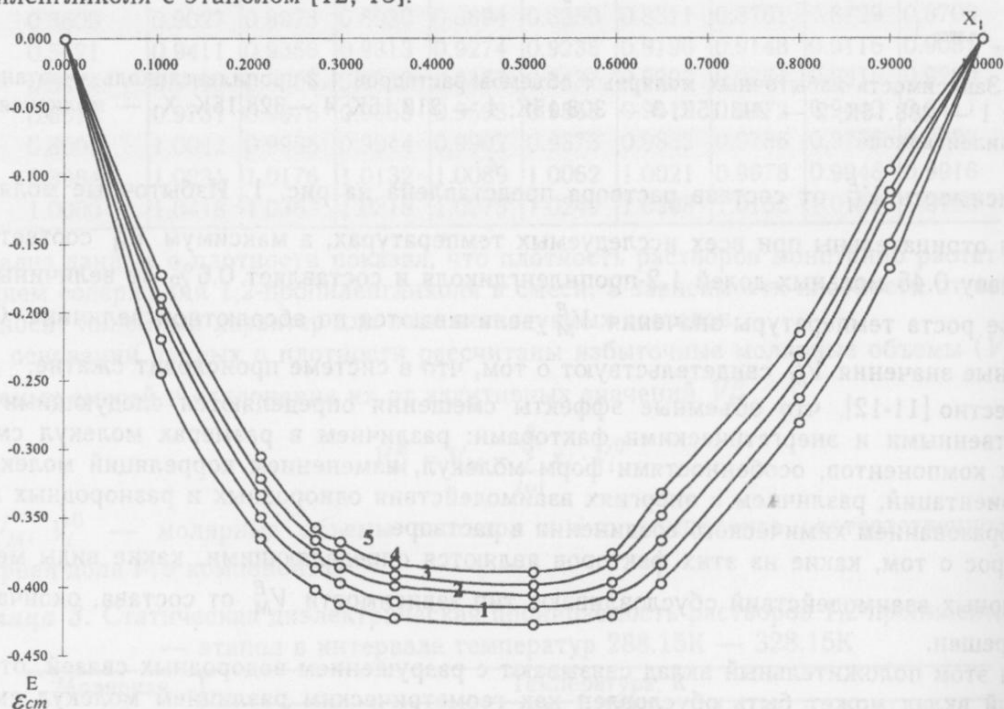


Рис. 2. Зависимость избыточной диэлектрической проницаемости растворов 1,2-пропиленгликоль-этанол от состава: 1 — 288.15K; 2 — 298.15K; 3 — 308.15K; 4 — 318.15K; 5 — 328.15K; X_1 — молярная доля 1,2-пропиленгликоля

Следует отметить, что небольшие отклонения статической диэлектрической проницаемости от аддитивных значений как ϵ_{om} , так и V_M могут объясняться интегральным характером этих величин, являющихся результирующими различных эффектов, приводящих как к положительным, так и отрицательным отклонениям.

Из литературных данных о вязкости [2] по уравнению Панченкова [14] оценены величины энергий связи в ассоциатах, образованных однородными и разнородными молекулами в системе 1,2-пропиленгликоль — этанол, которые составляют для взаимодействия этанол — этанол 16.0 кДж/моль, 1,2-пропиленгликоль — 1,2-пропиленгликоль 44.7 кДж/моль, этанол — 1,2-пропиленгликоль 28.1 кДж/моль. Несмотря на то, что это довольно грубые оценки энергии межмолекулярного взаимодействия, можно отметить, что смешанные ассоциаты 1,2-пропиленгликоль — этанол менее прочные, чем ассоциаты

1,2-пропиленгликоль — 1,2-пропиленгликоль и более прочные, чем ассоциаты этанол — этанол.

Анализ данных по диэлектрическим и объемным свойствам смесей исследуемых спиртов с водой [15] показал, что по сравнению с взаимодействиями, имеющими место в системах этанол — вода, 1,2-пропиленгликоль — вода, для смесей 1,2-пропиленгликоля с этанолом характерны более слабые межчастичные взаимодействия между смешиваемыми компонентами, о чем свидетельствуют менее выраженные экстремумы на изотермах избыточных свойств растворов этанол — 1,2-пропиленгликоль.

Литература

1. Subramanian D., Nageshwar G. D. Petro-chemicals J. 1979. V. 40. P. 23-26.
2. Крестов Г. А., Афанасьев В. Н., Ефремова Л. С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
3. Kalsy A. K., Nageshwar G. D., Mene P. S. Indian J. Technol. 1974. V. 12. P. 77-78.
4. Jimenez E., Paz-Andrade M.I., Casanova C. Journal de chimie physique. 1979. V. 76. P. 46-50.
5. Усачева Т. М., Шахпаронов М. И. Современные проблемы физической химии. М.: МГУ, 1980. Т. 12. С. 259-305.
6. Дуров В. А. Журнал физической химии. 1982. Т. 56. С. 384.
7. Журавлев В. И., Дуров В. А., Усачева Т. М., Шахпаронов М. И. Журнал общей химии. 1985. Т. 55. Вып. 5. С. 992-995.
8. Лабораторная техника органической химии/Под. ред. Кейла. М.: Мир, 1966. 720 с.
9. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1973. 412 с.
10. Handa Y. D., Benson G. C. Fluid Phase Equil. 1979. V.3. № 2-3. P. 185-249.
11. Фиалков Ю. Я. Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: "Химия", 1973. 376 стр.
12. Шахпаронов М. И., Галиярова Н. М. Физика и физико-химия жидкостей. М.: 1980. № 4. С. 75-104.
13. Winkelmann J., Quitzs K. Z. phys. Chem. 1972. B. 250. № 5-6. S. 355-366.
14. Панченков Т. М. Журнал физ. химии. 1950. Т. 29. № 11. С. 1390-1404.
15. Чистяков Ю. В., Егорова И. В. Термодинамика и строение растворов. Иванов. хим.-технол. ин-т. 1979. С. 51.

Поступила в редакцию 14 января 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). A.P.Krasnopyorova, O.Yu.Sytnik. Densities and dielectric constants of the mixed solvent 1,2-propyleneglycol — ethanol.

Densities and static dielectric constants of ethanol — 1,2-propyleneglycol mixtures have been measured over the entire composition range at different temperatures from 288.15 K to 328.15 K. On the basis of obtained experimental data the deviations of dielectric constants, of molar dielectric constants and of molar volumes from additivity have been calculated.

$x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}}$	ρ	n_D^{20}	n_D^{25}	n_D^{30}	n_D^{35}	n_D^{40}
0.0	0.816	1.374	1.368	1.362	1.356	1.350
0.1	0.818	1.375	1.369	1.363	1.357	1.351
0.2	0.820	1.376	1.370	1.364	1.358	1.352
0.3	0.822	1.377	1.371	1.365	1.359	1.353
0.4	0.824	1.378	1.372	1.366	1.360	1.354
0.5	0.826	1.379	1.373	1.367	1.361	1.355
0.6	0.828	1.380	1.374	1.368	1.362	1.356
0.7	0.830	1.381	1.375	1.369	1.363	1.357
0.8	0.832	1.382	1.376	1.370	1.364	1.358
0.9	0.834	1.383	1.377	1.371	1.365	1.359
1.0	0.836	1.384	1.378	1.372	1.366	1.360

УДК 541.135

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИССОЦИИИ И АКТИВАЦИИ ИОННОЙ МИГРАЦИИ ДИЭТИЛТИОФОСФАТА КАЛИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИД-ГЕКСАН

© 1999 А.Г.Николайчук, Т.Ю.Мирная, Т.Н.Святская, В.А.Подольяно

Из данных об электропроводимости диэтилтиофосфата калия при 278–338 К в смесях гексаметилфосфортриамида с гексаном рассчитаны термодинамические характеристики процесса активации ионной миграции. Его эндотермичность интерпретируется как результат десольватации ионов в активированном состоянии. Сделан вывод о частичной десольватации ионов при их ассоциации, идущей сильнее в смесях, обогащенных гексаметилфосфортриамидом.

Тиокислоты фосфора и их соли являются полупродуктами при синтезе пестицидов. Кроме того, представляет интерес изучение электролитных свойств солей с большим анионом в смешанном растворителе. Это позволяет варьировать физико-химические параметры: вязкость η , диэлектрическую проницаемость ϵ , влияющие на поведение электролита. Политермические исследования дают возможность рассчитать термодинамические характеристики ассоциации и псевдотермодинамические характеристики ионной миграции электролита, несущие дополнительную информацию о состоянии электролита в растворе.

Из кондуктометрических данных с помощью метода Эбелинга, основанного на среднесферическом приближении [1], были рассчитаны константы диссоциации K_D и значения предельной молярной электропроводимости λ_0 диэтилтиофосфата калия в смешанном растворителе гексаметилфосфортриамид (ГМФТА)-гексан в интервале температур 278–338 К [2].

Предельная молярная электропроводимость сложным образом меняется при изменении состава растворителя и возрастает с повышением температуры. Корректированная на вязкость предельная молярная электропроводимость ($\lambda_0\eta$) слабо зависит от температуры и почти монотонно убывает с увеличением содержания малополярного компонента - гексана в смешанном растворителе. Последнее явление часто имеет место для электролитов в смешанных растворителях с компонентами, сильно различающимися по полярности, и может быть объяснено усилением диэлектрического трения при уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя.

С использованием теории Эйринга для предельной молярной электропроводимости и вязкости растворителя были рассчитаны свободные энергии активации этих величин $\Delta G_\lambda^\ddagger$ и $\Delta G_\eta^\ddagger$ [3], их разность $\delta\Delta G_\lambda^\ddagger$, которую можно интерпретировать как свободную энергию активации произведения Вальдена-Писаржевского $\lambda_0\eta$, и из теоретической зависимости последней - ее энтропийная $\delta\Delta S_\lambda^\ddagger$ и энтальпийная $\delta\Delta H_\lambda^\ddagger$ составляющие (таблица 1). Погрешность определения двух последних величин не превышает 5%.

Таблица 1. Псевдотермодинамические характеристики активации ионной миграции для диэтилтиофосфата калия в смесях ГМФТА с гексаном при 298 К, ($\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\Delta G_\eta^\ddagger$, $\delta\Delta G_\lambda^\ddagger$, $\delta\Delta H_\lambda^\ddagger$ - кДж/моль, $\delta\Delta S_\lambda^\ddagger$ - Дж/моль·К)

X(C ₆ H ₁₄), %	$\Delta G_\lambda^\ddagger$	$\Delta G_\eta^\ddagger$	$\delta\Delta G_\lambda^\ddagger$	$\delta\Delta S_\lambda^\ddagger$	$\delta\Delta H_\lambda^\ddagger$
10	16.2	11.6	4.7	-43.3	-8.2
20	16.3	10.6	5.7	-45.9	-8.1
30	16.3	9.8	6.6	-47.4	-7.5
40	16.4	9.0	7.3	-49.7	-7.5
45	16.4	8.8	7.6	-50.9	-7.5
50	16.5	8.5	8.0	-53.5	-8.0
60	16.5	8.0	8.6	-59.1	-9.0

Необычной, однако не уникальной, является экзотермичность активации ионной миграции. Такая же ситуация наблюдается в водных растворах электролитов. Так, $\delta\Delta H^\ddagger_\lambda(\text{HCl}) = -5.67$ кДж/моль, $\delta\Delta H^\ddagger_\lambda(\text{NaCl}) = -1.31$ кДж/моль, $\delta\Delta S^\ddagger_\lambda(\text{HCl}) = -21.1$ Дж/моль, $\delta\Delta S^\ddagger_\lambda(\text{NaCl}) = -16.7$ Дж/моль [3]. При этом, как видно, механизм ионной миграции, прототропный в случае HCl и ион-миграционный в случае NaCl, не оказывает влияния на знак $\delta\Delta H^\ddagger_\lambda$ и $\delta\Delta S^\ddagger_\lambda$.

Из близости значений $\Delta G^\ddagger_\eta$ и $\Delta G^\ddagger_\lambda$ можно заключить, что основной вклад в энергию активации ионной миграции вносит вязкое трение. Отрицательные значения энтропии активации ионной миграции свидетельствуют о том, что активированное состояние более упорядочено по сравнению с равновесным. Причиной этого может быть десольватация ионов при переходе в активированное состояние, что соответствует модели "скольжения" в теории Хаббарда-Онзагера [4]. Большие по абсолютной величине значения энтропии активации миграции обуславливают определяющий вклад энтропийного фактора в энергию активации ионной миграции, что приводит к довольно редкому случаю экзотермичности этого процесса.

Показатель константы диссоциации практически линейно убывает с ростом обратной величины абсолютной температуры. Влияние температуры на диссоциацию электролита условно можно разделить на три эффекта: непосредственное влияние - усиление теплового движения ионов должно приводить к разрушению ионных пар, образующихся за счет кулоновского взаимодействия; влияние через сольватацию, более прочные сольватные оболочки ионов с ростом температуры разрушаются сильнее, чем сольватные оболочки ионных пар, что должно приводить к ослаблению диссоциации; наконец, с увеличением температуры уменьшается диэлектрическая проницаемость растворителя, что усиливает межйонные кулоновские взаимодействия и также ослабляет диссоциацию. Падение силы электролита с ростом температуры вероятно связано с тем, что непосредственное влияние температуры на диссоциацию перекрывается уменьшением диссоциации за счет изменения диэлектрической проницаемости и сольватации.

Ю.А.Фиалков [3] предложил метод выделения из интегральных термодинамических характеристик диссоциации вклада, связанного с влиянием температуры на диэлектрическую проницаемость растворителя, заключающийся в следующем.

Если зависимость константы диссоциации от температуры и диэлектрической проницаемости аппроксимировать уравнением (1)

$$-pK_D = \frac{\ln K_D}{2.303} = \left(\frac{a_2}{T^2} + \frac{a_1}{T} + a_0 \right) \frac{1}{\epsilon} + \frac{b_2}{T^2} + \frac{b_1}{T} + b_0, \quad (1)$$

то, используя обычные термодинамические соотношения $\Delta H_{o\delta} = RT^2 \frac{d \ln K_D}{dT}$ и

$\Delta S_{o\delta} = \frac{\Delta H_{o\delta}}{T} + R \ln K_D$, можно получить:

$$\Delta H_{o\delta} = \Delta H_T + \Delta H_\epsilon \text{ и } \Delta S_{o\delta} = \Delta S_T + \Delta S_\epsilon, \quad (2)$$

где

$$\Delta H_T = -2.303R \left[\left(\frac{2a_2}{T} + a_1 \right) \frac{1}{\epsilon} + \frac{2b_2}{T} + b_1 \right]$$

$$\Delta H_\epsilon = -2.303R \frac{1}{\epsilon} \frac{d \ln \epsilon}{dT} (a_0 T^2 + a_1 T + a_2)$$

$$\Delta S_T = 2.303R \left[\left(a_0 - \frac{a_2}{T^2} \right) \frac{1}{\epsilon} + b_0 - \frac{b_2}{T^2} \right]$$

$$\Delta S_\epsilon = -2.303R \frac{1}{\epsilon} \frac{d \ln \epsilon}{dT} \left(a_0 T + a_1 + \frac{a_2}{T} \right)$$

Конечно, такое разделение не является строгим и однозначным, однако в нашем случае пренебрежение коэффициентами a_2 и b_2 в приведенных выше уравнениях не оказывает суще-

ственного влияния на ход зависимости рассчитанных величин от состава растворителя.

Вычисленные таким образом составляющие термодинамических функций диссоциации приведены в табл.2. Погрешность определения "интегральных" величин составляет 5-7%.

Таблица 2. Термодинамические характеристики диссоциации диэтилтиофосфата калия в смесях ГМФТА-гексан ($\Delta H_{\text{инт}}$, ΔH_{T} , ΔH_{e} - кДж/моль, $\Delta S_{\text{инт}}$, ΔS_{T} , ΔS_{e} - Дж/моль)

$X(\text{C}_6\text{H}_{14})$, %	$\Delta H_{\text{инт}}$	$\Delta S_{\text{инт}}$	ΔH_{T}	ΔS_{T}	ΔH_{e}	ΔS_{e}
10	-28.1	-131	-18.8	-101	13	25
20	-25.8	-130	-15.6	-95	16.2	31
30	-25.2	-134	-10.9	-86	20.9	40
40	-22.4	-132	-6.1	-77	25.9	49
45	-19.9	-130	-1.9	-69	29.9	57
50	-15.6	-123	3.2	-59	34.9	67
60	-7.7	-113	15.3	-36	47.1	91

Экзотермичность диссоциации на большей части состава растворителя и отрицательных значений ΔS_{T} свидетельствует, что процесс диссоциации сопровождается дополнительной сольватацией, то есть ионы сольватированы значительно сильнее, чем ионные пары. При этом такое различие в сольватации усиливается с увеличением содержания ГМФТА в смесях. Линейность зависимости температурных составляющих энтропии и энтальпии от обратной величины диэлектрической проницаемости указывает на существенный вклад электростатических взаимодействий в процесс ассоциации, что подтверждается также высокими значениями ΔH_{e} и ΔS_{e} . Значения этих величин закономерно повышаются с падением диэлектрической проницаемости, и они противоположны по знаку ΔH_{T} и ΔS_{T} , поскольку повышение температуры, ведущее к снижению диэлектрической проницаемости, способствует ассоциации электролита.

Как и для других случаев, описанных Ю.Я.Фиалковым [3], наблюдается четкая линейная корреляция между ΔH_{T} и ΔS_{T} , в то время как зависимость соответствующих интегральных величин имеет нелинейный характер.

Монотонный характер изменения электропроводности и силы изученного электролита в смесях, обогащенных ГМФТА, неизменный механизм ионной миграции в исследованном интервале состава смешанного растворителя, как и полученные ранее в нашей лаборатории данные по диссоциации диэтилтиофосфата натрия в этой же системе [5], позволяют сделать вывод о том, что универсальная и специфическая сольватация являются важными факторами, влияющими на реакционную способность солей моноионокислот фосфора в реакциях алкилирования и механизм этих реакций, а также рекомендовать такие среды для изучения двойственной реакционной способности фосфорорганических соединений.

Литература

1. Ebeling W., Grigo N. J. *Solut. Chem.* 1992. V. №3. P.151-167.
2. Мирная Т.Ю. Равновесные и транспортные свойства растворов солей моноионокислот фосфора в неводных средах. Дис. ... канд. хим. наук. ХГУ, Харьков. 1996. 170с.
3. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240с.
4. Hubbard J.B., Onsager L.J. *Chem. Phys.* 1977. V.67. № 11. P. 4850-4857.
5. Шкодин А.М., Подольяно В.А., Святская Т.Н. *Электрохимия*. 1984. Т.20. №10. С.1377-1379.

Поступила в редакцию 8 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). A.G.Nikolaichuk, T.Yu.Mirnaya, T.N.Svyatskaya, V.A.Podolyanko. Thermodynamic characteristics of dissociation and activation of ionic migrations for potassium salt of diethylthiophosphoric acid in hexamethylphosphortriamide-hexan as the mixed solvent.

Thermodynamic characteristics of process of activation of ionic migrations have been estimated from data of conductance for potassium salt of diethylthiophosphoric acid at 278-338 K in the mixtures of hexamethylphosphortriamide and hexan. Endothermic effect of this process is interpreted as result of desolvation of ions in the activated state. Conclusion about partial desolvation of ions as a result of their association which becomes stronger in mixtures enriched with hexamethylphosphortriamide has been made.

УДК 541.13

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ И ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА СЕРЕБРА

© 1999 П.В.Ефимов, О.Н.Калугин, И.Н.Вьюнник, А.М.Жолновач

Измерена электрическая проводимость (ЭП) растворов перхлората серебра в ацетонитриле, ацетоне и изопропаноле при 5,15,25,35,45°C в диапазоне концентраций 0.0003–0.006 моль/л. Определены предельная молярная ЭП и константы ассоциации AgClO_4 в исследованных растворителях. Рассчитаны произведение Вальдена–Писаржевского, свободная энергия Гиббса процесса ассоциации, некулоновский квадратичный потенциал, доля контактных и сольваторразделенных ионных пар. Проанализировано влияние сольватации на ионную ассоциацию.

Влиянию межчастичных взаимодействий в растворе на процессы подвижности и ассоциации ионов уделяется большое внимание. В данной работе рассмотрено влияние растворителя и температуры на молярную электрическую проводимость и ионную ассоциацию растворов перхлората серебра в ацетонитриле, ацетоне и изопропаноле.

Перхлорат серебра синтезировали из оксида серебра и хлорной кислоты (квалификации ХЧ) [1]. Оксид серебра получили взаимодействием нитрата серебра и гидроксида натрия [1]. Полученную соль после перекристаллизации и сушки хранили под вакуумом в темноте. Ацетонитрил (квалификации Ч) кипятили с оксидом фосфора (V) в течении 2 ч с последующей перегонкой. После чего кипятили и перегоняли с предварительно прокаленным карбонатом калия. Ацетон (ЧДА) и изопропанол очищали простой перегонкой. Чистоту растворителей контролировали по удельной электропроводности. Физико-химические свойства растворителей, рассчитанные по справочным данным [2], приведены в табл. 1.

Таблица 1. Плотность ρ (г/см³), вязкость η (мПа·с), диэлектрическая проницаемость ϵ растворителей

		$T=278.15\text{ K}$	$T=288.15\text{ K}$	$T=298.15\text{ K}$	$T=308.15\text{ K}$	$T=318.15\text{ K}$
Ацетонитрил	ρ	0.7982	0.7875	0.7767	0.7659	0.7550
	η	0.4201	0.3778	0.3426	0.3128	0.2875
	ϵ	39.22	37.55	35.96	34.45	33.01
Ацетон	ρ	0.8077	0.7964	0.7851	0.7736	0.7620
	η	0.3760	0.3390	0.3079	0.2816	0.2592
	ϵ	22.90	21.81	20.76	19.73	18.74
Изопропанол	ρ	0.7978	0.7898	0.7813	0.7725	0.7636
	η	3.894	2.792	2.047	1.532	1.167
	ϵ	21.81	20.41	19.00	17.59	16.19

Растворы готовили весовым методом. Измерения проводили с использованием моста Р5083 по стандартной методике [3]. Результаты измерений приведены в табл. 2–4.

Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости AgClO_4 в исследуемых растворителях была обработана с использованием уравнения Ли–Уитона [4,5] с учетом ионной ассоциации. Для расчета применялась компьютерная программа LOPT (авторы Калугин О.Н. и Платухин В.Ф.). Были определены предельная молярная электрическая проводимость Λ_0 и константа ассоциации K_A электролита. Результаты расчета приведены в табл. 5 (в качестве оценки погрешности приведены стандартные отклонения).

Таблица 2. Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости AgClO_4 в ацетонитриле ($C \cdot 10^4$ (моль/л), $\Lambda \cdot 10^4$ ($\text{См} \cdot \text{м}^2$ /моль))

T=278.15 K		T=288.15 K		T=298.15 K		T=308.15 K		T=318.15 K	
C	Λ	C	Λ	C	Λ	C	Λ	C	Λ
3.2367	149.81	3.1933	167.13	3.1497	184.66	3.1058	202.14	3.0616	220.71
7.4599	146.70	4.2362	166.15	4.1782	183.52	4.1200	200.87	4.0614	219.14
8.9519	145.93	7.3599	163.71	7.2590	180.90	7.1581	197.99	7.0563	216.26
13.244	143.82	8.8319	162.89	8.7109	179.98	8.5898	196.92	8.4675	214.92
17.357	142.83	13.066	160.83	12.887	177.63	12.708	194.38	12.527	212.22
20.675	141.83	17.125	159.28	16.890	175.83	16.655	192.24	19.556	208.05
29.717	139.36	20.398	158.18	20.118	174.55	19.839	190.81	28.109	204.09
36.411	138.41	29.319	155.23	28.917	171.23	28.515	187.15	34.449	201.78
52.092	134.93	35.932	153.60	35.439	169.39	34.946	185.09	49.275	196.92
67.870	132.74	51.395	149.80	50.690	165.65	49.986	180.80	64.199	193.13
		66.960	147.58	66.043	162.60				

Таблица 3. Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости AgClO_4 в ацетоне ($C \cdot 10^4$ (моль/л), $\Lambda \cdot 10^4$ ($\text{См} \cdot \text{м}^2$ /моль))

T=278.15 K		T=288.15 K		T=298.15 K		T=308.15 K		T=318.15 K	
C	Λ	C	Λ	C	Λ	C	Λ	C	Λ
5.8334	148.82	5.7518	162.69	5.6702	175.72	5.5872	188.46	5.5034	200.95
16.573	131.98	16.342	142.98	16.110	153.34	15.874	162.65	15.636	171.46
21.523	127.51	21.222	137.73	20.921	147.21	20.615	155.61	20.305	163.55
26.826	123.34	26.451	133.01	26.076	141.79	25.695	149.55	25.309	156.71
33.690	119.05	33.219	127.98	32.748	135.98	32.468	142.96	31.785	149.30
39.548	115.95	38.995	124.41	38.442	131.98	37.879	138.49	37.311	144.31
47.635	112.47	46.965	120.31	46.299	127.39	45.621	133.27	44.937	138.41
56.211	109.04	55.425	116.53	54.640	123.19	53.839	128.71	53.032	133.48
64.266	106.62	63.367	113.50	62.469	119.80			60.631	129.23

Таблица 4. Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости AgClO_4 в изопропанолe ($C \cdot 10^4$ (моль/л), $\Lambda \cdot 10^4$ ($\text{См} \cdot \text{м}^2$ /моль))

T=278.15 K		T=288.15 K		T=298.15 K		T=308.15 K		T=318.15 K	
C	Λ	C	Λ	C	Λ	C	Λ	C	Λ
6.1413	10.741	6.0801	14.452	3.1389	21.977	3.1036	27.457	3.0678	34.829
9.8397	10.224	9.7418	13.780	9.6361	18.046	5.9464	24.572	5.8779	30.912
18.287	9.259	13.663	13.115	13.514	16.940	9.5276	22.624	9.4178	27.900
22.775	8.929	18.105	12.313	17.908	15.875	13.362	21.200	13.208	25.791
35.756	8.358	35.401	11.000	22.304	15.184	17.707	19.753	17.503	23.887
43.583	8.052	43.149	10.561	29.344	14.296	22.052	18.827	21.798	22.697
51.415	7.755	50.904	10.151	50.392	12.859	29.014	17.575	28.680	21.056
60.319	7.510	59.719	9.805	59.071	12.422	42.200	16.380	49.211	18.536
69.292	7.292	68.603	9.511					57.733	17.850
								66.322	17.137

Таблица 5. Предельная молярная электрическая проводимость $\Lambda_0 \cdot 10^4$ ($\text{См} \cdot \text{м}^2$ /моль), константа ассоциации K_A (дм^3 /моль) AgClO_4 в неводных растворителях

		T=278.15 K	T=288.15 K	T=298.15 K	T=308.15 K	T=318.15 K
Ацето- нитрил	Λ_0	155.03±0.31	173.30±0.18	191.52±0.08	209.70±0.09	229.01±0.11
	$\Lambda_0\eta$	65.11	65.51	65.62	65.60	65.84
	K_A	8.8±3.5	10.2±1.9	10.5±0.7	12.5±1.1	13.6±0.9
	Λ_0	173.33±0.40	191.46±0.47	209.12±0.28	227.89±0.32	246.78±0.41
Ацетон	$\Lambda_0\eta$	65.19	64.09	64.39	64.18	63.97
	K_A	215.7±4.2	252.6±4.8	292.4±2.9	352.5±3.3	417.2±4.4
	Λ_0	12.95±0.15	17.63±0.29	25.58±0.65	34.65±0.40	46.39±0.28
Изопро- панол	$\Lambda_0\eta$	50.43	49.22	52.33	53.07	54.13
	K_A	275±25	309±38	552±67	929±58	1352±36

Произведение Вальдена–Писаржевского $\Lambda_0\eta$ с температурой в исследуемом диапазоне изменяется незначительно. Обращает на себя внимание близость значений $\Lambda_0\eta$ в апротонных растворителях и их отличие от изопропанола.

Другой характеристикой межчастичных взаимодействий может служить константа ассоциации. Константа ассоциации перхлората серебра в исследуемых растворителях возрастает с ростом температуры, что объясняется изменением диэлектрической проницаемости растворителя. Нами были также рассчитаны константы ассоциации по уравнению Эбелинга [6]

$$K_A(a) = 8000 \cdot \pi N_A a^3 \sum_{m=2}^{\infty} \frac{1}{(2m)!(2m-3)!} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kTa} \right)^{2m}, \quad (1)$$

где a – расстояние наименьшего сближения ионов, принимаемое равным сумме кристаллографических радиусов (0.353 нм [2]) для контактных ионных пар или сумме кристаллографических радиусов ионов и диаметра молекулы растворителя. Диаметр молекулы растворителя определяли из значений плотности и молярной массы по уравнению

$$d_s = \sqrt[3]{6M/\pi\rho N_A}. \quad (2)$$

Сопоставление теоретических и экспериментальных констант ассоциации указывает на их различие, что связано с учетом близкодействующих некулоновских взаимодействий, мерой которых может служить межионный короткодействующий потенциал d_{+-} [7]. Расчет потенциала производили по использованному ранее [8] уравнению

$$\frac{d_{+-}}{kT} = \frac{\Delta G^*}{RT} = \ln \left(\frac{K_{AC} - K_{AS}}{K_A - K_{AS}} \right), \quad (3)$$

где K_A , K_{AS} , K_{AC} – экспериментальная, теоретически определенные по ур.(1) константы ассоциации для сольваторразделенных и контактных ионных пар, соответственно, а ΔG^* – часть изменения энергии Гиббса в процессе ионной ассоциации, обусловленная некулоновским близкодействующим взаимодействием. Для расчета была использована компьютерная программа SQRMND1 (автор Калугин О.Н.). Результаты представлены в табл.6.

Во всех случаях значения d_{+-}/kT положительны. Положительное значение межионного некулоновского потенциала, по его определению, свидетельствует об энергетической невыгодности ионных пар по сравнению со свободными ионами (за вычетом кулоновского притяжения), т. е. связано с отталкиванием между ионами. С ростом температуры потенциал d_{+-}/kT падает в ацетонитриле и ацетоне, что связано с уменьшением короткодействующих взаимодействий между противоположно заряженными ионами, обусловленных преимущественно сольватационными эффектами в ближайшем окружении ионов. В изопропанолe четкой температурной тенденции d_{+-}/kT не наблюдается.

Вклад некулоновской части свободной энергии Гиббса ΔG^* в ассоциацию незначителен для растворов в ацетоне и изопропанолe и весьма существен в ацетонитриле. Это может быть связано с большей степенью сольватации (и возможно комплексообразованием), прежде всего иона серебра.

По значениям константы ассоциации перхлората серебра в данных растворителях в исследуемом интервале температур из известных уравнений

$$\Delta G = -RT \ln K_A, \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

рассчитаны свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия процесса ассоциации (табл. 6).

С другой стороны, основываясь только на электростатической модели (ур.(1)), можно предположить, что в растворе присутствуют как сольваторразделенные, так и контактные ионные пары. Тогда можно записать

$$\Delta G = X \cdot \Delta G_{AC} + (1 - X) \cdot \Delta G_{AS}, \quad (6)$$

где первое слагаемое в правой части – вклад в свободную энергию Гиббса процесса ассоциации контактных ионных пар, а второе сольваторразделенных. Свободная энергия Гиббса определяется по ур.(4), а константы ассоциации рассчитываются теоретически по

ур.(1). Тогда долю контактных ионных пар X можно определить из ур.(6), как

$$X = \frac{\ln K_A - \ln K_{AS}}{\ln K_{AC} - \ln K_{AS}} \quad (7)$$

В табл. 6 приведена доля контактных ионных пар для AgClO_4 в исследованных растворителях.

Таблица 6. Термодинамические параметры (ΔG (кДж/моль), ΔH (кДж/моль), ΔS (Дж/моль·К), ΔG^* (кДж/моль)) процесса ионной ассоциации, межйонный короткодействующий потенциал d_{+-}/kT и доля контактных ионных пар X перхлората серебра в ряде растворителей при различных температурах

Растворитель	Св-ва	278.15 К	288.15 К	298.15 К	308.15 К	318.15 К
Ацетонитрил	ΔG	-4.78	-5.42	-5.83	-6.47	-6.90
	$\Delta H = 9.9 \pm 0.6$	ΔG^*	2.7	2.0	1.9	1.4
	$\Delta S = 52.9 \pm 2.2$	d_{+-}/kT	1.16	0.85	0.76	0.54
		X	0.47	0.59	0.63	0.72
					0.72	0.75
Ацетон	ΔG	-12.4	-13.3	-14.1	-15.0	-16.0
	$\Delta H = 12.2 \pm 0.5$	ΔG^*	1.0	0.9	0.8	0.6
	$\Delta S = 88.4 \pm 1.8$	d_{+-}/kT	0.44	0.36	0.31	0.24
		X	0.82	0.86	0.88	0.91
					0.91	0.92
Изопропанол	ΔG	-13.0	-13.7	-15.7	-17.5	-19.1
	$\Delta H = 31.6 \pm 3.5$	ΔG^*	1.3	1.6	0.8	0.4
	$\Delta S = 159 \pm 12$	d_{+-}/kT	0.55	0.68	0.33	0.15
		X	0.79	0.76	0.88	0.93
					0.93	0.93

Доля контактных ионных пар характеризует влияние температуры на структуру ассоциированных частиц. Во всех случаях с увеличением температуры X увеличивается, что связано с относительным ослаблением ион-молекулярных взаимодействий по сравнению с ион-ионными.

Параметры ассоциации, определенные в рамках рассматриваемых подходов (ΔG , d_{+-}/kT , X), незначительно отличаются для ацетона и изопропанола, что коррелирует с близкими значениями диэлектрической проницаемости. Но вместе с тем величина энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) вкладов в большей степени сближают ацетон и ацетонитрил в противовес изопропанолу, что, возможно, связано с наличием водородных связей у последнего.

Литература

1. Хаас А., Хелмбрехт И., Ниман У. В кн.: Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Г.Брауэра. М.: Мир. 1986. С. 1088-1089.
2. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия. 1989. 256 с.
3. Эванс Д.Ф., Матесич М.А. Измерение и интерпретация электропроводности растворов электролитов // Методы измерения в химии / Под ред. Э.Егера, А. Залкинда. М.: Мир, 1977. Т.2. Гл.1. С.10-69.
4. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc. Faraday Trans.2. 1978. V.74. №4. P.743.
5. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc. Faraday Trans.2. 1978. V.74. №8. P.1456.
6. Ebeling W., Z. phys. Chem.(DDR). 1968. V.238.H 5/6. P. 400-402.
7. Rasaiah J. C., Friedman H.L. J. Phys. Chem. 1968. V.72 P. 3352-3353.
8. Вьюнник И.Н., Губский С.М., Калугин О.Н., Панченко В.Г., Жолновач А.М. Укр. хим. журн. 1991. Т.57. С.1259-1263.

Поступила в редакцию 5 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). P.V.Efimov, O.N.Kalugin, I.N.Vyunnik, A.M.Zholnovach The temperature dependence of electrical conductance and ionic association in non-aqueous solutions of silver perchlorate.

Electrical conductance of the solutions of silver perchlorate in acetonitrile, acetone and isopropanol was measured at 5, 15, 25, 35 and 45°C in the concentration range of 0.0003-0.006 mol/l. The limiting molar conductivity and association constants of AgClO_4 were obtained. Walden-Pisarzhevsky product, Gibbs free energy of the association process, non-Coulombic square-mound potential and fractions of contact and solvent-separated ion pairs were calculated. Solvation influence on ion association was analyzed.

УДК 541.8+541.13

ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ ХЛОРОВОДОРОДА И КИСЛОТНОСТЬ В Н-БУТАНОЛЕ

© 1999 Т.А.Бережная, О.Н.Тычина, В.И.Бороденко, Л.Н.Самошко

Произведена оценка изменения энергии Гиббса $\Delta_c G^0$, энтальпии $\Delta_c H^0$ и энтропии $\Delta_c S^0$ процесса сольватации стехиометрической смеси ионов HCl в н-бутаноле в интервале температур 288.15 – 328.15 К. Использован электрометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) цепей без жидкостного соединения.

Получены также энергии пересольватации индивидуальных ионов MH^+ и Cl^- на основании термодинамических характеристик сольватации HCl и констант равновесия реакции обмена протоном между молекулами воды и бутилового спирта в указанном выше температурном интервале, оценены величины первичного эффекта среды для протона. Эти величины использованы для сопоставления в единой шкале Измайлова (рА) и в единой температурной шкале (рА₀¹) кислотности полунейтрализованного раствора 4-аминопиридина как одного из образцовых растворов предложенной шкалы кислотности в 100% н-бутаноле.

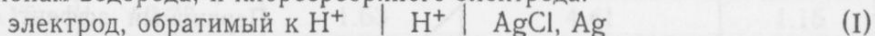
ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена разработке образцовых буферных растворов, определению значений активности ионов водорода в н-бутаноле и сопоставлению кислотности в различных растворителях. Использование образцовых буферных растворов позволяет сблизить инструментальные величины рН с истинными значениями активности ионов водорода исследуемых растворов. Образцовые буферные растворы могут быть использованы для градуировки стеклянных электродов в различных растворителях с целью проверки выполнения Нернстовского тангенса угла наклона, рекомендуются для оценки кислотности и градуировки системы электродов при определении констант диссоциации в органических растворителях и их смесях с водой [1] методом потенциометрического титрования. Для растворов с массовой долей н-бутанола 90% и 100% шкалы кислотности при $T=298.15$ К, реализованные с помощью набора образцовых растворов, приведены нами ранее [2].

В данном сообщении представлены результаты влияния температуры на кислотность разработанного буферного раствора, состоящего из 4-аминопиридина и хлороводорода, предлагаемого в качестве образцового, и сопоставления кислотности в единой температурной шкале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведены измерения электродвижущих сил (ЭДС) цепи (I), состоящей из электрода, обратимого к ионам водорода, и хлорсеребряного электрода:



в растворах HCl в интервале концентраций потенциалопределяющих ионов 0.001-0.01 м, а также в буферном растворе с добавками хлорида лития для варьирования ионной силы раствора в пределах 0.001-0.01 м в интервале температур 278.15-328.15 К. В качестве электрода, обратимого к ионам водорода, использовался стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07. Относительно применения стеклянных электродов в неводных растворителях имеются различные рекомендации [1]. При работе данный стеклянный электрод после проверки границ его рН-функционирования по стандартным водным буферным растворам постоянно находился в растворах в н-бутаноле. В спирте пригодность его к работе проверялась относительно водородного газового электрода. Буферный раствор готовили из 4-аминопиридина (0.02 м) и HCl (0.01 м). Точность измерения ЭДС на потенциометре Р 37-1 составляла 0.1 мВ. н-Бутанол подготавливали к работе по стандартной методике [2]. Содержание воды в н-бутаноле контролировалось по Фишеру и не превышало 0.02%.

Растворы HCl готовили насыщением н-бутанола газообразным хлороводородом, который получали при взаимодействии концентрированной H_2SO_4 с NaCl. 4-аминопиридин

очищали возгонкой при $t=150-160^\circ\text{C}$ [3]. Хлорид лития очищали перекристаллизацией, высушивали до постоянной массы и хранили в запаянных ампулах.

Все растворы готовили весовым методом; все концентрации выражены в шкале моль/кг (m).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании измерения ЭДС цепи (I) в растворах HCl в воде и н-бутаноле были рассчитаны стандартные ЭДС E_{0_i} цепи (I). Расчет E_{0_i} осуществлен методом, позволяющим учесть неполную диссоциацию хлороводорода. Аналогичная методика была применена нами при исследовании свойств HCl в смесях метанола и этанола с бензолом, а также изопропилового спирта с диоксаном [4,5].

По соотношению (1):

$$\Delta \Sigma A_{x_i} = zF(E_{0_i}^{H_2O} - E_{0_i}^M) \quad (1)$$

где M - бутанол, рассчитывали $\Delta \Sigma A_{x_i}$ - энергии пересольватации стехиометрической смеси ионов HCl; изменение энергии Гиббса $\Delta_c G^{0,M}$ определяли из уравнения (2):

$$\Delta_c G^{0,M} = \Delta_c G^{0,H_2O} + zF(E_{0_i}^{H_2O} - E_{0_i}^M) \quad (2)$$

Изменение энтропии сольватации $\Delta_c S^0$ находили дифференцированием температурной зависимости $\Delta_c G^{0,M}$:

$$-\Delta_c S^{0,M} = \left(\frac{\partial \Delta_c G^{0,M}}{\partial T} \right)_p, \quad (3)$$

а изменение энтальпии сольватации по соотношению (4):

$$\Delta_c H^{0,M} = \Delta_c G^{0,M} + T \Delta_c S^{0,M} \quad (4)$$

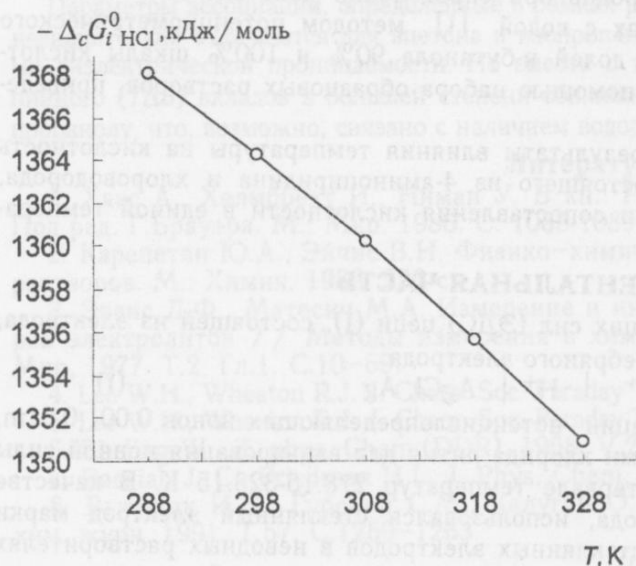
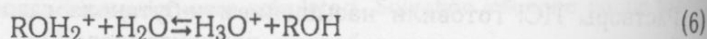


Рис. 1. Зависимость $-\Delta_c G_i^0 \text{HCl}$ от температуры

ного протона и хлорид-иона - было произведено по методу Измайлова-Александрова с использованием констант равновесия K_r реакции обмена протоном между молекулой воды и н-бутилового спирта.

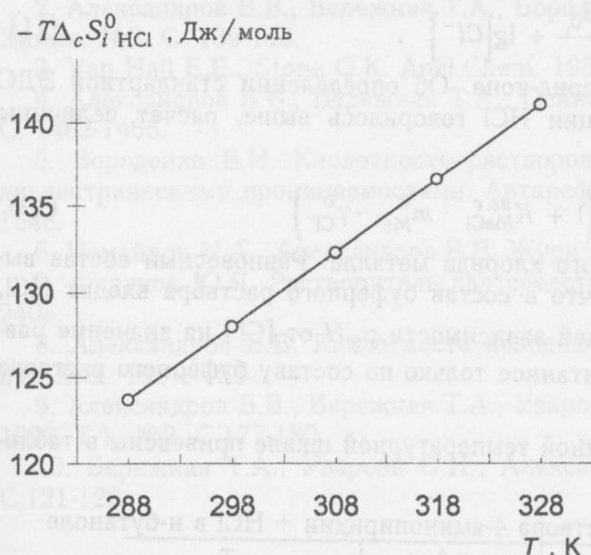


Величины $\Delta_c G^0$ стехиометрической смеси ионов HCl отрицательны и уменьшаются по абсолютному значению при увеличении температуры. На рис. 1, 2 приведены зависимости $-\Delta_c G^0$ и $-T\Delta_c S^0$ от температуры. Анализ данных по энергиям Гиббса сольватации HCl показывает, что основной вклад в изменение $\Delta_c G^0$ с температурой вносит энтропийная составляющая $-T\Delta_c S^0$.

Первичный эффект среды для стехиометрической смеси ионов HCl рассчитывался по соотношению (5):

$$\lg \gamma_{0_{\pm}} = \frac{\Delta \Sigma A_{x_i}}{2 \cdot 2.3 RT} \quad (5)$$

Разделение первичного эффекта среды $\lg \gamma_{0_{\pm}}$ на составляющие для индивидуальных ионов - сольватирован-

Рис. 2. Зависимость $-T\Delta_c S_i^0 \text{HCl}$ от температуры

чила дальнейшее подтверждение [7].

Первичный эффект среды для иона водорода рассчитывали по соотношению:

$$\lg \gamma_{0\text{MH}^+} = \lg \gamma_{0\pm} + \lg \gamma_0^{0c\text{H}} = \lg \gamma_{0\pm} + \frac{1}{2} \left(\lg K_r + \lg \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^0}{C_{\text{M}}^0} \right), \quad (7)$$

где $\lg \gamma_0^{0c\text{H}}$ — величина, связанная с химическим взаимодействием молекул растворителя — бутанола и воды с ионом водорода; $C_{\text{H}_2\text{O}}^0$, C_{M}^0 — количество молей воды и спирта в 1 кг растворителя. Рассчитанные величины $\lg \gamma_{0\pm}$ и $\lg \gamma_{0\text{MH}^+}$ приведены в таблице 1 и применены для выражения кислотности буферного раствора на основе 4-аминопиридина в единой шкале Измайлова:

$$pA = p a_{\text{H}^+} - \lg \gamma_{0\text{MH}^+} \quad (8)$$

Таблица 1. Первичные эффекты среды для HCl и индивидуальных ионов MH^+ и Cl^- в н-бутаноле

T, K	$\lg \gamma_{0\pm}$	$\lg \gamma_0^{0c}$	$\lg \gamma_{0\text{MH}^+}$	$\lg \gamma_{0\text{Cl}^-}$
278.15	2.65	1.71	4.36	0.94
288.15	2.75	1.67	4.41	1.08
298.15	2.78	1.63	4.41	1.15
308.15	2.83	1.60	4.43	1.23
318.15	2.89	1.58	4.47	1.31
328.15	2.98	1.57	4.55	1.41

Величина $\lg \gamma_{0\text{Cl}^-}$ определена из соотношения (9):

$$2 \lg \gamma_{0\pm} = \lg \gamma_{0\text{MH}^+} + \lg \gamma_{0\text{Cl}^-} \quad (9)$$

Значения $p a_{\text{H}^+}$ получены электрометрическим методом, предназначенным для сред с низкими ϵ , описанным ранее [2]. Точность расчета величин $p a_{\text{H}^+}$

$$p a_{\text{H}^+} = p_w H^0 + \lg \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (10)$$

зависит от правильности определения величины

Величины этих констант получены на основании изучения влияния малых добавок воды (в пределах 2 мас.%) на ЭДС цепи (I) в растворах HCl в н-бутаноле. В случае малых добавок воды вполне законным является пренебрежение изменением диэлектрической проницаемости смешанного растворителя по сравнению с исходным. При добавлении к раствору кислоты в спирте более основного растворителя воды (оба растворителя относятся к типу донорных) сольватацией ими аниона по сравнению с сольватацией протона можно пренебречь, и взаимодействие сводится к процессу пересольватации протона, замены спиртовой оболочки у сольватов протона на водную. Эта точка зрения, высказанная в работе Измайлова и Александрова [6], полу-

$$p_w H = \frac{E - E_{0i}}{\theta} + \lg[Cl^-], \quad (11)$$

где $[Cl^-]$ — равновесная концентрация хлорид-иона. Об определении стандартной ЭДС цепи (I) E_{0i} с учетом неполной диссоциации HCl говорилось выше, расчет величины $p_w H^0$ проводили по уравнению:

$$p_w H^0 = p_w H^{0'} - \lg\left(1 + K_{MeCl}^{ac} \cdot m_{Me^+}^0 \cdot \gamma_{Cl^-}^{0^2}\right) \quad (12)$$

с учетом константы ассоциации добавляемого хлорида металла. Равновесный состав вычисляли по алгоритму Крюиса. Учитывая, что в состав буферного раствора входит HCl, величина $p_w H^0$ определялась экстраполяцией зависимости $p_w H$ от $[Cl^-]$ на значение равновесной концентрации хлорид-иона, рассчитанное только по составу буферного раствора без добавок хлорида лития.

Величины p_{H^+} , pA , а также pA_0^T в единой температурной шкале приведены в таблице 2.

Таблица 2. Кислотность буферного раствора 4-аминопиридин + HCl в н-бутаноле

T, K	p_{H^+}	pA	pA_0^T
278.15	9.62	5.26	5.20
288.15	9.31	4.90	4.89
298.15	8.94	4.53	4.53
308.15	8.90	4.47	4.43
318.15	8.84	4.37	4.28
328.15	8.66	4.11	3.92

Шкала pA_0^T используется для сопоставления кислотности растворов в разных растворителях и при разных температурах. Значение pA_0^T получено по уравнению:

$$pA_0^T = -\frac{\Delta\mu_{OH^+}^{H_2O, \Delta T}}{2.3RT_0} + \frac{T}{T_0} \cdot pA, \quad (13)$$

где $\Delta\mu_{OH^+}^{H_2O, \Delta T}$ — температурные изменения стандартного химического потенциала иона H^+ в воде, их значения взяты из монографии Александрова [8]; T_0 - 298.15K.

В литературе практически нет данных по кислотности 4-аминопиридинового буферного раствора в различных растворителях, за исключением данных для смесей изопропилового спирта с диоксаном при 298.15K, приведенных ранее [5]. Влияние добавок диоксана к изопропиловому спирту на величины pA буферного раствора, приводящие к таким же изменениям ϵ , как и изменение температуры в н-бутаноле, оказывается большим, причем эти изменения pA имеют различный характер. Возрастание температуры увеличивает кислотность (таблица 2).

Ранее [9,10] нами уже отмечалось, что зависимость кислотности от температуры как в воде, так и в ряде неводных растворителей существенно зависит от состава буферного раствора, и что эта величина может как увеличиваться, так и уменьшаться. Необходимо учитывать несколько факторов: уменьшение энергии сольватации протона, изменение констант диссоциации веществ, входящих в состав буферного раствора; они могут меняться в двух противоположных направлениях и часто компенсируют друг друга; а в случае оснований — изменение также ионного произведения среды и концентрационных коэффициентов активности с ростом температуры. Для буферного раствора на основе 4-аминопиридина увеличение кислотности с ростом температуры может быть вызвано одновременным действием всех перечисленных выше факторов.

Литература

1. Ludwig M., Pytela O., Večeřa M. Vysoká škola chemisko-technologická, Pardubice. Sborník Vědeckých prací. Pardubice. 1984. T.46. C. 81-99.

2. Александров В.В., Бережная Т.А., Бороденко В.И., Тычина О.Н. Вестник ХГУ. 1998. Химия. №2. С. 139-143.
3. Van Hall E.E., Stone G.K. Anal.Chem. 1955. V.27. №10. P.1580-1582.
4. Александров В.В., Бережная Т.А., Осипенко Л.К. Электрохимия. 1970. Т.6. Вып.10. С. 1462-1466.
5. Бороденко В.И. Кислотность растворов в растворителях со средними и низкими диэлектрическими проницаемостями. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Харьков. 1985. 164с.
6. Измайлов Н.А., Александров В.В. Журн. физ. хим. 1958. Вып.2. №32. С. 404-411.
7. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления процессом. Л.: Химия. 1990. 240с.
8. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа. Изд-во при ХГУ. 1981. 152с.
9. Александров В.В., Бережная Т.А., Уварова О.Н. Журнал химии неводных растворов. 1992. Т.1. №2. С.177-180.
10. Бережная Т.А., Уварова О.Н., Александров В.В. Хим. физика. 1996. Т.15. №11. С.121-126.

Поступила в редакцию 19 марта 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). T.A.Berezhnaya, V.I.Borodenco, O.N.Tychina, L.N.Samoshko. The thermodynamics of solvation of hydrogen chloride and the acidity in n-butanol.

The changes in standard free Gibbs energy, entropy and enthalpy of solvation for stoichiometric mixture of ions HCl in n-butanol at 288.15-328.15 K have been estimated by electrometrical method using cells without liquid junction.

The solvation energies of single ions MH^+ and Cl^- on the basis of thermodynamical solvation's characteristics and equilibrium constant of the proton exchange reaction between molecules of water and butyl alcohol have been obtained at 288.15-328.15 K, the values of primary medium effect for proton have been estimated. These values are used for comparison in the unified Izmailov acidity scale (pA) and in the unified temperature acidity scale (pA_0^T) for half-neutralized solution of 4-aminopyridine as one of the reference buffer solution of the suggested acidity scale in 100% n-butanol.

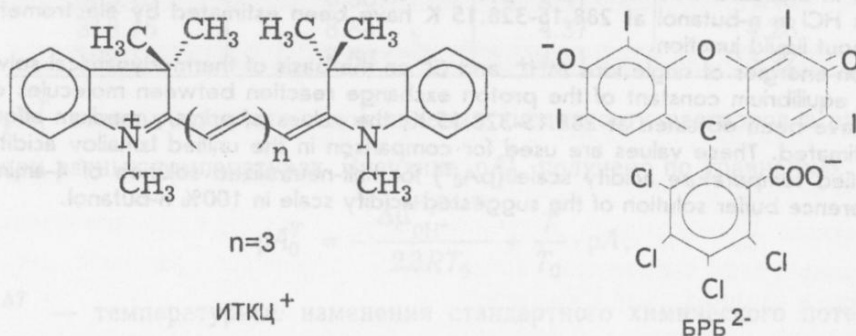
УДК 543.4

АССОЦИАЦИЯ КАТИОНА ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНА С БЕНГАЛЬСКИМ РОЗОВЫМ Б В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 1999 С.А.Шаловалов, Т.А.Черная, В.Л.Коваль, А.А.Ищенко*,
Н.О.Мчедлов-Петросян

Спектрофотометрически изучена ассоциация однозарядного катиона индотрикарбоцианина (ИТКЦ⁺) с двухзарядным анионом бенгальского розового Б (БРБ²⁻) в водном растворе, содержащем небольшие (4 и 8 об.%) добавки этанола. Показано, что взаимодействие хромофоров красителей приводит к образованию разнородного ассоциата со стехиометрией ИТКЦ:БРБ=2:1. Определены основные спектральные и равновесные характеристики ассоциата.

Ранее установлено [1,2], что интенсивно окрашенные однозарядные катионы индополикарбоцианинов способны взаимодействовать в водном растворе с однозарядными анионными цианинами, а также с бесцветным анионом тетрафенилбората с образованием ассоциатов состава 1:1. В плане выяснения особенностей ассоциации представило интерес спектрофотометрически исследовать взаимодействие катионного цианина с двухзарядным окрашенным анионом. В качестве анионного красителя выбран бенгальский розовый Б (БРБ), обладающий интенсивным поглощением в водном растворе.



В винилогическом ряду индополикарбоцианинов (n от 1 до 5) спектральные изменения при участии БРБ наиболее удобно наблюдать для индотрикарбоцианина (ИТКЦ) (n=3), поскольку в водном растворе полосы поглощения оксиксанта и цианина достаточно отдалены друг от друга (примерно на 190 нм, что больше, чем в случае с n=2, а тем более, чем с n=1 [1]). С другой стороны, цианины с n>3 обладают худшей растворимостью в воде, и их применение сопряжено с необходимостью вносить в водный раствор ощутимые добавки органического растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор хлорида ИТКЦ готовили на 96% этаноле; растворы остальных реагентов были водными. БРБ растворяли в слабом растворе щелочи при длительном осторожном нагревании. Использовали боратный буферный раствор с pH=9.2. Рабочие растворы содержали 4 и 8 об.% этанола. Продолжительного хранения приготовленных растворов избегали. Спектральные изменения в системе "БРБ+ИТКЦ" наблюдали при фиксированном содержании (порядка 10⁻⁶ моль/л) катиона и изменяющемся содержании аниона оксиксанта. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометрах СФ-46, "Hitachi 3210" при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для существования оксиксанта практически в виде двухзарядного иона создавали pH водного раствора со значением 9.2, намного превышающем значение показателя кон-

* Институт органической химии НАН Украины, г.Киев

станты ионизации однозарядного иона. Однако, вследствие неоднозначности в оценке этой константы за счёт очень низкой растворимости БРБ в воде (по литературным данным, величина её показателя 4.05 [3], 4.4 [4], 5.25 [5], 5.72 [6]), полноту выхода формы БРБ²⁻ в этанолсодержащей среде дополнительно проверяли путем подкисления раствора, которое не приводило к заметному изменению спектра поглощения. ИТКЦ при этой кислотности существует в виде однозарядного катиона [1,2].

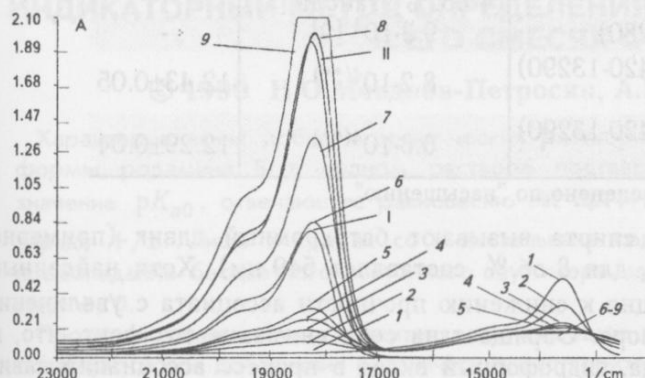


Рис.1. Спектры поглощения "ИТКЦ+БРБ" в водном растворе с pH=9.2. Содержания, моль/л: ИТКЦ: - 0 (I, II); $2.4 \cdot 10^{-6}$ (1-9); БРБ: 0 (1), $7.0 \cdot 10^{-7}$ (2), $1.4 \cdot 10^{-6}$ (3), $2.1 \cdot 10^{-6}$ (4), $2.8 \cdot 10^{-6}$ (5), $8.4 \cdot 10^{-6}$ (6, I), $1.4 \cdot 10^{-5}$ (7), $2.1 \cdot 10^{-5}$ (8, II), $2.8 \cdot 10^{-5}$ (9). Содержание этанола, об. %: 0 (I, II); 8 (1-9). Раствор сравнения - вода, толщина поглощающего слоя - 1.00 см

распределении интенсивностей в полосе поглощения БРБ²⁻ [3,7], не наблюдается.

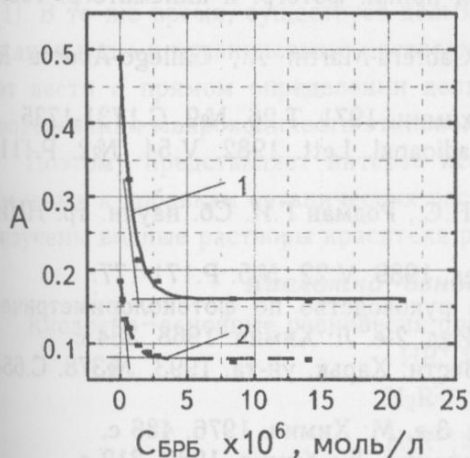


Рис.2. Зависимость оптической плотности раствора в системе "ИТКЦ+БРБ" от концентрации оксикантена. Содержания: ИТКЦ, моль/л: 1 - $2.4 \cdot 10^{-6}$; 2 - $9.2 \cdot 10^{-7}$; этанола: 1 - 4 об. %, 2 - 8 об. %. Длина волны 737 нм, толщина поглощающего слоя 1.00 см

На рис.1 представлены спектральные изменения, происходящие в системе "ИТКЦ⁺-БРБ²⁻" при последовательном увеличении содержания оксикантена. Их особенностью является практически полная аддитивность поглощения в области максимума ($\lambda_{\text{max}}=547$ нм) полосы двухзарядного аниона и её нарушение в области полосы катиона. Гипохромное поведение полосы поглощения катиона свидетельствует о взаимодействии хромофоров, сблизившихся в результате ассоциации.

Уже при небольших (более 8-кратных) избытках БРБ удаётся достигнуть "насыщения" этой полосы. Попутно отметим, что при используемых концентрациях оксикантена (вплоть до $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) его ионной димеризации, заключающейся в пере-

Для описания процесса ассоциации принципиальным является установление стехиометрии взаимодействующих хромофоров. На рис.2 приведены зависимости изменения оптической плотности раствора при λ_{max} катиона от содержания оксикантена для двух фиксированных содержаний ИТКЦ. Кривые обработаны в терминах метода Адамовича [8], позволяющем определить стехиометрию реагирующих частиц. Оказалось, что в ассоциате на 2 частицы однозарядного катиона цианина (Ct^+) приходится 1 частица аниона БРБ. Принимая во внимание, что при создаваемой кислотности водного раствора оксикантен находится практически полностью в виде двухзарядного аниона (An^{2-}), процесс ассоциации можно представить следующим образом:

$2\text{Ct}^+ + \text{An}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ct}_2\text{-An}$ с равновесной константой ассоциации

$K_{\text{as}} = [\text{Ct}_2\text{-An}] \times (\text{C}_{\text{An}} - [\text{Ct}_2\text{-An}])^{-1} \times (\text{C}_{\text{Ct}} - 2[\text{Ct}_2\text{-An}])^{-2}$. Содержание ассоциата рассчитывали из спектральных данных по уравнению (1):

$$[\text{Ct}_2\text{-An}] = (\epsilon_{\text{Ct}} \times \text{C}_{\text{Ct}} \times l - A) \times (2\epsilon_{\text{Ct}} - \epsilon_{\text{as}})^{-1} \times l^{-1}, \quad (1)$$

где C_{Ct} - начальная концентрация ИТКЦ (не изменяющаяся в отдельной серии), l - толщина поглощающего слоя, A - оптическая плотность раствора при λ_{max} катиона с соответствующей концентрацией оксикантена (C_{An}), ϵ_{Ct} и ϵ_{as} - коэффициенты молярного поглощения Ct^+ и $\text{Ct}_2\text{-An}$, соответственно. В таблице 1 представлены характеристики

рассматриваемых частиц. Термодинамические величины K_{as}^T рассчитаны по уравнению Дебая-Хюккеля с учётом ионной силы раствора и поправок на содержание этанола [10].

Таблица 1.

Частица	$\lambda_{\max}$, нм (ν , см^{-1})	$\epsilon_{\max}$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$	$\lg K_{as}^T$
Ct^+	737 (13570)	$(2.01 \pm 0.08) \cdot 10^5$ (4 об. % этанола [1])	-
An^{2-} , (вода)	547 (18280)	$9.3 \cdot 10^4$ [9]	-
Ct_2An , (4 об. % этанола)	745-753 ^(*) (13420-13290)	$8.2 \cdot 10^4$ ^(**)	12.43 ± 0.05
Ct_2An , (8 об. % этанола)	745-753 ^(*) (13420-13290)	$6.6 \cdot 10^4$ ^(**)	12.29 ± 0.04

(^{*})Пологий максимум. (^{**})Значение оценено по "насыщению".

Сравнительно небольшие добавки спирта вызывают батохромный сдвиг (примерно 2 нм) полосы поглощения БРБ $^{2-}$ ($\lambda_{\max}$ для 8 об. % составляет 549 нм). Хотя найденные значения K_{as}^T близки, заметна тенденция к снижению прочности ассоциата с увеличением содержания спирта в водном растворе. Обращает на себя внимание тот факт, что, в отличие от электростатического вклада, гидрофобный вклад в процесс ассоциации зависит от содержания спирта. Добавки спирта в водный раствор способствуют ослаблению гидрофобных взаимодействий [11], и, как следствие, к уменьшению степени взаимодействия противоположно заряженных хромофоров, а следовательно, и к снижению величин K_{as}^T .

Литература

- Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Изв. Академии наук. Сер. химич. 1997. №5. С.950-955.
- Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1997. Т.42. №3. С.70-76.
- Martinez-Izquierdo M.E., Durand-Alegria J.S., Cabrera-Martin A., Gallego-Andreu R. Analyst. 1984. V.109. №3. P. 377-379.
- Столяров К.П., Фирюлина В.В. Журн. аналит химии. 1971. Т.26. №9. С.1731-1735.
- Lengyel J., Večerník J., Krtil J. Radiochem. Radioanal. Lett. 1982. V.54. №2. P.111-118.
- Шкробот Э.П., Лукашенко Н.В., Толмачева Н.С., Родман Г.И. Сб. научн. тр. НИИ цветн. металлургии. 1971. Т.34. С.22-32.
- Valdes-Aguilera O., Neckers D.S. Acc. Chem. Res. 1989. V.22. №5. P.171-177.
- Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа/Изд. 2-е. Л.: Химия. 1968. 384 с.
- Мchedlov-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Вестн. Харьк. ун-та. 1993. №378. С.65-71.
- Измайлов Н.А. Электрохимия растворов/Изд. 3-е. М.: Химия. 1976. 488 с.
- Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия. 1989. 312 с.

Поступила в редакцию 8 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). S.A.Shapovalov, T.A.Chernaya, V.L.Koval, A.A.Ishchenko, N.O.Mchedlov-Petrosyan. The association of indotricarbocyanine cation with bengal rose B in aqueous solution.

It has been shown by means of spectrophotometry that Indotricarbocyanine cation and Bengal Rose B anion form ion associate in aqueous solutions. Spectral and equilibrium peculiarities of the association process have been discussed.

УДК 543.4 + 543.432.620 + 547.633.6

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОТОНИРОВАНИЕ РОДАМИНА Б. ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ЭТАНОЛА В ЕГО СМЕСЯХ С ВОДОЙ

© 1999 Н.О.Мчедлов-Петросян, А.И.Гризодуб*, В.И.Кухтик

Характер влияния добавок органических растворителей на протонирование нейтральной формы родамина Б в водном растворе подтверждает ее цвиттер-ионное строение; значение pK_{a0} , отвечающее равновесию $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$, изменяется в соответствии с типом заряда $+/±$. Лишь в средах со значительным содержанием апротонных растворителей преобладание бесцветного лактонного таутомера нейтральной формы приводит к типу заряда $+ / 0$.

Протонирование катиона красителя, протекающее в водных растворах при $pH < 1$, резко ослабляется при добавлении органических растворителей различной природы. Такое изменение значения $pK_{a(-1)}$ находится в соответствии с типом заряда $2+ / +$ ($H_2R^{2+} \rightleftharpoons HR^+ + H^+$).

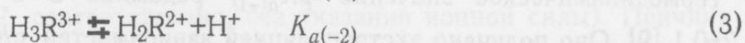
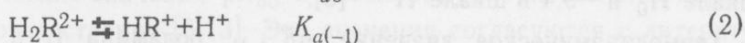
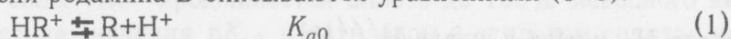
Обнаруженный эффект позволяет определять макроколичества этанола в его смесях с водой, например, в лекарственных настойках. В 1 моль/л растворе H_2SO_4 линейность зависимости светопоглощения при 560 нм от содержания этанола наблюдается в интервале 0–30% C_2H_5OH .

Имеется множество методов определения малых количеств воды в органических растворителях, в том числе методов, основанных на использовании цветных индикаторов — как кислотно-основных, так и сольватохромных. Во всех случаях используется чувствительность изменений системы (например, положения равновесия) к малым добавкам воды [1]. В то же время, существует целый ряд практически важных систем, в которых содержания воды и органического растворителя соизмеримы. В этом случае речь скорее следует вести о прямом определении доли органического компонента. Так, имеются методы определения макроколичеств этилового спирта в его смесях с водой [2].

Поэтому представляет интерес исследование водных индикаторных систем, чувствительных к добавкам органических растворителей. В качестве одной из таких систем нами изучены водные растворы красителя родамина Б.

Кислотно-основные равновесия родамина Б

Кислотно-основные равновесия родамина Б описываются уравнениями (1–3):



Спектры поглощения ионных форм родамина Б даны на рис.1. Нейтральная форма R представлена в водном растворе цвиттер-ионной структурой $R^\pm$, спектр поглощения которой мало отличается от спектра монокатиона HR^+ , в то время как в апротонных (не содержащих гидроксильной группы) растворителях преобладает бесцветный лактон R^0 [3–7].

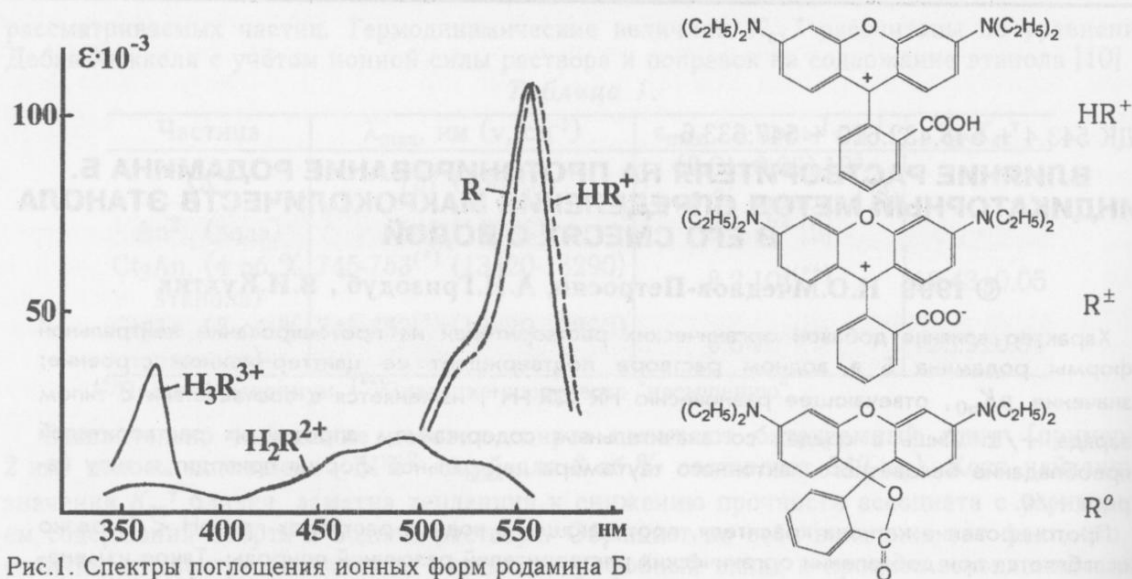
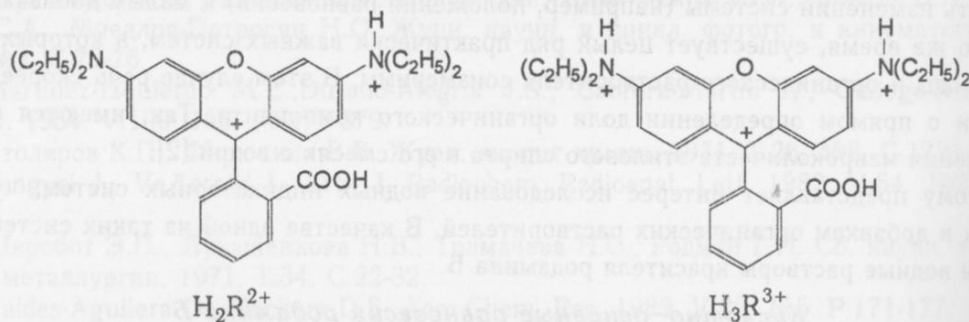


Рис.1. Спектры поглощения ионных форм родамина Б

Экстраполяцией к чистой воде зависимости логарифма константы равновесия ($R^{\pm} \rightleftharpoons R^o$) от величины обратной диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$) водно-ацетоновых смесей показано, что доля нейтральной формы красителя, существующей в водном растворе в виде лактона, составляет несколько менее 1% [3-7].

В воде термодинамическое значение pK_{a0} равно 3.22 ± 0.02 [3-5]. Протонирование однозарядного катиона HR^+ отчетливо проявляется в электронных спектрах при $pH < 1$. Дальнейшее протонирование с образованием трехзарядного катиона H_3R^{3+}



протекает лишь в концентрированной серной кислоте; значение $pK_{a(-2)}$ равно -7.4 в шкале H_0 и -9.4 в шкале $H^{///}$ [8].

Термодинамическое значение $pK_{a(-1)}$ родамина Б в водном растворе составляет 0.2 ± 0.1 [9]. Оно получено экстраполяцией зависимостей $pK_{a(-1)}$ от ионной силы, а также с использованием различных функций кислотности и мало зависит от типа применяемой минерально-кислой системы (H_2SO_4 , $HClO_4$, HCl , $HCl + KCl$). Особенности кислот учтены путем оценки значений констант нестойкости ионных пар $H_2R^{2+} A^-$, которые составляют от ≈ 0.8 до ≈ 0.06 [9].

Изменения значений pK_a ("эффекты среды", ΔpK_a), регистрируемые при переходе от воды к водно-органическим и неводным растворам, можно выразить через коэффициенты активности переноса (γ) участников реакции:

$$\Delta pK_a = pK_a - pK_a^w = \log \gamma_{H^+} + \log \frac{\gamma_B}{\gamma_{HB}} \quad (4)$$

(pK_a^w — значение pK_a кислоты HB в воде). Предполагая, что значения $\log \gamma$ могут быть выражены в виде суммы электростатического и "сolvационного" вкладов, и упрощенно считая ионы сферическими, можно получить уравнение [10,11], которое, по-видимому, справедливо было бы называть уравнением Бренстеда-Измайлова. При использовании единиц СИ оно выглядит следующим образом:

$$\Delta pK_a = \frac{F^2}{4.6 \cdot 4\pi \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} RT N_A} \times \left[\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{z_{HB}^2}{r_{HB}} \right] \times \left[\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right] + \frac{\Delta G_{solv}^{tr}(H^+) + \Delta G_{solv}^{tr}(B) - \Delta G_{solv}^{tr}(HB)}{2.3RT}, \quad (5)$$

где F — число Фарадея, R — газовая постоянная, N_A — число Авогадро, T — абсолютная температура, z и r — заряд и радиус соответствующей частицы, ϵ и ϵ_w — относительные диэлектрические проницаемости данного растворителя и воды, соответственно, $\Delta G_{solv}^{tr}(i)$ — "сolvационная" (или "химическая") составляющая энергии Гиббса переноса данной частицы из воды в данный растворитель. В предположении примерного равенства радиусов частиц первая квадратная скобка превращается в величину n_z / r , где $n_z = 1 + z_B^2 - z_{HB}^2$.

Согласно представлениям Кольтгофа и Бейтса [10], квазиклассическое описание кислотно-основных пар, основанное на концепции типа заряда (зарядного типа) и не учитывающее величин $\Delta G_{solv}^{tr}(B)$ и $\Delta G_{solv}^{tr}(HB)$, в большинстве случаев позволяет правильно предсказать знак ΔpK_a . Примечательно, что подобный подход применим и к кислотно-основным индикаторам — красителям, ионы и молекулы которых явно несферичны.

В частности, pK_a катионных кислот (тип заряда $+/0$, $n_z = 0$) должны при добавлении к воде органических растворителей с более низкими значениями ϵ изменяться гораздо меньше, чем нейтральных кислот (тип заряда $0/-$, $n_z = 2$). Это обычно и наблюдается на практике [10], причем для катионных кислот чаще всего происходит даже некоторое понижение pK_a , вероятно, за счет сольватационных эффектов [12]. По мере приближения к чистому неводному растворителю значения pK_a обычно вновь возрастают из-за так называемой пересольватации (замены молекул воды на молекулы органического растворителя в первичной сольватной оболочке) протона.

Однако значение pK_{a0} родамина Б при добавлении к воде первых же порций метанола, этанола, ацетона и других органических растворителей увеличивается [3-5,7]. Монотонное ослабление кислотной силы HR^+ продолжается вплоть до 100% неводного компонента [3-5,7]. Термодинамические значения pK_{a0} в метиловом и этиловом спиртах найдены равными 7.42 и 8.7, соответственно [3,13]. Эти значения согласуются с литературными данными [14] (7.6 и 8.7, соответственно, без указания ионной силы). Причина заключается в том, что кислотно-основная пара HR^+ , $R^{\pm}$ характеризуется не типом заряда $+/0$, а типом заряда $+/ \pm$. Если рассматривать цвиттер-ион, как это обычно принято [10], как два отдельных заряда, то $n_z = 2$.

В апротонных (не содержащих гидроксильной группы) растворителях таутомерное равновесие ($R^{\pm} \rightleftharpoons R^0$) практически полностью смещено вправо, и поэтому в смесях с большой долей ацетона, диметилформамида и диметилсульфоксида значение pK_{a0} родамина Б отвечает уже типу заряда $+/0$ ($HR^+ \rightleftharpoons H^+ + R^0$).

Более подробно в настоящей работе исследовано равновесие (2).

В литературе имеется довольно мало сведений о значениях ΔpK_a для кислот с типом заряда $2+/+$. Между тем, этот тип заряда соответствует диссоциации протонированного

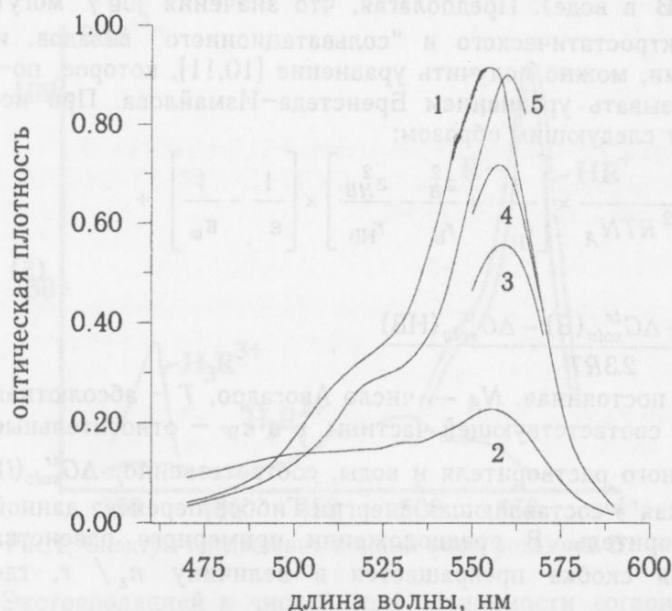


Рис.2. Спектры поглощения водного раствора родамина Б: 1 – вода; 2-5 – 0.65 моль/л HClO_4 : 2 – без добавок органических растворителей, 3 – 5 об.% 1,4-диоксана, 4 – 29 об.% метанола, 5 – 29 об.% 1,4-диоксана

Резкое снижение значения индикаторного отношения мы считаем следствием типа заряда ($2+ / +$). Другие объяснения представляются менее вероятными. Так, уменьшение степени диссоциации минеральных кислот при первых добавках органических растворителей незначительно, а изменение (уменьшение) концентрационных коэффициентов активности участников реакции (2) и повышение устойчивости ионных пар должны скорее стабилизировать дважды протонированный краситель. Во всяком случае, в водном растворе при ионной силе 1 моль/л ($\text{NaCl} + \text{HCl}$) значение $\text{pK}_{a(-1)}$ на 0.6 единиц выше термодинамического значения [9].

Таблица 1. Значения $\log \frac{[\text{H}_2\text{R}^{2+}]}{[\text{HR}^+]} - \log \frac{[\text{H}_2\text{R}^{2+}]_w}{[\text{HR}^+]_w}$ для родамина Б* в различных растворителях и при различных концентрациях хлорной кислоты

HClO_4 , моль/л:	0.1606	0.327	0.648	0.654
Растворитель				
1,4-диоксан, 2 масс. %	-0.19			
1,4-диоксан, 10 масс. %	-1.1		-0.74	
1,4-диоксан, 30 масс. %			-1.99	
метанол, 24 масс. %			-1.04	
уксусная кислота, 5.26 моль/л**		-0.89		-0.86
уксусная кислота, 8.76 моль/л		-1.16		-0.94
уксусная кислота, 10.51 моль/л		-1.07		-0.99
уксусная кислота, 13.14 моль/л		-0.78		
уксусная кислота, 14.0 моль/л		-0.58		

* Найдены из спектров в области λ_{max}

** При этом содержании CH_3COOH форма H_2R^{2+} обнаруживается даже при концентрациях HClO_4 0.98 и 1.6 моль/л

При высоких концентрациях CH_3COOH , по мере приближения к чистой уксусной кислоте, выход двухзарядных катионов в присутствии 0.33 моль/л HClO_4 начинает несколько

катиона родамина Б, других родаминов, пиронинов и целого ряда катионных красителей. Значение n_z в этом случае составляет -2, и можно ожидать заметного снижения соответствующих значений pK_a при переходе от воды к водно-органическим растворителям. Имеющиеся немногочисленные данные [15] подтверждают это предположение.

Нами обнаружено, что во всех водно-минерально-кислых системах ($\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$, $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$) добавки разнообразных органических растворителей (спирты, диоксан, ацетон, уксусная кислота) оказывают депротонирующее воздействие на дикатион родамина Б H_2R^{2+} , вызывая сдвиг равновесия (2) вправо. Некоторые типичные данные представлены на рис.2 и в таблице 1.

ко возрастать. Однако в этих условиях низкое значение ϵ затрудняет трактовку результатов. В частности, вполне вероятно усиление ионной ассоциации, могущее дополнительно стабилизировать протонированную форму за счет связывания ее в частицы типа $\text{H}_2\text{R}^{2+} \text{ClO}_4^-$ или/и $\text{H}_2\text{R}^{2+} (\text{ClO}_4^-)_2$. Вообще, в средах с низкими значениями ϵ при помощи спектрофотометрического метода определяются суммарные концентрации свободных ионов и соответствующих ионных ассоциатов, например, $\Sigma[\text{H}_2\text{R}^{2+}] = [\text{H}_2\text{R}^{2+}] + [\text{H}_2\text{R}^{2+} \text{A}^-] + [\text{H}_2\text{R}^{2+} (\text{A}^-)_2]$. Отчасти это относится и к данным таблицы 1.

В абсолютном метаноле значение $pK_{a(-1)}$ также достаточно низкое: появление двухзарядных катионов H_2R^{2+} становится заметным лишь при концентрации HCl свыше 1.7 моль/л [3].

Мы наблюдали также депротонирование катиона H_2R^{2+} незамещенного родамина (родамина 110) при добавлении этанола к сернокислым растворам, депротонирование катионов HR^{2+} родаминов 19 и 3Б при введении этанола либо уксусной кислоты в водные растворы HCl и HClO_4 . Аналогично действуют добавки органических растворителей на кислотно-основное равновесие пиронинов и метиленового синего. Таким образом, выявленный нами эффект депротонирования дикатионов носит универсальный характер.

В рассмотренных примерах уксусная кислота выступает в роли органического растворителя, но не реагента, протонирующего атомы азота; спектр родамина Б в ледяной уксусной кислоте свидетельствует о преобладании формы HR^+ , существующей, вероятно, в виде ионных пар $\text{HR}^+ \text{Cl}^-$ или $\text{HR}^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$. Однако добавки трифторуксусной кислоты к водному раствору красителя сами по себе обеспечивают протонирование:

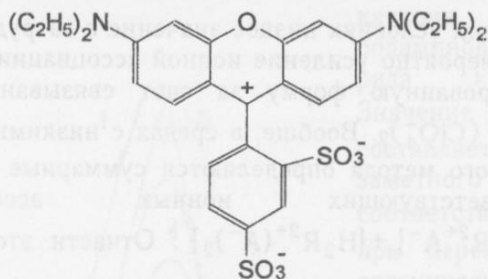
CF_3COOH , моль/л:	0.26	1.04	5.2
$\frac{\Sigma[\text{H}_2\text{R}^{2+}]}{\Sigma[\text{HR}^+]}$	0.555	2.18	11.8

В 10-молярной CF_3COOH и тем более в чистой трифторуксусной кислоте родамин Б полностью превращен в форму H_2R^{2+} , существующую, очевидно, в виде ионных ассоциатов с CF_3COO^- .

Промежуточное положение между уксусной и трифторуксусной кислотами занимает муравьиная кислота, влияние которой на спектр водного раствора родамина Б было нами подробно исследовано. В частности, в $\approx 50\%$ -ной (по объему) водной кислоте начинает проявляться протонирование катиона HR^+ , а в $\approx 80\%$ -ной HCOOH форма H_2R^{2+} явно преобладает.

Корректные количественные оценки $\Delta pK_{a(-1)}$ в рассмотренных нами системах затруднительны, так как значения $pK_{a(-1)}$ смещаются в область функций кислотности (H_x). При этом следует иметь в виду, что значения функции H_0 и других функций кислотности для водно-органических смесей стандартизованы к бесконечному разбавлению в воде [10,16], что делает их неприменимыми для наших целей. Однако многочисленные данные, аналогичные представленным здесь в качестве примеров, вполне достаточны для констатации факта резкого депротонирующего действия органических добавок по отношению к катиону H_2R^{2+} .

Интересно отметить, что при добавлении как уксусной кислоты к водным растворам H_2SO_4 , так и пропанола-2 к водным растворам HClO_4 эффект депротонирования группы $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}^+$ наблюдался и для родамина 200 С, содержащего две сульфогруппы:



Спектры этого соединения (взятого в виде натриевой соли NaR) при добавлении указанных минеральных кислот изменяются примерно так, как и в случае родамина Б [17], однако здесь пока трудно однозначно установить тип заряда, поскольку в кислой среде не исключено также протонирование групп $-\text{SO}_3^-$, не сказывающееся заметным образом на поглощении в видимой части спектра.

Возможные практические приложения

Найденный эффект может быть использован для простого и быстрого спектрофотометрического определения содержания макроколичеств органических растворителей в различных объектах. Наиболее привлекательны в этом отношении лекарственные средства, в частности, различные настойки и спиртовые растворы, содержащие обычно 30-90% этанола.

Для контроля содержания этанола в лекарственных средствах применяются различные способы: прямое определение методом дистилляции [18] или газохроматографически [19], либо косвенный контроль по содержанию воды, проводимый методом Фишера [20]. Все они, наряду с преимуществами, имеют и свои недостатки – необходимость использовать большие объемы пробы (25–75 мл в методе дистилляции), сложное аппаратное оформление и длительность (метод газовой хроматографии), использование вредных растворителей (метод Фишера) [20], и т.д. Поэтому простой и быстрый спектрофотометрический метод может оказаться в некоторых случаях удобным для контроля содержания этанола в условиях небольших лабораторий.

Наиболее близким по своей сути к предлагаемому методу является спектрофотометрическое определение содержания воды в спиртовых лекарственных средствах, основанное на изменении диссоциации пикриновой кислоты в спиртовых средах в зависимости от концентрации воды [2,20,21]. Данный метод позволяет получать надежные результаты при анализе самых различных лекарственных средств [2,20,21], что косвенно позволяет контролировать в них и содержание этанола.

Обнаруженный нами эффект позволяет непосредственно количественно определять содержание этанола в спиртовых лекарственных средствах при помощи спектрофотометрического метода.

Для выяснения оптимальных условий количественного определения этанола с применением родамина Б мы задавались концентрацией красителя $1.05 \cdot 10^{-5}$ моль/л и варьировали концентрацию серной кислоты (от 0.5 до 2.5 моль/л), содержание спирта (от 15% до 80%), а также рабочую длину волны ($400 \text{ нм} < \lambda < 580 \text{ нм}$). Для аналитических целей оптимальными оказались следующие условия: концентрация H_2SO_4 1 моль/л, аналитическая длина волны $\lambda = 560 \text{ нм}$. В этих условиях линейная зависимость оптической плотности от содержания этанола (с коэффициентом корреляции 0.993) наблюдалась в интервале 0–30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Стандартное время анализа: 10–15 минут при расходе препарата 10–15 мл. В случае необходимости пробы можно разбавлять.

Сильнокислая среда позволяет в значительной степени нивелировать индивидуальные особенности разных лекарственных препаратов и получать устойчивые результаты [2,20,21]. Поэтому мы применили данный метод для количественного определения содержания этанола в “Спирте муравьином”. Данный лекарственный препарат (ФС 42-643-92) представляет собой раствор муравьиной кислоты (14 г) в 70%-ном (по массе) этаноле (986 г). Наличие муравьиной кислоты затрудняет использование методов дистилляции (из-за летучести HCOOH) и газовой хроматографии (ввиду возможности образования

сложных эфиров), однако не мешает проведению анализа по предложенной методике. Стандартные растворы, использованные для построения градуировочных графиков, содержали 2.4 масс.% муравьиной кислоты (впрочем, присутствие последней практически не сказывается на результатах).

Удобство использования именно этого типа заряда заключается в том, что определения можно проводить в кислых средах. Кроме того, при добавлении первых порций органического растворителя значения pK_a кислот, в том числе и индикаторных, с типами заряда $0/-$ и $-/2-$ изменяются не столь резко. Так, значение pK_a индикатора бромфенолового синего ($HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$) при переходе от воды к 33%-ному этанолу возрастает всего на 0.5 единиц [3].

Литература

1. Дж. Митчелл, Д. Смит. Акватметрия. Пер. с англ. М.: Химия. 1980, 600 с.
2. А.И.Гризодуб, М.Г. Левин, В.П. Георгиевский. Журн. аналит. химии. 1985. Т.40. №10. С.1815-1817.
3. Н.О.Мchedlov-Петросян. Дисс. ... докт. хим. наук. Харьков. 1992.
4. Н.О.Мchedlov-Петросян. Журн. физич. химии. 1985. Т.59. № 12. С. 3000-3004.
5. Н.О.Мchedlov-Петросян, О.А. Калембет, Э. Ариас Кордова. Вестник ХГУ. 1989. № 340. С. 3-18.
6. Н.О.Мchedlov-Петросян. Вестник ХГУ. 1991. № 359. С. 18-32.
7. Н.О.Мchedlov-Петросян, Л.А. Федоров, С.А. Соколовский, Ю.Н. Суров, Р. Салинас Майорга. Изв. АН. Сер. хим. 1992. № 3. С.512-521.
8. Н.О.Мchedlov-Петросян. Журн. физич. химии. 1979. Т.53. № 10. С. 2641-2642.
9. Н.О.Мchedlov-Петросян. Вестник ХГУ. 1982. № 236. С. 26-33.
10. Р.Бейтс. Определение pH. Л.: Химия, 1972. 400 с.
11. Н.А.Измайлов. Избранные труды. Киев: Наукова думка, 1967. 459 с.
12. А.В.Агафонов, М.М. Николаева, Г.А. Крестов. Коорд химия. 1992. Т.18. №9. С.911-914.
13. Н.О.Мchedlov-Петросян, Л.В. Васецкая. Журн. общей химии. 1989. Т.59. № 3. С.691-703.
14. M.Faraggi, P. Peretz, I. Rosenthal, D. Weinraub. Chem.Phys.Lett. 1984. V.103. №4. P.310-314.
15. G. Bates. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem. 1971. V. 29. № 1. P.1-19.
16. R.A.Cox, K. Yates. Can. J. Chem. 1983. V.61. №10. P.2225-2243.
17. N.O.Mchedlov-Petrossyan, S.A. Shapovalov, S.I. Egorova, V.N. Kleshchevnikova, E. Arias Cordova. Dyes and Pigments. 1995. V.28. №1. P.7-18.
18. ГФ XI. Вып.1. С.26,177.
19. Britain Pharmacopeia 98. A 159, Ap VIII F.
20. О.И.Гризодуб, М.Г. Левин, В.П. Георгиевский. Фармац. журн. 1988. №6. С.41-43.
21. О.И.Гризодуб, М.Г. Левин, В.П. Георгиевский. Контроль вмісту води в деяких спиртових лікарських засобах. Фармац. журн. 1985. №5. С.52-55.

Поступила в редакцию 8 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). N.O.Mchedlov-Petrossyan, A.I.Grizodoub, V.I.Kukhtik. The influence of the solvent on rhodamine B protonation. An indicator method for determination of ethanol macroamounts in water-ethanol mixtures.

The character of the influence of organic solvents addition on the protonation of rhodamine B neutral form confirms its zwitter-ionic structure in water. The pK_{a0} value, describing the equilibria $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$, varies in accord with the charge type $+/\pm$. Only in media with considerable content of aprotic solvents the predominance of the colourless tautomer of neutral form leads to the charge type $+/0$.

The protonation of the dye cation, occurring in aqueous solutions at $pH < 1$, weakens sharply on adding organic solvents of various nature. Such an impact on the $pK_{a(-1)}$ is in accord with the charge type $2+/+$ ($H_2R^{2+} \rightleftharpoons HR^+ + H^+$). The effect revealed allows to determine macroamounts of ethanol in its mixtures with water, e.g. in tinctures. In $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution a linear dependence of absorbance ($\lambda \text{ 560 nm}$) vs. ethanol content is observed within the range of 0-30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ И МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

УДК 541.18:543.42.8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
КВАЗИТВЕРДЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО
АНАЛИЗА© 1999 Л.П.Экспериандова*, Я.Н.Макаровская*, А.Б.Бланк*,
В.Д.Паникарская*, О.Д.Колотий*

Изучен механизм образования желатиновых гелей, получаемых из водных и органических растворов и используемых в рентгенофлуоресцентном анализе. При помощи термометрических, вискозиметрических измерений и ИК-спектроскопии показано, что вблизи температур 30 и 35°C происходит внутримолекулярная перестройка желатина, приводящая к изменению его реологических характеристик. Повышение радиационной и механической стойкости гелей после введения в них хингидрона объяснено "сшиванием" макромолекул в более крупные конгломераты. Теоретическая оценка подтвердила относящиеся к желатиновым органогелям экспериментальные данные о том, что энергичное ручное встряхивание обеспечивает получение стабильной водно-органической эмульсии.

Желатин - продукт переработки животного коллагена - широко применяется в медицине, фото- и пищевой промышленности, используется в качестве мембранных биологически важных систем [1], выполняет роль загустителя растворов при проведении рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) [2,3,4]. Несмотря на большое практическое значение, свойства желатиновых гелей до настоящего времени изучены недостаточно полно; образцы, исследованные разными авторами, трудно сравнивать из-за их разной предыстории [5,6].

Целью работы явилось изучение механизма образования желатиновых гелей, используемых в качестве излучателей в РФЛА растворов. Застуднение сильно растянуто во времени (при 20°C процесс полностью заканчивается через 7 суток [7]), а студни могут быть быстро и обратимо расплавлены [8,9], причем этот процесс может быть повторен многократно. Поэтому мы изучали поведение гелей желатина при нагревании, а не

охлаждении, полагая, что при этом будут наблюдаться в обратной последовательности те же эффекты.

О механизме гелеобразования в растворах, содержащих пищевой желатин (ГОСТ 11293-89)¹, судили по результатам термометрических и термогравиметрических (METTLER, TA-3000), а также спектроскопических (SPECORD-75 IR, HITACHI-330) и вискозиметрических (вискозиметр ВПЖ-2, диаметр капилляра 0.56 мм) измерений. 0.2%-ный раствор исследуемого желатина имел pH= 4.6.

Обнаружено, что на термограмме (рис.1) при температурах, близких к 30 и 35°C, наблюдается два скачка, тогда как на термогравиметрической кривой (на рисунке не приведена) они отсутствуют. Это говорит о наличии двух фазовых переходов при указанных температу-

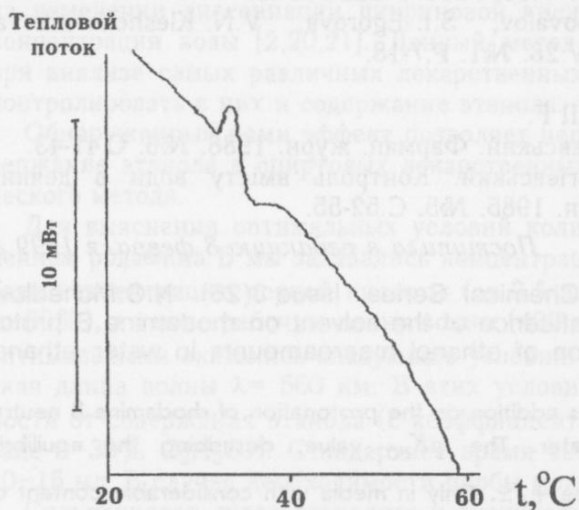


Рис.1. Термограмма 11%-ного желатинового геля при его нагревании в открытом тигле

* Институт монокристаллов НАНУ, г.Харьков

¹ Чтобы исключить разброс результатов, обусловленный различиями между разными партиями желатина, в работе использовали одну и ту же партию этого препарата.

рах и об отсутствии химических превращений с выделением газообразных продуктов и паров воды. Два максимума наблюдались также [10] на графиках зависимости теплоемкости желатиновых гелей от температуры и при исследовании тепловой денатурации проколлагена. По-видимому [1], при 35°C происходит плавление геля ($t_{\text{пл}} = 35 \pm 2^{\circ}\text{C}$) а температура 30°C соответствует формированию метастабильной структуры.

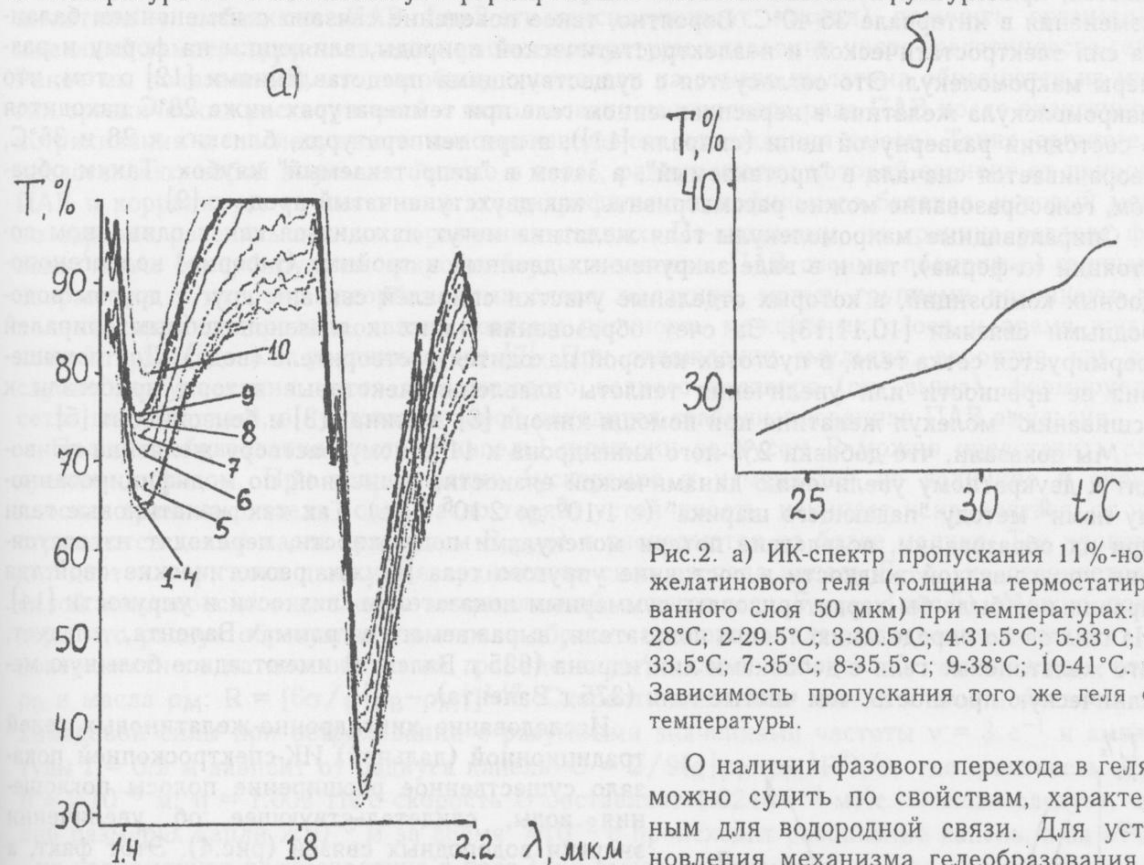


Рис.2. а) ИК-спектр пропускания 11%-ного желатинового геля (толщина термостатированного слоя 50 мкм) при температурах: 1-28°C; 2-29.5°C; 3-30.5°C; 4-31.5°C; 5-33°C; 6-33.5°C; 7-35°C; 8-35.5°C; 9-38°C; 10-41°C. б) Зависимость пропускания того же геля от температуры.

О наличии фазового перехода в гелях можно судить по свойствам, характерным для водородной связи. Для установления механизма гелеобразования в водных растворах желатина мы применили инфракрасную (ИК) спектроскопию. Традиционная ИК-спектроскопия ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) из-за своей высокой чувствительности к воде в данном случае неприменима. Поэтому мы проводили исследования в ближней ИК-области ($4000-10000 \text{ см}^{-1} = 2.5-1 \text{ мкм}$). Показано (рис.2), что при температурах, близких к 30°C и 35°C , наблюдается заметное изменение пропускания гелей, что свидетельствует о внутримолекулярной перестройке макромолекулы желатина в этих условиях. Сказанное отно-

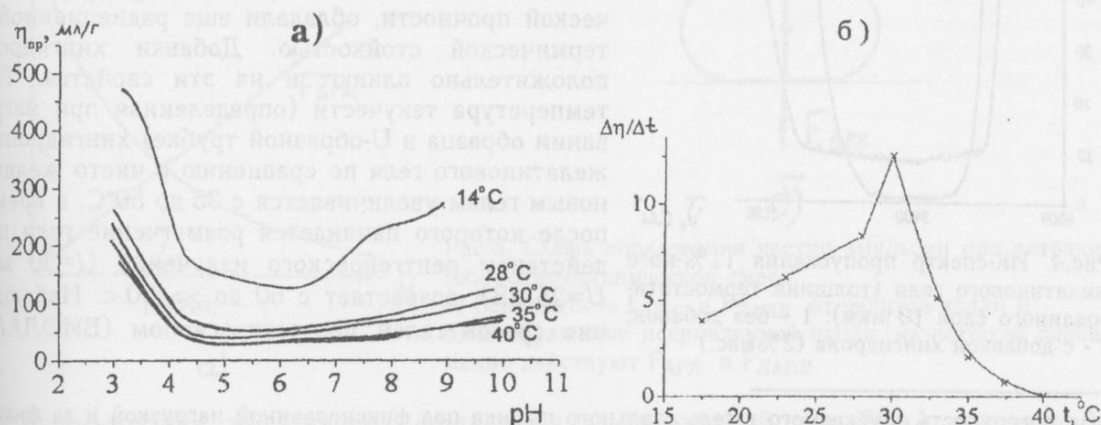


Рис.3. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{пр}}, \text{мл/г}$) 0.2%-ного желатинового геля от pH (а) и дифференциальной приведенной вязкости ($\Delta\eta/\Delta t$) от температуры при pH=4.6 (б).

сится как к свежеприготовленному, так и к выдержанному в течение 5 суток гелю.

Поскольку желатин является полиамфолитом, вязкость его растворов зависит от pH [11]. Данные вискозиметрического титрования при разных температурах (рис.3) показали, что приведенная вязкость растворов желатина с увеличением температуры уменьшается, причем изменение вязкости в интервале от 30 до 35°C существенно больше ее изменения в интервале 35-40°C. Вероятно, такое поведение связано с изменением баланса сил электростатической и неэлектростатической природы, влияющим на форму и размеры макромолекул. Это согласуется с существующими представлениями [12] о том, что макромолекула желатина в нерасплавленном геле при температурах ниже 28°C находится в состоянии развернутой цепи (спирали [11]), а при температурах, близких к 28 и 35°C, сворачивается сначала в "протекаемый", а затем в "непротекаемый" клубок. Таким образом, гелеобразование можно рассматривать, как двухступенчатый процесс [9].

Спиралевидные макромолекулы геля желатина могут находиться как в одиночном состоянии (α -форма), так и в виде закрученных двойных и тройных (γ -форма) коллагеноподобных композиций, в которых отдельные участки спиралей связаны друг с другом водородными связями [10,11,13]. За счет образования таких коллагеноподобных спиралей формируется сетка геля, в пустотах которой находится растворитель (вода). Для повышения ее прочности или увеличения теплоты плавления некоторые авторы прибегали к "сшиванию" молекул желатина при помощи хинона [8], хинина [13] и бензохинона [5].

Мы показали, что добавки 2%-ного хингидрона к 11%-ному раствору желатина приводят к двукратному увеличению динамической вязкости, оцененной по модифицированному нами² методу "падающего шарика" (с $1 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^6$ Па·с). Так как желатиновые гели при их образовании, вследствие потери молекулами подвижности, переходят из состояния упруго-вязкой жидкости в состояние упругого тела [6], его реологические свойства правильнее было бы характеризовать суммарным показателем вязкости и упругости [14]. Из опытов по определению такого показателя, выражаемого в граммах Валента, следует, что желатиновые гели с добавками хингидрона (635 г Валента) имеют вдвое большую механическую прочность, чем чистые гели (375 г Валента).

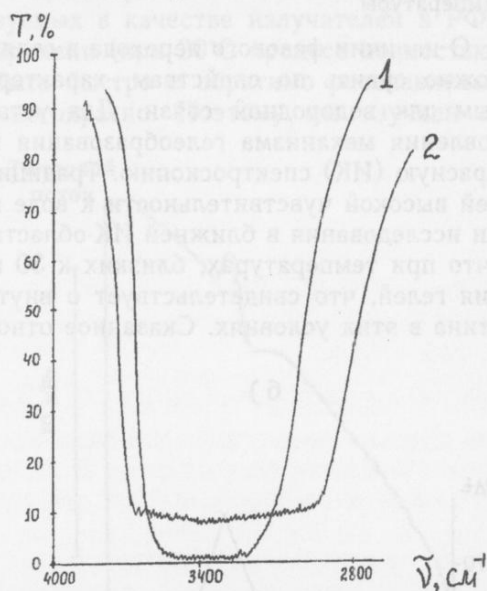


Рис.4. ИК-спектр пропускания 11%-ного желатинового геля (толщина термостатированного слоя 10 мкм): 1 - без добавок; 2 - с добавкой хингидрона (2% мас.)

Исследование хингидронно-желатиновых гелей традиционной (дальней) ИК-спектроскопией показало существенное расширение полосы поглощения воды, свидетельствующее об увеличении энергии водородных связей (рис.4). Этот факт, а также более высокая вязкость желатиновых гелей с добавками хингидрона подтверждает правильность представлений о "сшивании" макромолекулы третьим компонентом в более крупные конгломераты.

При использовании желатиновых гелей для РФЛА важно, чтобы излучатели, кроме механической прочности, обладали еще радиационной и термической стойкостью. Добавки хингидрона положительно влияют и на эти свойства. Так, температура текучести (определенная при нагревании образца в U-образной трубке) хингидронно-желатинового геля по сравнению с чисто желатиновым гелем увеличивается с 35 до 50°C, а время, после которого начинается размягчение геля под действием рентгеновского излучения ($I=20$ мА, $U=25$ кВ), возрастает с 60 до $\gg 400$ с. Наблюдение срезов гелей под микроскопом (БИОЛАМ)

² За поверхность опускаемого в гель стального шарика под фиксированной нагрузкой и за фиксированное время, принимали полусферический конец штока, используемого для оценки прочности студней по методу Валента [14]; опускание штока прекращали при достижении глубины, равной радиусу его кривизны.

при 100-кратном увеличении показало, что выделение газовых пузырьков под действием рентгеновского излучения не происходит.

Известно, что желатин набухает, растворяется и проявляет способность к гелеобразованию только в воде или однофазных водно-органических системах [2]. Луизи с соавторами [15] удалось из гексана или изookтана и небольшого количества водного раствора желатина с добавками ПАВ (ди-2-этилгексилсукцинат натрия) получить органогель, имеющий температуру плавления выше температуры плавления чисто желатинового геля. Ранее мы показали [4], что подобные органогели на основе желатина образуются из многих органических растворителей с использованием широкого ряда ПАВ после энергичного встряхивания и последующего самопроизвольного охлаждения смеси. Такие органогели представляют собой эмульсию "масло в воде", радиус частиц которой зависит от природы ПАВ и коррелирует со значением его гидрофильно-липофильного баланса, который можно заранее рассчитывать из справочных данных. По-видимому, на границе раздела фаз вода/масло адсорбируются макромолекулы желатина; ПАВ своими полярными группами направлены в сторону адсорбционных слоев желатина, между группами возникают дополнительные водородные связи, поэтому прочность межфазных слоев и время жизни элементарных капель увеличивается [7]. При охлаждении эмульсии, вероятно, как и в случае застудневания чисто желатинового водного раствора (см. выше), формируется сетка геля (каркас), в пустотах которой находится стабилизированная ПАВ эмульсия.

Процесс образования частиц (капель) эмульсии радиусом R можно представить следующим образом. При встряхивании (ускорение g изменяется по величине и знаку) плоская граница раздела вода/масло теряет устойчивость, начинает искривляться, от нее отрываются капли масла (радиусом $R_{\text{крит}}$) и распадаются на более мелкие. Так происходит до тех пор, пока движущая архимедова сила распада капель $F_{\text{Арх}}$ не сравняется с силой лапласовского давления искривленной поверхности $F_{\text{Лapl}}$ (рис.5). Можно показать, что радиус образующихся капель обратно пропорционален ускорению и зависит от поверхностного натяжения σ на границе вода/масло и плотностей смешиваемых воды $\rho_{\text{в}}$ и масла $\rho_{\text{м}}$: $R = [6\sigma/g|\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{м}}|]^{1/2}$. Скорость движения капель U под действием архимедовой силы при встряхивании с разумными значениями частоты $\nu = 3 \text{ с}^{-1}$ и амплитуды $l = 0.2 \text{ м}$ зависит от радиуса капель: $U = 2/9(g|\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{м}}|R^2)/\eta$, где η - вязкость. При $R \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, $\eta = 1.002 \text{ Па} \cdot \text{с}$ скорость U составляет $1.024 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$. Отсюда следует, что при размерах капли $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ за время $\approx 10^{-2} \text{ с}$ происходит разбивание капель, а за $\approx 10 \text{ с}$ - их равномерное распределение в воде (при высоте и диаметре сосуда для встряхивания - 1 см). Таким образом, энергичного ручного встряхивания закрытого бьюкса с несколькими миллилитрами водно-органической смеси в течение 15-30 с вполне достаточно для образования стабильной эмульсии.

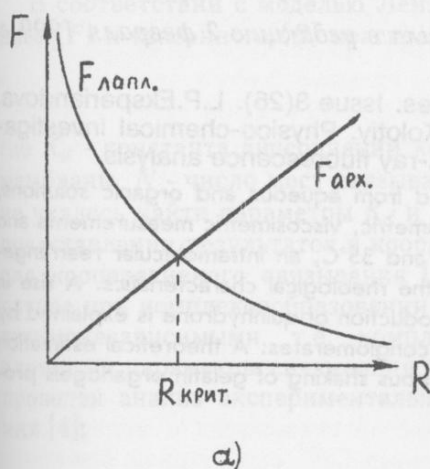


Рис.5. Схема образования частиц эмульсии при встряхивании водно-органической смеси.

а) Зависимость $F_{\text{Арх}}$ и $F_{\text{Лapl}}$ от радиуса капли R .

б) Изображение искривленной капли, на которую одновременно действуют $F_{\text{Арх}}$ и $F_{\text{Лapl}}$.

Использование желатиновых органогелевых излучателей для РФЛА показало, что размер частиц эмульсии влияет на величину случайной погрешности анализа. Меньшими погрешностями характеризуются эмульсии с более мелкими частицами (20-50 мкм).

Ранее [2] мы предложили называть излучатели на основе желатина квазитвердыми. Рассмотренные свойства желатиновых гелей подтверждает обоснованность этого термина.

Авторы выражают признательность сотрудникам Харьковского университета профессору Мчедлову-Петросяну Николаю Отаровичу и доценту Мирошник Людмиле Владимировне, а также зав.кафедрой Харьковской академии технологии и организации питания проф. Савгире Юрию Алексеевичу за внимание и помощь при обсуждении полученных нами результатов.

Литература

1. Ивков В.Г., Берестецкий Г.Н. Динамическая структура липидного бислоя М.: Наука. 1981. 296 с.
2. Экспериандова Л.П., Бланк А.Б., Спольник З.М., Чумак Я.Н. Ж. аналит. химии. 1997. Т.52. №9. С.952-955.
3. Карпукова О.М., Полонникова В.В., Пантеева С.В., Егошина С.В., Смагунова А.Н. Тез.докл. III Всерос. и VI Сиб. конф. по рентгеноспект. анализу. 1998. Иркутск. С.91.
4. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Makarovskaya Y.N. X-Ray Spectrom. 1999. V.28. №1. P.24-26.
5. Церетели Г.И., Смирнова О.И. Высокомолекулярные соединения. 1991. Т.А(33). №10. С.2243-2249.
6. Леви С.М. Коллоидный журнал. 1960. Т.22. №5. С.599-605.
7. Перцевой Ф.В. Технология желейной продукции на основе студнеобразователей с качественно измененными функциональными свойствами. Канд. дисс. 1996. Харьков.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 1963. М.: Госхимиздат. 528 с.
9. Djabourov M., Leblond J. ACS Symp. Ser.1987. V.350. P.211-223.
10. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. 1974. М.: Наука. 268 с.
11. Вейс А. Макромолекулярная химия желатина. 1971. М.: Пищ. пром. 467 с.
12. Красовский А.Н., Николаев А.М., Шляков Б.П., Мнацаканов С.С. Высокомолекулярные соединения. Сер.А. 1995. Т.37. №2. С.275-282.
13. Торяник А.И. Новое в использовании студнеобразователей при производстве кондитерских и кулинарных изделий. Сб. статей. 1994. Харьков: Харьк. ун-т общ. питания. С.9-11.
14. ГОСТ 26185-84. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа.
15. Luisi P.L., Scartazzini R., Haering G., Schurtenberger P. Colloid and Polymer Science. 1990. V.268. №4. P.356-374.

Поступила в редакцию 2 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). L.P.Eksperiandova, Ya.N.Makarovskaya, A.B.Blank, V.D.Panikarskaya, O.D.Kolotiy. Physico-chemical investigation of the process of obtaining quasi-solid emitters for X-ray fluorescence analysis.

Investigated is formation mechanism for gelatin gels obtained from aqueous and organic solutions, and used in X-ray fluorescence analysis. On the base of thermometric, viscosimetric measurements and IR spectroscopy it is shown that at temperatures close to 30 and 35°C, an intramolecular rearrangement of gelatin takes place. This results in certain changes in the rheological characteristics. A rise in the radiation and mechanical resistance of the gels after the introduction of quinhidrone is explained by "sewing" macromolecules together with the formation of larger conglomerates. A theoretical estimation confirmed the experimental data concerning the fact that a vigorous shaking of gelatin organogels provides obtaining of stable water-organic emulsion.

УДК 577.37

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНОГО КРАСНОГО ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МЕМБРАН ЭРИТРОЦИТОВ

© 1999 Т.А.Черная, А.В.Финашин

Методом равновесного центрифугирования исследовано взаимодействие катионного красителя нейтрального красного с теньями эритроцитов крысы. Определены параметры связывания нейтрального красного с эритроцитарными мембранами. Обнаружено, что процесс комплексообразования характеризуется положительной кооперативностью с коэффициентом Хилла ~ 1.6 . Изучено влияние ионов кальция на связывание красителя теньями эритроцитов.

Нейтральный красный (НК), катионный краситель диазинового ряда, благодаря особенностям своей структуры (заряд, гидрофобность, размер) обладает высокой эффективностью взаимодействия с основными компонентами мембран – белками и липидами. Широко применяемой в настоящее время моделью для выяснения общих структурно-функциональных особенностей биомембран являются мембраны эритроцитов. Это обусловлено, прежде всего, однородностью мембранных препаратов и простотой их выделения. Кроме того, мембранам эритроцитов присущи общие принципы организации биологических мембран и ряд функций, характерных для других мембран. Вместе с тем, механизмы, лежащие в основе изменений структуры мембран эритроцитов к настоящему времени окончательно не выяснены. В связи с этим представляет интерес поиск новых подходов к исследованию модификации структурного состояния мембран при разнообразных воздействиях. Цель настоящей работы заключалась в оценке возможности изучения структурных изменений эритроцитарных мембран с помощью нейтрального красного. Методом равновесного центрифугирования были получены изотермы связывания красителя теньями эритроцитов и проведено исследование влияния ионов кальция на характер взаимодействия НК с мембранами.

Тени эритроцитов выделяли из крови крыс по методу Dodge [1] и суспендировали в 5 mM трис-HCl буфере, pH 6.4; концентрация белка определялась по методу Лоури [2]. Реакцию комплексообразования НК с теньями эритроцитов осуществляли при температуре 20°C в течение 30 минут. Разделение свободного и связанного красителя проводили путем центрифугирования проб при 10×10^3 g в течение 15 минут. Концентрацию свободного красителя определяли спектрофотометрически, измеряя оптическую плотность супернатанта при 530 нм с использованием коэффициента экстинкции $\epsilon = 4.4 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹см⁻¹.

В соответствии с моделью Ленгмюра [3,4], соотношение между концентрацией свободного (F) и связанного (B) красителя описывается уравнением:

$$B = \frac{N \cdot F}{K_d + F} \quad (1)$$

где K_d - константа диссоциации комплекса краситель - центр связывания на поверхности мембраны, N - число мест связывания. Однако, в данном случае для уравнения Ленгмюра не удалось найти параметры K_d и N с удовлетворительной точностью. В то же время, при представлении результатов в координатах Скэтчарда были получены кривые, характерные для кооперативного связывания [4] (положительная кооперативность) (рис. 1). В этом случае при комплексообразовании красителя с центрами связывания, центры не являются взаимонезависимыми, т.е. комплексообразование одной молекулы с одним центром влияет на параметры связывания другой молекулы с другим центром. В связи с этим был проведен анализ экспериментальных изотерм в рамках модели кооперативного связывания [4]:

$$B = \frac{N \cdot F^n}{K_d + F^n}, \quad (2)$$

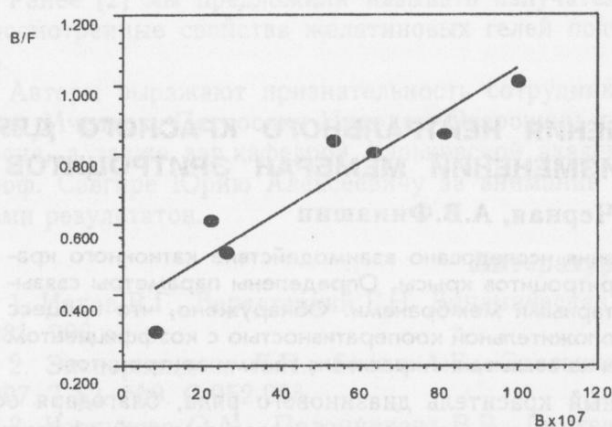


Рис.1. Представление экспериментальных данных в координатах Скэтчарда (значения B представлены в моль·л⁻¹)

нием свободной энергии ($\Delta G \sim -12.6 \div -16.7$ кДж/моль) [4]. Как видно из табл. 1, сродство НК к мембранам эритроцитов существенно больше (ΔG составляет ~ -38 кДж/моль). Это указывает на то, что связанный краситель фиксируется, помимо электростатических сил, также водородными связями и гидрофобными взаимодействиями. В связи с наблюдаемой высокой эффективностью взаимодействия НК с теньями эритроцитов представлялось интересным выяснить степень чувствительности параметров связывания красителя к структурным перестройкам мембран.

Таблица 1. Параметры связывания нейтрального красного с мембранами эритроцитов

Условия эксперимента	$N_{уд}$, моль/кг белка	K_d , л·моль ⁻¹	n	ΔG , кДж/моль
5 мМ трис-НСl буфер, рН=6.4	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	1.59	-39.3
5 мМ трис-НСl буфер, рН=6.4; 5мМ Ca^{2+}	$7.94 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	1.60	-25.9

Погрешность определения параметров связывания не превышала 20% ($\Delta G = RT \ln K_d$).

Среди модификаторов структуры мембранных компонентов исключительно важная роль принадлежит ионам Ca^{2+} [3,5]. Ранее было обнаружено, что ионы Ca^{2+} вызывают существенные изменения в связывании НК с мембранами. В частности, в случае синапсом число мест связывающих НК (при 1.5 мМ $CaCl_2$) уменьшается в 18 раз [3]. При этом оставшиеся места обладают заметно (на ~ 7.1 кДж/моль) большим сродством к НК. Эти данные были интерпретированы в рамках представлений о неконкурентном влиянии Ca^{2+} на сорбцию НК за счет необратимой ассоциации ионов Ca^{2+} с центрами связывания красителя. Проведенные нами исследования показали, что в присутствии 5 мМ Ca^{2+} число мест связывания НК с мембранами эритроцитов возрастает в ~ 60 раз, тогда как константа ассоциации уменьшается почти на 3 порядка (табл.1). На рис. 2 представлена зависимость коэффициента распределения ($K_p = B/F$) НК между мембранами эритроцитов и водной фазой от концентрации ионов Ca^{2+} .

С повышением равновесной концентрации ионов Ca^{2+} от 2 мМ до 30 мМ значения K_p снижались от $(3.4 \pm 0.4) \cdot 10^3$ до $(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^2$. Среди возможных причин снижения K_p можно выделить конкуренцию ионов Ca^{2+} и НК за участки связывания и модификацию центров связывания НК в результате индуцируемых ионами Ca^{2+} структурных изменений мембран. При экранировании поверхностных зарядов в связывании НК основную роль играют гидрофобные взаимодействия. Следовательно, появление новых центров связывания происходит за счет структурных изменений. Поскольку индуцируемые ионами Ca^{2+}

где n - коэффициент Хилла (при положительной кооперативности $n > 1$). Следует отметить, что величина $n > 1$ может характеризовать полимолекулярную сорбцию, возникающую в результате агрегации красителя.

Предполагается [3], что местом сорбции НК в клеточной мембране является площадка диаметром ~ 0.8 нм, в состав которой входит отрицательно заряженная группа (COO^- , $H_2PO_4^-$) белка, располагающаяся вблизи липида. Этот фиксированный отрицательный заряд окружен на расстоянии порядка 0,8 нм группами OH, SH, NH. Как известно, электростатическое взаимодействие катиона и аниона характеризуется измене-

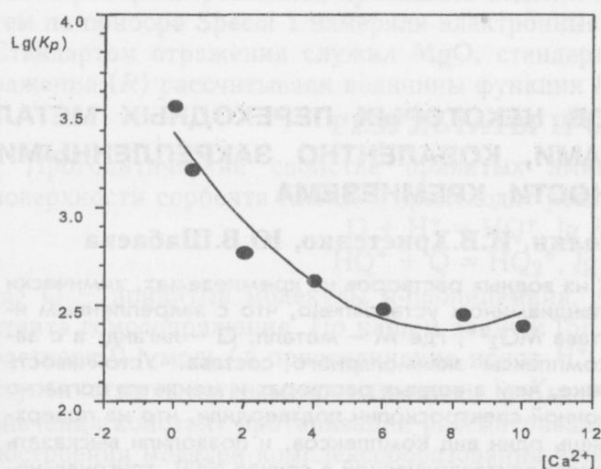


Рис.2. Влияние ионов кальция на коэффициент распределения нейтрального красного между мембранной и водной фазами. Значения $[Ca^{2+}]$ представлены в ммоль·л⁻¹

красителя (N и K_d) характеризуются высокой чувствительностью к структурным изменениям мембранных компонентов, индуцируемым ионами Ca^{2+} , и могут быть использованы при изучении модифицирующего влияния других агентов на структуру мембраны.

Литература

1. Dodge I.J., Mitchell C. and Hanagan D.J. Arch.Biochem.and Biophys. 1963. V.100. P. 119 - 130.
2. Lowry O., Rosebrough N., Farr A., Randall R. J. Biol. Chem. 1951. V.193. № 1. P.265-275.
3. Левин С.В. Структурные изменения клеточных мембран. Л.:Наука, 1971. 600с.
4. Кантор Ч., Шиммел П. Биофизическая химия. М. Мир, 1985. Т.3. 534 с.
5. Биологические мембраны. Под ред. Д.С.Парсонса. М.Атомиздат, 1978. 230 с.

Поступила в редакцию 12 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). T.A.Chernaya, A.V.Finashin. On the possibility of neutral red use in the studies of the structural changes of erythrocyte membrane

Using equilibrium centrifugation, interaction of the cationic dye neutral red with the rat erythrocyte ghosts has been studied. Parameters of neutral red binding to erythrocyte membranes were determined. The association process was found to be characterized by positive cooperativity with Hill coefficient 1.6. The effect of calcium ions on the dye binding to erythrocyte ghosts was examined.

УДК 541.121

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ, КОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

© 1999 В.Н.Зайцев*, Ю.В. Холин, И.В.Христенко, Ю.В.Шабаева

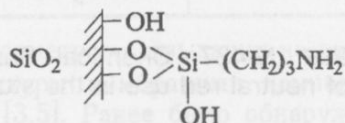
По изотермам сорбции Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов на кремнеземах, химически модифицированных *n*-пропиламином и этилендиамином установлено, что с закрепленным *n*-пропиламином образуются комплексы состава MO_2^{2+} , где *M* – металл, *Q* – лиганд, а с закрепленным этилендиамином образует комплексы эквимолярного состава. Устойчивость комплексов на поверхности кремнезема ниже, чем в водных растворах и меняется согласно ряду Ирвинга-Уильямса. Результаты электронной спектроскопии подтвердили, что на поверхности каждого из сорбентов образуется лишь один вид комплексов, и позволили высказать суждения о конфигурации хромофоров – псевдооктаэдрической в случае Ni(II) , тригонально-бипирамидальной в случае Co(II) .

Из всех комплексообразующих химически модифицированных кремнезёмов (КХМК) лучше других изучены кремнезёмы с привитыми на поверхность алифатическими аминами [1–3]. Однако сведения о составе и устойчивости комплексов закрепленных аминов с ионами переходных металлов (кроме Cu(II)) в литературе практически отсутствуют. Без такой информации невозможно обсуждать влияние факта закрепления на комплексообразующие свойства аминов и находить оптимальные условия использования КХМК.

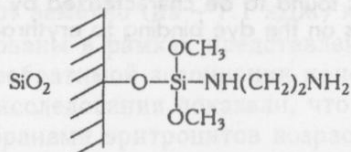
В настоящей работе определены стехиометрический состав, константы устойчивости и спектральные характеристики комплексов Co(II) , Ni(II) , Zn(II) с *n*-пропиламином и этилендиамином, закрепленными на поверхности кремнезема. Основным методом исследования был количественный физико-химический анализ (КФХА) [4], вспомогательным – электронная спектроскопия диффузного отражения.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования – силикагель Chemapol L 5/40 (удельная поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$, размер пор $\sim 5\text{--}10 \text{ нм}$, КХМК-1) с привитым на поверхность *n*-пропиламином в концентрации 0.68 ммоль/г :



и непористый аэросил А-200 (удельная поверхность $200 \text{ м}^2/\text{г}$, КХМК-2) с концентрацией привитых молекул этилендиамина (En) 0.59 ммоль/г :



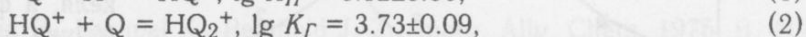
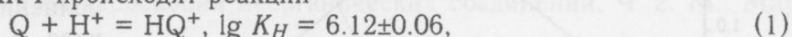
Для изучения сорбции ионов переходных металлов применили метод отдельных навесок. Навески сорбентов (0.100 г) при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ приводили в контакт с 30.0 мл водных растворов, содержащих известные количества вещества хлороводородной кислоты, солей CoSO_4 , NiCl_2 или $\text{Zn(NO}_3)_2$ и фоновый электролит NaNO_3 в концентрации 0.10 моль/л . Суспензии перемешивали и оставляли в закрытых бюксах на 2–3 суток (время достижения сорбционными системами стационарного состояния не превышает 24 ч [1]). Затем измеряли pH и равновесные концентрации металлов в растворах (*c*) (подробности методики измерения описаны ранее [5–7]). Погрешность определения pH не превышала ± 0.01 .

* Киевский университет им. Т.Шевченко

а концентраций металлов – 5 %. КХМК с сорбированными ионами металлов отделяли от растворов фильтрованием, промывали водой и высушивали при 100 °С в течение 1 ч. Затем на приборе Spresol 1 измеряли электронные спектры диффузного отражения образцов. Стандартом отражения служил MgO, стандартом поглощения – сажа. По величине отражения (R) рассчитывали величины функции Гуревича-Кубелки-Мунка $F = (1-R)^2/2R$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Протолитические свойства привитых аминов изучены ранее. Согласно [3,7], на поверхности сорбента КХМК-1 происходят реакции



где Q – привитые молекулы n -пропиламина, K_H – константа протонизации, K_L – константа гомосопряжения. По нашим данным [5], на поверхности КХМК-2 при ионной силе раствора 0.1 моль/л присоединение ионов H^+ к закрепленным молекулам En описывают ступенчатые константы протонизации: $\lg K_{H1} = 7.92 \pm 0.09$, $\lg K_{H2} = 5.55 \pm 0.08$. Указанные значения констант протонизации рассматривали как известные точно и использовали при построении моделей комплексообразования ионов металлов с привитыми аминами.

Строя модели комплексообразования, рассматривали возможность образования на поверхности КХМК нескольких закрепленных комплексов, содержащих от одного до трех закрепленных лигандов. Для фиксированной гипотезы о реакциях в системе по программе CLINP [8, 9], минимизируя остаточную дисперсию

$$s_0^2 = \frac{1}{N-z} \sum_{k=1}^N w_k (\hat{c}_k - c_k)^2, \quad (3)$$

где k – номер экспериментальной точки зависимости состав – свойство, N – количество точек, z – число рассчитываемых констант устойчивости, w_k – статистический вес k -го измерения, назначенный [8] с учетом погрешностей исходных данных, шляпкой обозначены величины, вычисленные по модели. Комплексы, не представленные в системе, выявляли и отбрасывали с помощью процедуры, описанной ранее [8]. Адекватными признавали модели, обеспечивающие значения остаточных дисперсий порядка единицы [8]. Оказалось, что адекватное описание изотерм сорбции ионов металлов на поверхности КХМК-1 достигается при учете в моделях единственного комплекса MQ_2^{2+} (M – ионы металлов). На поверхности КХМК-2 образуются комплексы с эквивалентным содержанием ионов металлов и этилендиамина. Рассчитанные логарифмы констант устойчивости и характеристики адекватности модели приведены в таблице.

Таблица 1. Характеристики моделей комплексообразования на поверхности КХМК.

В скобках приведены средние квадратические отклонения параметров

Ион металла	КХМК-1		КХМК-2	
	$\lg \beta_2(M^{2+} + 2 Q = MQ_2^{2+})$	s_0^2	$\lg \beta_1(M^{2+} + En = MEn^{2+})$	s_0^2
Co^{2+}	5.49 (0.15)	0.66	3.21 (0.14)	0.22
Ni^{2+}	5.44 (0.15)	1.47	3.35 (0.04)	0.87
Zn^{2+}	7.44 (0.11)	0.93		

Выводы о составе комплексов на поверхности КХМК согласуются с данными [1–3, 7] о преимущественном образовании закрепленными аминами бис-комплексов.

Устойчивость комплексов меняется в ряду $Co \approx Ni < Cu^I > Zn$, соответствующем ряду Ирвинга-Уильямса. При закреплении на поверхности кремнезема устойчивость комплексов уменьшается, что следует связать с образованием закрепленными аминами водородных связей со слабокислыми силанольными группами поверхности кремнезема [3].

¹ $\lg \beta_2 = 9.22$ [7], $\lg \beta_1 = 6.55$ [5].

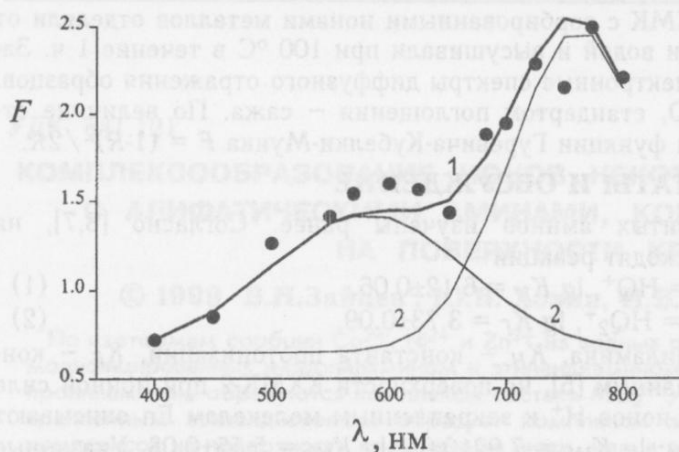


Рис. 1. Пример спектра поглощения закрепленного комплекса Ni(II). Сорбент КХМК-2, степень заполнения поверхности ионами Ni²⁺ 16 %. Здесь и на рис. 2 точки – измеренные значения, 1 – их аппроксимация, 2 – гауссовские составляющие

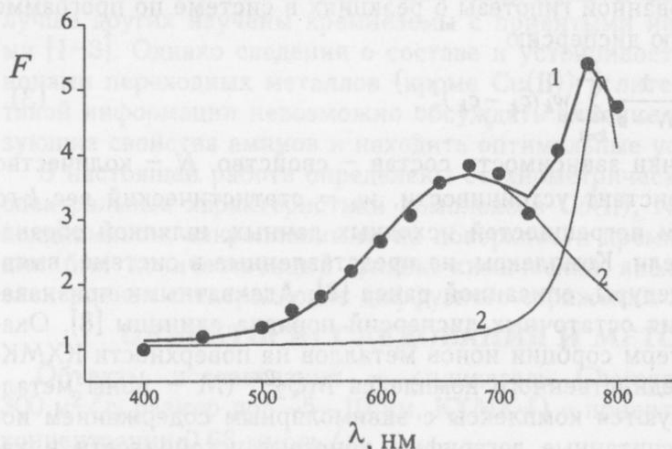
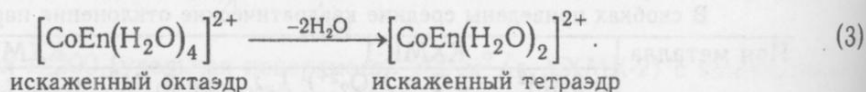


Рис. 2. Пример спектра поглощения комплекса Co(II) на поверхности КХМК-2, степень заполнения поверхности ионами Co²⁺ 7 %

При разложении по гауссовским составляющим спектров поглощения комплексов Ni(II) на поверхности КХМК-1 и КХМК-2 определены максимумы полос поглощения – ~575 нм и 760-780 нм (рис. 1). Положение максимумов практически не сказывается на степени заполнения поверхности ионами никеля, а функция Гуревича-Кубелки-Мунка линейно зависит от поверхностной концентрации Ni(II). Эти факты подтверждают вывод об образовании единственного закрепленного комплекса. И для комплекса с н-пропиламинном, и для комплекса с этилендиамином на основании положения максимумов поглощения можно предположить ромбически искаженную октаэдрическую конфигурацию хромофора [11]. Согласно данным электронной спектроскопии (рис. 2), на поверхности Еп-SiO₂ присутствует закрепленные комплексы Co(II) с искаженными октаэдрической (поглощение около 500 нм) и тетраэдрической (поглощение около 600-700 нм) конфигурациями хромофора. Существование двух форм закрепленных комплексов кобальта легко объяснить частичной дегидратацией закрепленного комплекса после его выделения, протекающей по схеме:



Равновесие между комплексами с октаэдрической и тетраэдрической конфигурациями характерно и для аналогичных комплексов в растворах [12]. Закрепленные комплексы $[\text{CoEn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{CoEn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, отличающиеся лишь содержанием молекул воды во внутренней координационной сфере, неразличимы при измерении изотерм сорбции ионов металлов из водных растворах. Спектры поглощения комплексов Co(II) и Zn(II) на поверхности КХМК-1 имеют весьма низкую интенсивность.

Литература

1. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В.Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
2. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. Адсорбция и адсорбенты. Вып. 11. Киев: Наукова думка, 1984. С. 33.
3. Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов. Харьков: Фолио, 1997. 136 с.
4. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнеземов. Харьков: Око, 1997. 138 с.

5. Холин Ю.В. Журн. неорг. химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 459.
6. Холин Ю.В., Христенко И.В., Шабаета Ю.В., Сумская Н.Р. Журн. неорг. химии. 1998. Т. 43. №1. С. 82.
7. Холин Ю.В., Шабаета Ю.В. Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. №9. С. 1433.
8. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. Anal. Chim. Acta. 1991. V.249. P. 353-365.
9. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Журн. неорг. химии. 1993. Т.38. С. 350-356.
10. Холин Ю.В., Коняев Д.С. Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. С. 918.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч. 2. М.: Мир, 1987. 445 с.
12. Hennig V.H., Benedix R., Hempel K., Reinhold J. Z. Anorg. Allg. Chem. 1975. B. 412. S. 141-147.

Поступила в редакцию 21 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). V.N.Zaitsev, Yu.V.Kholin, I.V.Khrstenko, Yu.V.Shabaeva. Complexation of some transition metal ions with aliphatic amines covalently fixed on silica surface.

A chemisorption of Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions on silicas chemically modified with n-propylamine and ethylenediamine has been investigated. By means of a quantitative physico-chemical analysis it was concluded that n-propylamine forms fixed complexes MQ_2^{2+} (M – metal ion, Q – ligand), whereas fixed ethylenediamine forms complexes of equimolar metal : ligand composition. The graft decreases stability constants of these complexes compared with those of analogs in aqueous solutions. Stability constants are in accordance with the Irving-Williams series. Results of electronic spectroscopy confirm the conclusions about compositions of grafted complexes and give a possibility to suppose configurations of grafted complexes. It was assumed that Ni(II) complexes have distorted octahedral configuration, while Co(II) forms a complex with distorted tetrahedral configuration.

УДК 541.183

СОРБЦІЯ ДОВГОЖИВУЧИХ РАДІОНУКЛІДІВ ^{90}Sr І ^{137}Cs ПРИРОДНИМИ ПОЛІСАХАРИДАМИ

1999 © А.П.Красноп'ярова, Л.Т.Лебедева, Г.Д.Юхно, Н.В.Далецька,
Т.Л.Андрющенко, А.В.Чорний

Досліджено сорбційну здатність природних полісахаридів (пектинів та альгінатів) відносно радіонуклідів ^{90}Sr та ^{137}Cs при різних рН і іонній силі розчину. Показано, що в основі поглинання радіонуклідів полісахаридами лежить іонообмінна сорбція та комплексоутворення.

Із продуктів ділення, які надійшли до навколишнього середовища внаслідок Чорнобильської катастрофи, найбільшу небезпеку для людини представляють довгоживучі ізотопи цезію та стронцію, в першу чергу цезій-137 і стронцій-90 [1, 2]. Саме по цих двом радіонуклідам в теперішній час накопичено багато матеріалу щодо їх поведінки в навколишньому середовищі, надходження до організму людини, накопичення в ньому і опромінення різних органів [3-5]. Так, відомо, що ці радіонукліди активно включаються до біологічного коловороту, мігрують у різних біологічних ланцюгах, особливо серед тих, які замикаються людиною.

Тому проблема пошуку та застосування засобів, які запобігають накопиченню та прискорюють виведення вже депонованих в організмі стронцію-90 і цезію-137, в наш час дуже актуальна.

Пошуки ведуться як у напрямку створення нових речовин, так і використання вже відомих природних речовин, які давно застосовуються людиною.

Такими біологічно активними речовинами є природні полісахариди – пектини та альгінати. Вони не токсичні, дешеві, легко можуть бути перетворені в форми, сприятливі для щоденного вживання.

Попередні дослідження [6, 7] показали, що за своїми сорбційними та комплексоутворюючими властивостями ці речовини перевершують інші сорбенти.

Але до цього часу немає однозначної думки про механізми дії цих речовин. Тому виникає необхідність всебічного вивчення механізму взаємодії пектинів та альгінатів з радіонуклідами як у дослідах *in vitro*, так і в умовах живого організму.

В зв'язку з тим, що взаємодія полісахаридів з радіонуклідами в умовах живого організму відбувається в присутності значної кількості різноманітних іонів (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) та при різних рН (рН шлунку 2.2, рН кишечника 7.2), важливо встановити вплив цих факторів на їх сорбційну здатність.

Дана робота присвячена вивченню сорбційної здатності модифікованих пектинів та альгінатів до радіонуклідів ^{90}Sr та ^{137}Cs в умовах *in vitro* в залежності від рН та іонної сили, створеної хлоридом натрію.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У роботі використано модифіковані пектини – пектинат кальцію (Ca Pect) та низькометоксильований пектин (NM-Pect) і альгінати – альгінова кислота (HAlg), кальцій-натрій-альгінат (CaNaAlg), кальцій-альгінат (CaHAlg). Пектинат кальцію та низькометоксильований пектин одержані за принципово новою безвідходною комплексною технологією переробки яблучних вичавок, розроблених у Науково-дослідному інституті виноградарства та вина “Магарач” [8].

Ca-Pect, одержаний осадженням напівфабрикату пектину хлористим кальцієм CaCl_2 з використанням ферментних систем різних мікроорганізмів, містить більше 50% полігалактуронової кислоти [8].

NM-Pect відповідає таким фізико-хімічним характеристикам: пектин 65%; карбоксильна група 9.09%; метоксильні групи 7.2%; ступінь етерифікації – 44%; молекулярна маса 23000; желируюча здатність 105°T .

CaNaAlg , CaHAlg та HAlg одержані переробкою бурих морських водоростей Білого моря на АВК по технологіям, розробленим у Харківському державному науковому центрі лікарських засобів.

Досліди проводили методом статичної сорбції при 298.25 К в інтервалі $\text{pH} = 2-11$ при іонних силах $I = 0; 0.05; 0.25$ моль/л NaCl .

Розчини радіонуклідів стронцію-90 ($4.8 \cdot 10^{-4}$ Ку/кг) і цезію-137 ($8.6 \cdot 10^{-4}$ Ку/кг) використовували без носіїв.

Наважки сорбентів 0.05 г перемішували з 20 мл розчинів, які містять радіонукліди ^{90}Sr і ^{137}Cs , до встановлення рівноваги. Активність модельних розчинів до та після встановлення сорбційної рівноваги визначали за стандартною методикою по активності сухого залишку 0.1 мл аліквоти розчину. Радіоактивність сухого залишку вимірювали за допомогою радіометру α - β -автомат NRR-610 "Tesla". Статистична похибка дослідів не перевищувала 5%.

З метою визначення сорбційної рівноваги через 1, 2, 4, 6, 24 години відбирали аліквоти розчину та вимірювали їх радіоактивність. Сталість радіоактивності двох послідовно відібраних проб свідчила про сорбційну рівновагу в системі. Час, що відповідає рівноважній активності розчину, визначався графічно із залежності активності розчину від часу контакту розчину з сорбентом. Для досліджених сорбентів рівновага наставала через 1-2 години.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Кількісні характеристики взаємодії сорбентів з радіонуклідами визначали за коефіцієнтом розподілу (K_p), який розраховували за формулою:

$$K_p = \frac{(I_o - I_p) \cdot V}{I_p \cdot m},$$

де I_o і I_p – радіоактивність початкового і рівноважного розчинів відповідно; V – загальний об'єм розчину; m – маса сорбенту, г.

Поряд з K_p для кількісної характеристики сорбції часто використовується коефіцієнт сорбції Γ :

$$\Gamma = \frac{I_o - I_p}{I_o} \cdot 100 \%$$

Величина Γ дозволяє одержати наочну інформацію про захват (%) радіонукліду сорбентом.

Таблиця 1. Коефіцієнти розподілу (K_p) ^{90}Sr на пектинах та альгінатах ($\text{r:p}=1:400$) при 298.15 К

Сор- бент	$K_p, I = 0$					
	$\text{pH} = 2$	$\text{pH} = 3$	$\text{pH} = 5$	$\text{pH} = 7$	$\text{pH} = 9$	$\text{pH} = 11$
Ca-Pect	34	84	300	510	120	–
NM-Pect	75	200	380	779	339	–
HAlg	167	320	1100	1817	789	392
CaNaAlg	230	650	782	935	628	421
CaHAlg	180	420	575	802	575	386
Сор- бент	$K_p, I = 0.05$ моль/л					
	$\text{pH} = 2$	$\text{pH} = 3$	$\text{pH} = 5$	$\text{pH} = 7$	$\text{pH} = 9$	$\text{pH} = 11$
Ca-Pect	15	63	162	298	72	38
NM-Pect	44	109	270	420	333	195
HAlg	50	208	447	1090	571	166
CaNaAlg	180	530	702	846	488	361
CaHAlg	147	329	503	678	418	326
Сор- бент	$K_p, I = 0.25$ моль/л					
	$\text{pH} = 2$	$\text{pH} = 3$	$\text{pH} = 5$	$\text{pH} = 7$	$\text{pH} = 9$	$\text{pH} = 11$
Ca-Pect	5	37	44	96	30	–
NM-Pect	36	45	51	151	1	–
HAlg	41	80	153	230	99	–
CaNaAlg	50	400	627	742	453	–
CaHAlg	28	150	430	600	226	–

Значення коефіцієнтів розподілу ^{90}Sr та ^{137}Cs , надані у таблицях 1, 2, дозволяють провести порівняння сорбційних властивостей природних полісахаридів відносно радіонуклідів в залежності від рН та іонної сили розчину.

Таблиця 2. Коефіцієнти розподілу (K_p) ^{137}Cs на пектинах та альгінатах (т:р=1:400) при 298.15 К

Сор- бент	$K_p, I = 0$					
	pH = 2	pH = 3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
Ca-Pect	33	45	70	87	74	10
NM-Pect	45	53	82	120	112	22
HAAlg	48	61	90	145	124	85
CaNaAlg	43	49	77	115	100	63
CaHAlg	37	47	72	101	80	45
$K_p, I = 0.05 \text{ моль/л}$						
Ca-Pect	28	35	60	78	28	7
NM-Pect	36	46	70	95	78	20
HAAlg	43	51	85	127	110	65
CaNaAlg	34	44	58	90	72	44
CaHAlg	31	38	55	81	51	

Одержані результати свідчать (табл. 1, 2) що значення величин K_p дуже відмінні як для різних радіонуклідів, так і для досліджених полісахаридів.

Пектини і альгірати належать до слабкислотних природних іонообмінників, які містять в собі $-\text{OH}$ та $-\text{COOH}$ групи, що обумовлює їх високі сорбційні властивості щодо катіонів металів, в тому числі радіонуклідів [9].

Пектини відрізняються від альгінової кислоти структурою і складом основних моносхаридів урунових кислот: D-галактуронової (пектини) та D-мануронової і L-гулурунової (альгірати).

Відомо, що структурну основу пектинів складає нерозгалужений ланцюг, побудований із залишків D-галактуронової кислоти в піранозній формі, об'єднаних α -(1,4)-глікозидними зв'язками. Частина карбоксильних груп полігалактуронових кислот звичайно метоксильована [9].

Альгірати – це лінійні полісахариди з 1-4- β -глікозидними зв'язками між елементарними ланками D-мануронової та L-гулурунової кислот [10].

Таким чином, альгірати та пектинати відрізняються за стеричною орієнтацією $-\text{OH}$ та $-\text{COOH}$ груп у поліангідроглікозидних ланцюгах. β -1,4-Полі-D-галактуронова кислота (пектини) являється більш «правильною» молекулою, яка має C_6 -атом у формі карбоксильної групи на кожному кільці.

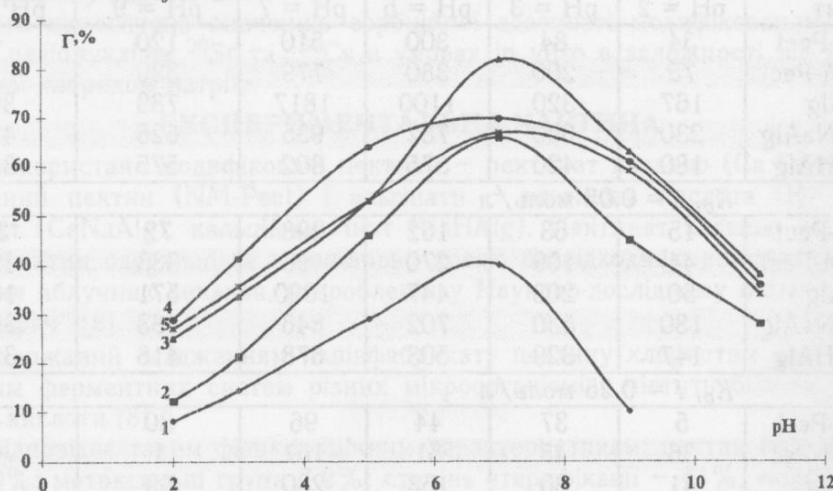


Рис. 1. Ізотерми залежності сорбції (Г, %) ^{90}Sr полісахаридами від рН розчину при $I = 0$: 1 - Ca-Pect, 2 - NM-Pect, 3 - HAAlg, 4 - CaNaAlg, 5 - CaHAlg

Серед факторів, які впливають на сорбційну здатність цих сорбентів, основними являються рН та іонна сила розчину [11, 12].

Сорбція радіонуклідів мінімальна при рН = 2.0 і з підвищенням рН вона різко зростає і стає максимальною при рН = 7.0 для всіх досліджуваних полісахаридів (рис. 1, 2).

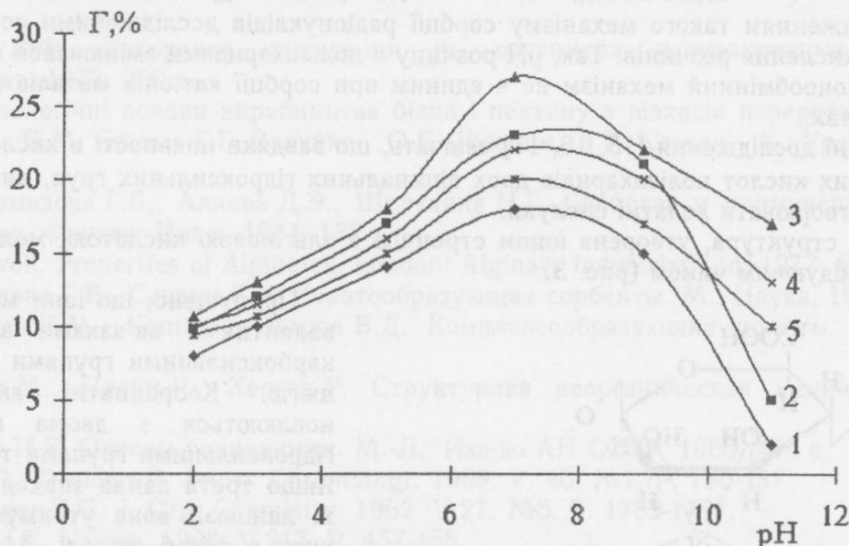


Рис. 2. Ізотерми залежності сорбції (Г, %) ^{137}Cs полісахаридами від рН розчину при $I = 0$: 1 – Ca-Pect, 2 – NM-Pect, 3 – HAlg, 4 – CaNaAlg, 5 – CaHAlg

Така залежність може бути зумовлена тим, що при низьких значеннях рН карбоксильні чи гідроксильні функціональні групи дисоціюють частково, або залишаються повністю недисоційованими. Внаслідок цього іонообмінна ємність слабокислотних катіонітів істотно знижується у кислих середовищах та підвищується у лужних. Можна припустити, що при інших рівних умовах обміна ємність досліджених речовин у кислому середовищі шлунку буде різко зниженою, а у помірно лужному середовищі кишечника — підвищеною.

При високих значеннях рН відбувається деструкція полімерних ланцюгів досліджених сорбентів [8, 9], що викликає різке зниження їх сорбційної здатності.

Значний вплив на сорбційну здатність альгінатів та пектинів чинить іонна сила розчину. Як видно із таблиць 1, 2, підвищення іонної сили розчину, створеної хлоридом натрію, приводить до зменшення K_p . Певно, це може бути пояснено екрануванням координаційно-активних іонізованих груп полісахаридів малими іонами електроліту та зниженням ступеню набухання сорбентів [12].

Значний вплив на сорбційну здатність вивчених полісахаридів чинить їх модифікація.

Порівнюючи поглинальну здатність відносно радіонуклідів різними солевими формами пектину та альгінатів, можливо зробити висновок, що вона при рН = 7 та малих іонних силах значно вища у низькометоксильованого пектину та альгінової кислоти, ніж у їх солевих форм. Так, заміна гідрогену карбоксильних груп у пектині на кальцій, який нездатний обмінюватися з цезієм, обумовлює його низьку поглинальну здатність відносно цього радіонукліду.

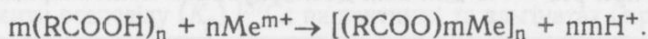
Як видно із таблиць 1 і 2, досліджені полісахариди проявляють значно вищу поглинальну здатність по відношенню до стронцію-90, чим до цезію-137.

У всіх досліджених нами випадках сорбція двовалентного і сильногідратованого стронцію ($-\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} = 1412.46$ кДж/моль) значно вища за сорбцію одновалентного слабогідратованого цезію ($-\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} = 251.93$ кДж/моль), що підтверджує відомі дані про значний вплив на сорбцію радіонуклідів їх валентності та енергії гідратації [13].

Для вивчених радіонуклідів додержується також правило розчинності [14], згідно якого із двох катіонів краще сорбується той катіон, який утворює менш розчинну сполуку з

аніоном сорбенту. Відомо, що стронцій утворює важкорозчинні сполуки з карбоксильними аніонами альгінатів та пектинатів [9, 10], а цезій — легкорозчинні.

Основним механізмом сорбції радіонуклідів на досліджених полісахаридах є іонний обмін:



Підтвердженням такого механізму сорбції радіонуклідів дослідженими сорбентами являється закислення розчинів. Так, рН розчину з полісахаридами змінювався від 7.5 до 5.

Однак, іонообмінний механізм не є єдиним при сорбції катіонів металів на альгінатах та пектинатах.

Попередні дослідження [15, 16, 17] свідчать, що завдяки наявності в кислотних залишках урунових кислот полісахаридів двох віцинальних гідроксильних груп, вивчені сорбенти здатні створювати хелатні сполуки.

Хелатна структура, утворена іоном стронцію з альгіновою кислотою, може бути представлена слідуючим чином (рис. 3):

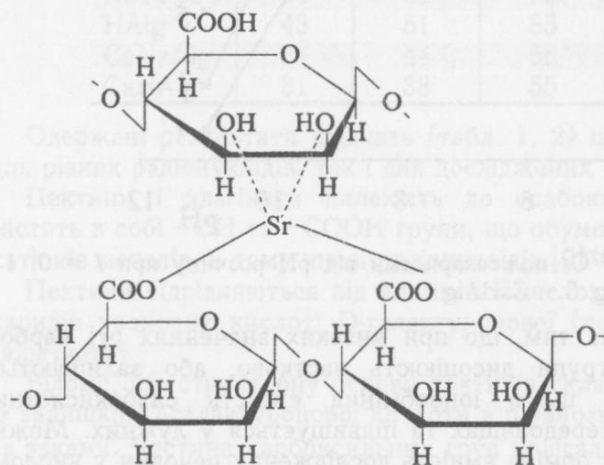


Рис. 3. Хелатна структура альгінатів

можна пояснити визначеним просторовим розташуванням сусідніх залишків гулуранату, які сприяють специфічному хелатуванню катіонів (рис. 4):

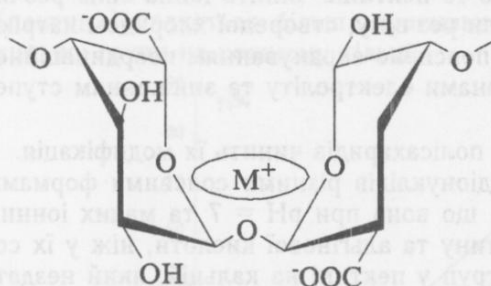


Рис. 4. Зв'язування одновалентного катіону з залишками L-гулуранової кислоти

довані для виведення радіонуклідів з організму людини.

Припущено, що іони металів своїми валентними зв'язками зв'язується з карбоксильними групами сусідніх ланцюгів. Координатні зв'язки встановлюються з двома віцинальними гідроксильними групами третьої ланки. Якщо третя ланка знаходиться в тому ж ланцюзі, вона утримує макромолекулу в формі спіралі. Або вона може бути у другому ланцюзі, утворюючи велику макромолекулу із гніздовидною структурою. При цьому можуть утворюватися як інтра-, так і внутрішньомолекулярні комплекси [18, 19].

Найбільш результативно комплексоутворення проявляється на альгінатах, до складу яких входить L-гулуранова кислота. Очевидно, це

Висока селективність поглинання радіоактивного стронцію альгінатами пояснюється значними константами стійкості його комплексів [20].

Менша сорбційна здатність пектинових речовин відносно радіонуклідів (табл. 1, 2) може бути пов'язана саме з тим, що пектини на фоні іонного обміну за рахунок вільної COOH -групи біля C_6 елементарної ланки не утворюють стійких комплексних сполук [21].

Таким чином, досліджені полісахариди завдяки своїм високим сорбційно-селективним здібностям відносно ^{90}Sr і ^{137}Cs можуть бути рекомен-

Література

1. Действие ионизирующей радиации на организм человека / Под ред. Е.П.Кронкайта, В.П. Бонда, Ч.Л. Данхэма. М.: Медгиз, 1960. 250 с.
2. Пересичный М.И., Пятницкий Т.А., Якименко Д.М. Рациональное питание в условиях ионизирующей радиации. К.: Лыбидь, 1992. 192 с.
3. Распределение и биологическое действие радиоактивных изотопов / Под ред. Ю.И. Москалева. М.: Атомиздат, 1966. 574 с.

4. Москалев Ю.И. Радиобиология инкорпорированных радионуклидов. М.: Энергоатомиздат, 1989. 264 с.
5. Булдаков Л.А., Москалев Ю.И. Проблема распределения и экспериментальной оценки допустимых уровней Cs^{137} , Sr^{90} , Ru^{106} . М.: Атомиздат, 1968. 295 с.
6. Журавлев Ю.Ф. Токсикология радиоактивных веществ. М.: Энергоиздат, 1982. 126 с.
7. Коваль В.Ф. Ускорение выведения из организма радиоактивных изотопов. М.: Атомиздат, 1972. 200 с.
8. Біотехнологічні основи виробництва білка і пектину з відходів переробки плодів та винограду / В.М. Єжов, Г.Г. Валушко, О.С. Луканін, І.Р. Клечак. К.: Урожай, 1993. 120 с.
9. Аймухамедова Г.Б., Алиева Д.Э., Шелухина Н.Г. Свойства и применение пектиновых сорбентов. Фрунзе: Илим, 1984. 132 с.
10. McDowell. Properties of Alginates. London: Alginate Industries Ltd, 1977. 67 p.
11. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
12. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
13. Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1968. 345 с.
14. Старик И.Е. Основы радиохимии. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 459 с.
15. Cozzi D., Desideri P. Journ. Chromatogr. 1969. V. 40. №1. P. 130-137.
16. Schweiger R.G. J. Org. Chemistry. 1962. V.27. №5. P. 1789-1791.
17. Triffitt J.T. Nature. 1968. V.217. P. 457-458.
18. Grant G.T., Morris E.R., Rus D.A., Smith P.J.C. and Thom D. FEBS. Lett. 1973. V.32. P. 195-198.
19. Morris E.R. Rus D.A., Thom D. and Boyd J. Carbohydr. 1978. V.66. P. 145-154.
20. Seal R., Morris E.R., Rus D.A. / Carbohydrate Research. Amsterdam, Netherlands. 1982. V.110. P. 101-112.
21. Ильин Л.А. Основы защиты организма от воздействия радиоактивных веществ. М.: Атомиздат, 1977. 256 с.

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. №437. 1999. Chemical Series. Issue 3(26). A.P.Krasnopyorova, L.T.Lebedeva, G.D.Yukhno, N.V.Daletskaia, T.L.Andryushchenko, A.V.Cherny. The sorption of long-living radionuclides ^{90}Sr and ^{137}Cs by natural polysaccharides.

The sorption of long-living radionuclides ^{90}Sr and ^{137}Cs by natural polysaccharides — pectines and alginates depending on pH and ion strength of solvent was explored. It was shown that sorption of radionuclides is minimal under low values of pH, and is maximal under pH=7. With the increase of ion strength of solvent the sorption of nuclides falls sharply. It was determined that the main mechanisms of radionuclide sorption by polysaccharides are ion exchange and chelation.

УДК 541.186.23

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО СОРБЕНТА ПАН ГМА-МП

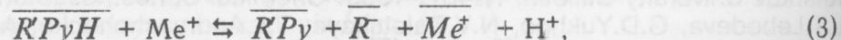
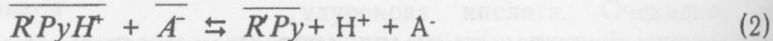
© 1999 Е.В.Подпрудникова, Ю.М.Хорошевский

Определены константы ионизации функциональных групп волокнистого хемосорбционного материала ПАН ГМА-МП, изучено влияние состава фазы сорбента и внешнего раствора на протолитические свойства ПАН ГМА-МП.

Объект нашего исследования, в соответствии со схемой его синтеза [1], в качестве функциональных групп (ФГ) содержит метилпиразольные и карбоксильные группы. Перспективы практического использования хемо-сорбентов с азотсодержащими гетероциклами в качестве ФГ, в том числе и ПАН ГМА-МП, основаны на реакциях комплексообразования ионов ряда переходных металлов с донорно-активными ФГ [2]. Информация о протолитических, комплексообразующих и ионообменных свойствах ПАН ГМА-МП, необходимая для прогнозирования эффективности и оптимизации хемосорбционных методик на основе этого сорбента, в литературе практически отсутствует.

В качестве исходных экспериментальных данных для расчета констант ионизации ФГ ПАН ГМА-МП использованы результаты рН-потенциометрического титрования образцов сорбента, содержащих метилпиразольные группы и внутрисолевую форму [3] ФГ, растворами HCl или NaOH при заданной концентрации фонового электролита (KCl, KBr, KI, NaCl, NaNO₃). Методики кондиционирования сорбента и определения концентраций ФГ аналогичны применявшимся ранее [3]. Используемая методика рН-потенциометрического титрования и ее преимущества по сравнению с методикой, основанной на определении состава фазы сорбента по количеству добавленного титранта [4], детально описаны в предыдущих работах [5,6].

Протолитические свойства ПАН ГМА-МП в широком интервале рН можно характеризовать равновесиями:



где чертой обозначена принадлежность участников равновесий к фазе сорбента, Me⁺ и A⁻ - катион и анион фонового электролита, $\overline{RPy}$ и $\overline{RPyH^+}$ - депротонированная и протонированная формы метилпиразольных групп, $\overline{R^-}$ и $\overline{RH}$ - аналогичные формы карбоксильных групп, $\overline{RPyH}$ - внутрисолевая форма ФГ, образующаяся за счет водородных связей между молекулярными формами метилпиразольных и карбоксильных групп. При выборе базовой модели протолитических равновесий учитывалось соотношение концентраций метилпиразольных ($C_{RPy}^0 = 2.50$ ммоль/г) и карбоксильных ($C_{RH}^0 = 0.28$ ммоль/г) групп, а также результаты исследования протолитических свойств других сорбентов - полиамфолитов (ВИОН АН-3 и ВИОН АН-4), содержащих карбоксильные группы и азотсодержащие гетероциклы в качестве основных ФГ [3]. Предполагалось, что в условиях большого избытка метилпиразольных групп карбоксильные группы полностью связаны во внутрисолевую форму, и для исследуемого образца $C_{RPyH} = C_{RH}^0 = 0.28$ ммоль/г и $C_{RPy} = C_{RPy^-}^0 - C_{RH}^0 = 2.22$ ммоль/г.

При изучении протолитических свойств ПАН ГМА-МП основное внимание было уделено равновесию (2), что обусловлено возможностями и условиями практического использования объекта исследования. Хемосорбционное извлечение ионов переходных металлов с использованием ПАН ГМА-МП должно проводиться из слабодиссоциированных растворов, т.е. в условиях, когда концентрация донорно-активных групп определяется равновесием

(2). Кроме того, необходимо учитывать, что определение констант равновесий (1) и (3) затруднено по ряду причин: большими относительными погрешностями в оценке состава фазы сорбента вследствие незначительности концентраций $RPyH$, необходимостью титрования в сильноокислой среде ($pH \leq 1$) при исследовании равновесия (1); частичным перекрыванием равновесий (1) и (2). По этим причинам попытки определения константы равновесия (1) не дали положительного результата. Константа равновесия (3) определена при одном значении ионной силы ($I = 0.48$ на фоне $NaNO_3$), влияние природы фонового электролита и ионной силы на константу этого равновесия не исследовалось.

В соответствии с законом действующих масс уравнение для расчета $pK_{R'PyH^+}$ имеет вид:

$$pK_{R'PyH^+} = pH + \lg \frac{[RPyH^+]}{[RPy]} + \lg \frac{[A^-]}{[A]} \quad (4)$$

В табл.1 приведены результаты расчета $pK_{R'PyH^+}$ при $I = 0.48$ на фоне $NaNO_3$, полученные с использованием различных методик определения равновесных концентраций протонированных и депротонированных метилпиразольных групп. Здесь v_{HNO_3} - количество вещества (ммоль) титранта, добавленного на 1 г сорбента в i -той точке кривой титрования, OE_i - остаточная емкость по сильной кислоте образцов сорбента, соответствующая i -той точке кривой титрования, pH_0 и pH_i - значения pH исходного и равновесного растворов, соответственно. При расчете $pK_{R'PyH^+}$ значения $[RPyH^+]$, $[RPy]$ и $[A^-]$ определялись по количеству добавленного титранта: $[RPyH^+] = [A^-] = C_{HNO_3} v_{m^{-1}}; [RPy] = (C_{RPy} - [RPyH^+])$. Для расчета $p\hat{K}_{R'PyH^+}$ использованы соотношения: $[RPy] = (OE_i - C_{R'PyHR})$, $[RPyH^+] = [A^-] = (C_{R'Py} + C_{R'PyHR} - OE_i)$. Значения $pK_{R'PyH^+}$ рассчитаны с использованием pH_0 и pH_i : $[RPyH^+] = [A^-] = (10^{-pH_0} - 10^{-pH_i}) V f_{H^+}^{-1} m^{-1}$, где V - объем раствора (25 мл), m - масса сорбента (0.2 г), f_{H^+} - коэффициент активности оксоний-ионов.

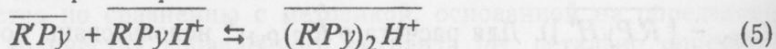
Таблица 1. Результаты расчета $pK_{R'PyH^+}$ по различным методикам оценки состава фазы сорбента, $I = 0.48$, $NaNO_3$

№	v_{HNO_3} , ммоль/г	OE_i , ммоль/г	pH_0	pH_i	$pK_{R'PyH^+}^*$	$p\hat{K}_{R'PyH^+}$	$pK_{R'PyH^+}$
1	1.001	1.83	2.07	2.81	3.03	2.79	2.86
2	1.250	1.70	2.01	2.53	3.05	2.50	2.58
3	1.501	1.63	1.93	2.37	3.18	2.40	2.50
4	2.001	1.54	1.82	2.13	3.61	2.31	2.33
5	3.00	1.46	1.63	1.90	—	2.33	2.35
6	4.00	1.30	1.49	1.67	—	2.32	2.34
7	5.00	1.21	1.42	1.58	—	2.32	2.42
8	6.01	1.13	1.35	1.47	—	2.29	2.39

Характер зависимости $p\hat{K}_{R'PyH^+}$ от v_{HNO_3} противоречит теоретическим представлениям о влиянии степени ионизации ФГ сорбентов на их протолитические свойства, усиление основных свойств метилпиразольных групп с увеличением степени их ионизации не представляется возможным интерпретировать в рамках современных моделей протолитических равновесий в хемосорбционных системах. Это подтверждает ранее сделанные выводы [5] о недостаточной корректности подходов к исследованию протолитических свойств сорбентов, основанных на определении концентраций протонированных и депротонированных ФГ по количеству добавленного титранта. Совпадение в пределах погреш-

ностей эксперимента (± 0.08 лог. ед.) значений $\hat{p}K_{RPyH^+}$ и pK_{RPyH^+} , а также идентичный и не противоречащий теоретическим представлениям характер их зависимости от νHNO_3 , дают основания считать приемлемыми используемые здесь методики получения исходных экспериментальных данных и расчета констант ионизации. В серийных опытах нами использовалась более простая методика, основанная на определении pH_0 и pH_1 .

Уменьшение значений pK_{RPyH^+} с увеличением степени ионизации (α) ФГ может быть обусловлено различными эффектами: энергетической неоднородностью ФГ, увеличением эффективности экранирования депротонированных ФГ протонированными ФГ по мере увеличения концентрации последних, образованием водородных связей между соседними протонированными и депротонированными метилпиразольными группами (эффект сопряжения). Влияние указанных эффектов определяется природой сорбента, вклад каждого из эффектов может изменяться от незначимого до определяющего, оценка значимости влияния отдельных эффектов в настоящее время может иметь только предположительный характер. Ослабление основных свойств метилпиразольных групп только на начальном участке кривой титрования ($\alpha < 0.4$) дает основания предположить, что энергетическая неоднородность ФГ и электростатические эффекты не являются для исследуемых систем определяющими, так как эти эффекты должны проявляться во всем интервале степеней ионизации ФГ. В то же время, эффект сопряжения в максимальной степени должен проявляться на начальном участке кривой титрования, уменьшение концентрации депротонированных ФГ и возрастающие стерические затруднения нивелируют влияние этого эффекта по мере увеличения количества добавленного титранта. В соответствии с такими представлениями необходим учет дополнительной реакции сопряжения метилпиразольных групп, сопровождающий их протонирование:



Расчет с учетом равновесий (2) и (5) дал результаты: $pK_{RPyH^+} = 2.20 \pm 0.08$; $\lg \beta = 0.47 \pm 0.09$, где β - константа равновесия реакции (5). Без учета (5) получено $pK_{RPyH^+} = 2.4 \pm 0.4$. Отклонения рассчитанных и экспериментальных значений pH_1 и OE_1 при использовании модели, учитывающей равновесия (2) и (5), не превышают погрешностей эксперимента, что свидетельствует о достаточной адекватности этой модели.

Результаты исследования влияния природы и концентрации фонового электролита на константу равновесия реакции (2) приведены в табл.2.

Таблица 2. Зависимость pK_{RPyH^+} от природы фонового электролита и ионной силы

MeA	I	pK_{RPyH^+}	MeA	I	pK_{RPyH^+}
KCl	0.096	2.11	NaNO ₃	0.096	2.55
KCl	0.48	1.92	NaNO ₃	0.48	2.40
KCl	0.96	1.79	NaNO ₃	0.96	2.52
KCl	1.92	2.35	NaNO ₃	1.92	2.91
NaCl	0.096	2.06	KNO ₃	0.48	2.36
NaCl	0.48	1.94	KBr	0.48	2.03
NaCl	0.96	1.79	KI	0.48	2.28
NaCl	1.92	2.40			

Закономерности влияния природы катиона и аниона фонового электролита на основные свойства метилпиразольных групп ПАН ГМА-МП идентичны наблюдаемым ранее для ВИОН АН-1, содержащем в качестве ФГ α -пиколиновые группировки [6]. Определяющим фактором здесь является природа аниона, природа катиона практически не влияет на константу равновесия реакции (2). Это обусловлено тем, что в реакциях протонирования основных ФГ сорбентов анион участвует в образовании приповерхностного слоя и является одним из участников исследуемой реакции. Увеличение радиуса негидратированного аниона и уменьшение степени его гидратации обуславливает уменьшение эффективности экранирования депротонированных ФГ и, соответственно, усиление их основных свойств.

Зависимость протолитических свойств сорбентов от концентрации фонового электролита в общем случае обусловлена изменением коэффициентов активности участников реакции в фазе сорбента и во внешнем растворе; изменением активности растворителя и, соответственно, степени сольватации фиксированных ионов и противоионов; электростатическими эффектами, связанными с изменением концентрации фонового электролита в приповерхностном слое. Следует отметить, что интерпретация и обобщение результатов исследования зависимости протолитических свойств сорбентов от ионной силы затруднена вследствие отсутствия надежных методов оценки коэффициентов активности ($\bar{f}_i$) компонентов фазы сорбента, а также методологическим различием подходов, используемых при определении параметров протолитических равновесий в хемосорбционных системах [6,7]. Например, ранее [6] было показано, что различие используемых подходов может обусловить изменение характера зависимости константы ионизации (ВИОН АН-1) от ионной силы на прямо противоположный. В исследуемой системе уменьшение pK_{RPyH^+} при $I \leq 0.5$ на фоне $NaNO_3$ и $I \leq 1$ на фоне $NaCl$ и KCl можно объяснить определяющим влиянием коэффициента активности фонового электролита и характером зависимости среднего коэффициента активности фонового электролита от ионной силы раствора [8, с.128]. Основанием для такого предположения является уравнение взаимосвязи между термодинамической ($K_{RPyH^+}^0$) и смешанной (K_{RPyH^+}), рассчитываемой по (4), константами ионизации. Легко показать, что эта взаимосвязь определяется уравнением:

$$pK_{RPyH^+} = pK_{RPyH^+}^0 + \lg \left(\frac{\bar{f}_{RPy}}{\bar{f}_{RPyH^+}^{-1} \bar{f}_{A^-}^{-1}} \right) + \lg \bar{f}_{A^-} \quad (6)$$

Специфика хемосорбционных систем дает основания рассматривать фазу сорбента как концентрированный раствор электролита при любых значениях I внешнего раствора и можно предположить, что изменение этого параметра практически не влияет на коэффициенты активности в фазе сорбента ($\bar{f}_i$). В соответствии с (6), уменьшение $\lg \bar{f}_{A^-}$ обуславливает уменьшение pK_{RPyH^+} и, соответственно, значительное изменение коэффициента активности аниона фонового электролита может быть основным фактором, определяющим характер зависимости протолитических свойств сорбентов от ионной силы. Затухающее уменьшение $\bar{f}_{A^-}$ в области высоких значений I в сочетании с увеличением эффективности экранирования протонированных ФГ обуславливает рост pK_{RPyH^+} и, соответственно, усиление основных свойств метилпиразольных групп. Характер зависимости протолитических свойств ПАН ГМА-МП от концентрации фонового электролита дает основания утверждать, что часто наблюдаемая [9] линейная зависимость pK от $\lg I$ не является общей, и одним из факторов, определяющих характер этой зависимости, является природа ФГ. Однако основные модели протолитических равновесий в хемосорбционных системах не учитывают влияние природы ФГ на зависимость их протолитических свойств от ионной силы, экспериментальные данные по этому вопросу в литературных источниках практически отсутствуют.

Расчет константы равновесия реакции (3) проводили по уравнению (7), полученному с использованием ЗДМ,

$$pK'_{R'PyHR} = pH + \lg \left[\frac{[RPyHR]}{[R][RPy]} \right] + \lg \left[\frac{Me^+}{Me^+} \right] = pH + \lg \frac{(C_{RPyHR} - v)}{v(C_{RPy} + v)} + \lg \frac{I}{v}, \quad (7)$$

где v - количество вещества (ммоль) титранта ($NaOH$), добавленного на 1 г сорбента в i -той точке кривой титрования. Возможность определения равно-весных концентраций различных форм ФГ по количеству добавленного титранта при определении констант диссоциации ФГ с $5 \leq pK \leq 9$ была показана в [5,7]. По результатам титрования при $I = 0.48$ на фоне $NaNO_3$ было найдено значение $pK'_{R'PyHR} = 7.5 \pm 0.2$. Изменения значения $pK'_{R'PyHR}$ с увеличением v в данном случае не наблюдалось, хотя, в соответствии с теоретическими представлениями, энергетическая неоднородность водородных связей между метилпиразольными и карбоксильными группами в сочетании с электростатическими эффектами должны обуславливать уменьшение значения $pK'_{R'PyHR}$ с увеличением степени ионизации внутрисолевого формы ФГ. Это еще раз подтверждает необходимость учета

специфики объектов исследования. В случае ПАН ГМА-МП присутствие свободных метилпиразольных групп в концентрациях, примерно на порядок превышающих концентрацию внутрисолевой формы ФГ, практически полностью нивелирует вышеуказанные эффекты.

Литература

1. Быцан Н.В., Казакевич Ю.Е., Емец Л.В. и др. Журн. прикл. химии. 1987. Т.60. №11. С.2546-2549.
2. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 174 с.
3. Зареченский В.М. Кислотно-основные свойства новых макропористых и волокнистых сорбентов. Дис...канд. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1992. 273 с.
4. Полянский Н.Г., Горбунов Е.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
5. Хорошевский Ю.М., Зареченский В.М., Подпрудникова Е.В. Журн. прикл. химии. 1996. Т.69. №1. С.43-48.
6. Хорошевский Ю.М., Подпрудникова Е.В., Зареченский В.М., Зверев М.П. Журн. физ. химии. 1997. Т.71. №5. С.864-869.
7. Хорошевский Ю.М., Зареченский В.М., Подпрудникова Е.В. Журн. физ. химии. 1990. Т.64. №12. С.3316-3321.
8. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во ХГУ, 1959. 958 с.
9. Хорошевский Ю.М., Зареченский В.М. Кислотно-основные свойства ионообменных материалов. Деп. В Укр. НИИНТИ 16.03.87.№4058, Харьков, 1987. 87 с.

Поступила в редакцию 8 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). E.V.Podpruzhnikova, Yu.M.Khoroshevsky. Protolytical properties of the fibrous sorbent PAN GMA-MP.

Ionization constants of the functional groups of fibrous chemisorbic material PAN GMA-MP have been determined. The influence of composition of sorbent phase and outward solution on the protolytical properties of PAN GMA-MP has been studied.

УДК 543.422:[615.356:577.164.2]

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИАНОКОБАЛАМИНА В КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТАХ

© 1999 С.А.Шкляев*, Ю.В.Подпружников*

Лекарственные поливитаминные препараты, содержащие микроэлементы, получают всё большее распространение. В состав большинства таких препаратов входит цианокобаламин (витамин В₁₂), который обладает высокой биологической активностью, является фактором роста и отвечает за другие важные функции жизнедеятельности организма. Он обычно содержится в препаратах на уровне 0.5 – 50 мкг в 1 таблетке (капсуле и др.) [1]. При определении цианокобаламина наиболее часто используют либо микробиологический метод [2], либо метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием при длине волны 546 нм.

Цианокобаламин (Со α -[α -(5,6-диметилбензимидазолил)-Со β -кобамид-цианид, или α -(5,6-диметилбензимидазолил)-кобамидцианид), содержит атом кобальта. Для определения этого витамина по кобальту пригоден метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии, требующий минимальной пробоподготовки. Недостаток этого метода – невозможность различить форму нахождения элемента в образце. Требуется принимать соответствующие меры, особенно если в препарат входит кобальт в виде неорганической соли.

Для решения данной задачи мы изучали возможности атомно-абсорбционного метода с предварительным экстракционным отделением неорганических соединений кобальта. При использовании системы 8-оксихинолин – смесь: изоамиловый спирт – четырёххлористый углерод (1:2) полностью удаляются катионы кобальта, а цианокобаламин остаётся в водной фазе. Установлено, что наилучшая экстракция достигается при pH 8, устанавливаемом аммиачным буферным раствором. В связи с тем, что цианокобаламин чувствителен к кислотам и щелочам, экстракцию проводили немедленно после установления необходимого pH. Присутствие аммиака в анализируемом растворе улучшает атомизацию в электротермической печи при атомно-абсорбционном определении [2].

Проведение анализа. Возможность определения цианокобаламина в присутствии неорганического кобальта изучали на модельном растворе, содержащем 30 мкг цианокобаламина и 25 мкг хлорида кобальта в 25 мл раствора, эквивалентное содержанию в указанных веществ в 1 капсуле витаминного препарата. 10 мл модельного раствора помещали в делительную воронку, доводили значение pH до 8 и проводили экстракцию 0.1 моль/л раствором 8-оксихинолина в смеси спирт изоамиловый – четырёххлористый углерод в объёмном соотношении 1:2. Водную фазу анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн-3» с электротермической приставкой «Графит-2», определяя цианокобаламин в следующих условиях: дифракционная решетка 1200 штр/мм; щель монохроматора 0.2 мм; длина волны 240.73 нм; чувствительность 1:1; постоянная времени 1 с; время интегрирования 5 с; температурная программа: сушка при 80 – 130 °С в течение 30 с, озоление при 1100 °С в течение 10 с, атомизация при 2500 °С в течение 5 с; объём дозирования 20 мкл.

Градуировочные растворы готовили из Государственных стандартных образцов, выпускаемых опытным производством Физико-химического института НАН Украины (г. Одесса).

Градуировочный график линеен в интервале 0 – 4 нг кобальта в печи и описывается уравнением $Y=2.34+29.9 \cdot X$. По нему рассчитали содержание кобальта и, соответственно, цианокобаламина в модельном растворе. Найдено 1.22 ± 0.08 мкг/мл цианокобаламина (число измерений 4, доверительная вероятность 0.95).

* Государственный научный центр лекарственных средств, г.Харьков

Предложенный метод определения цианокобаламина с предварительным экстракционным отделением неорганических соединений кобальта может быть полезен в тех случаях, когда использование других методов затруднено или невозможно. Данный подход будет апробирован на реальном поливитаминном препарате и может быть включен в аналитическую нормативную документацию на препарат.

Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В двух частях. Ч. II. 12-е изд., перераб. и доп. М.: Медицина, 1994. 688 с.
2. Государственная Фармакопея СССР, вып. 2, Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырьё / МЗ СССР. 11 изд., Медицина, 1989. 400 с.
3. Шкляев С.А., Подпружников Ю.В. Применение аммиака в качестве модификатора матрицы при определении тяжелых металлов в ферментном препарате. Тезисы докладов республиканской научно-практической конференции "Досягнення сучасної фармації - в медичну практику", Харків, 1996. С. 181-182.

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). S.A.Shklyayev, Yu.V. Podpruzhnikov. A possibility of determination of cyanocobalaminum in the cobalt-contained drugs.

The method of cyanocobalamin determination in drugs using preliminary extraction separation of inorganic compounds of cobalt is proposed. The content of cyanocobalamin was determined by Co atomic absorption spectrophotometry. This approach will be included into the analytical documentation.

УДК 543

ДИНАМИЧЕСКАЯ ГРАДУИРОВКА ПРИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ИЗООКТАНА В ВОЗДУХЕ

© 1999 Е.А.Ольховская, Н.Р.Сумская, Н.В.Солод, В.Н.Гаврилова

При определении вредных веществ в воздухе важнейшей частью аналитической процедуры является пробоотбор, который обычно осуществляется с одновременным концентрированием определяемых микропримесей. С этой целью через жидкие или твердые сорбенты пропускают с определенной скоростью заданный объем воздуха, накапливая достаточное для анализа количество вещества [1,2]. Степень поглощения сорбентом накапливаемого вещества и его извлечения из сорбента должна определяться при разработке методики анализа и проверяться при ее аттестации. Если концентрирование выполняют в динамическом режиме, для установления степени поглощения вещества сорбентом необходимы динамические методы градуировки, то есть методы, основанные на применении динамических стандартных смесей. Они позволяют создать непрерывный газовый поток с известной концентрацией компонентов [2].

Изооктан используется в химических методах контроля герметичности в качестве пробоного вещества, которым заполняется испытуемое изделие. По его утечке в окружающую среду судят о наличии сквозных микродефектов [3]. Кроме того, в ряду углеводородов изооктан занимает особое место как вещество, по которому устанавливают антидетонационные свойства бензинов. В воздухе рабочей зоны предприятий, связанных с получением изооктана и крекингом нефти, необходимо контролировать содержание изооктана. В обоих случаях определению в воздухе следов изооктана предшествует динамическое концентрирование, вносящее вклад в суммарную погрешность методики анализа. В нашей работе предложен динамический метод приготовления стандартной смеси изооктана с азотом и изучены погрешности динамической градуировки с концентрированием изооктана твердым сорбентом.

Опорный анализ изооктана выполняли методом газожидкостной хроматографии [4]. Хроматографические измерения проводили на газовом хроматографе серии «Цвет» с де-

тектором ионизации в пламени. Стекланную колонку размером 3000×3 мм заполняли сорбентом Chromaton N-AW (фракция 0.125-0.160 мм) с 5% неподвижной фазы SE-30. Условия измерений: температура испарителя и колонки 150±5°C и 100±2°C, соответственно; расход газа-носителя (азота), водорода и воздуха 23±5 см³/мин, 23±3 см³/мин и 230±30 см³/мин, соответственно.

Концентрирующую трубку из нержавеющей стали размером 310×2 мм вместимостью 1.0 см³ предварительно градуировали гравиметрически по дистиллированной воде. Трубку заполняли сорбентом Chromaton N-AW-DMCS (0.125-1.160 мм) с 15% неподвижной фазы Apiezon L, помещали в печь для термодесорбции и продували азотом при 200° С в течение 6-8 ч.

Для градуировки хроматографа использовали растворы изеооктана в нонане (оба вещества – квалификации хч, для хроматографии, в ампулах) с концентрацией 69.2 мкг/см³. Градуировочную прямую строили в интервале масс 35-700 нг изеооктана в дозе. Время удерживания изеооктана 7 мин 30 с. Для пламенно-ионизационного детектора, относящегося к детекторам потокового типа, чувствительность измеряется в Кл/мг (1 Кл = 1 А·с), а значение приведенной площади хроматографического пика имеет размерность А·с. Зависимость приведенной площади пика A (нА·с) от массы изеооктана m (нг) в дозе строили по 6 точкам при трех параллельных определениях в каждой точке. Прямая имела вид:

$$A = 0.0165 \cdot m \quad (1)$$

Остаточная дисперсия $S_0^2 = 0.21$ (нА·с)²; дисперсия коэффициента регрессии $S_b^2 = 1.07 \cdot 10^{-10}$ (нА·с/нг)².

Для приготовления стандартной газовой смеси изеооктана с азотом использовали динамическую установку «Микрогаз». Проницаемую тефлоновую ампулу, входящую в комплект «Микрогаза», заполняли хроматографически чистым изеооктаном и запаивали [5]. Помещенную в «Микрогаз» ампулу непрерывно термостатировали в течение четырех суток при 45°C и скорости газа-носителя азота 0.12 дм/ч. Результат, включающий выход «Микрогаза» на режим в течение первых 6-8 ч, отбрасывали. Градуировку ампулы выполняли гравиметрически по потере массы ампулы, взвешивая ее периодически через 24-48 ч. Рабочий динамический стандарт получали в режиме с разбавлением при коэффициенте деления потока газа 1:10. Результаты градуировки представлены в таблице, где Δt — время термостатирования ампулы, мин; Δm — потеря массы ампулы за время Δt , мкг; H — скорость диффузии изеооктана, мкг/мин; S_r — относительное среднее квадратическое отклонение, %. Среднее значение скорости диффузии составило 10.0 мкг/мин, $S_H = 1.84$ мкг/мин.

Таблица 1. Результаты градуировки ампулы с изеооктаном

i	Δt	Δm	H	$S_r, \%$
1	1610	1200	7.453	24.7
2	1300	14150	10.885	16.9
3	1385	13806	9.968	18.5
4	1470	17190	11.694	15.7

При градуировке с применением динамического стандарта включали хроматограф и «Микрогаз» с градуированной ампулой. После их выхода на режим (2 часа) подсоединяли к «Микрогазу» концентрирующую трубку и пропускали стандартную газовую смесь изеооктана в азоте в течение 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0 мин. После каждого накапливания изеооктана концентрирующую трубку отсоединяли и подключали к штуцеру «Доза» хроматографа. Трубку помещали в разогретую до 200°C печь для термодесорбции и десорбировали изеооктан до полного выхода пика (около 8 мин). При градуировке последовательно выполняли операции концентрирования, термодесорбции и хроматографирования. Для каждой градуировочной точки выполняли n параллельных определений ($n = 3$). Массу изеооктана m (мкг) в концентрирующей трубке находили по формуле

$$m = \tau_i H \quad (2)$$

Градуировочную зависимость приведенной площади пика от массы накопленного изооктана представляли в виде прямой, которую строили по 5 точкам:

$$A = -0.176 + 0.265 \cdot m \quad (3)$$

Остаточная дисперсия и дисперсии параметров a и b соответственно равны $6.08 \cdot 10^{-4} (\text{нА} \cdot \text{с})^2$, $3.65 \cdot 10^{-4} (\text{нА} \cdot \text{с})^2$ и $8.1 \cdot 10^{-5} (\text{нА} \cdot \text{с} / \text{мкг})^2$.

Таким образом, газохроматографическая градуировка с динамическим стандартом изооктана включает три стадии: градуировку хроматографа по жидким стандартным растворам, приготовление динамического стандарта и процедуру динамического концентрирования изооктана твердым сорбентом. Соответствующие этим стадиям значения относительных неисключенных систематических погрешностей (вычисленных по ГОСТ 8.207-76 с учетом [6]) составили: 1.9%, 19.4% и 7.6%. Как видно из полученных данных, погрешность градуировки с динамическим стандартом на порядок выше погрешности со статическим стандартом, но включение стадии приготовления динамического стандарта непосредственно в хроматографическую систему значительно снижает ее величину за счет частичной компенсации погрешностей. Уменьшить погрешность можно также увеличением времени концентрирования примеси при достаточной емкости и селективности сорбента.

Литература

1. Санитарно-химический контроль воздуха промышленных предприятий. М.: Медицина, 1982. 352 с.
2. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984. 384 с.
3. Бударин Л.И., Касаев К.С., Наумов В.Н. Химические методы испытания на герметичность. К.: Наукова думка, 1991. 208 с.
4. Вигдергауз М.С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973. 256 с.
5. Установка динамическая «Микрогаз». Техническое описание и инструкция по эксплуатации 5Е2.966.056 ТО. Дзержинск, 1980.
6. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. 456 с.

Поступила в редакцию 9 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). E.A.Olkhovskaya, N.R.Sumskaia, N.V.Solod, V.N.Gavrilova. Dynamic calibration for gas-chromatographic analysis of isooctane in air.

For gas-chromatographic analysis of isooctane traces in air the dynamic standard is suggested and errors of the dynamic calibration with accumulation by solid sorbent are determined.

УДК 541.13

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ (II) ИЗ НИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1999 А.А.Правда, А.П.Радченкова, В.И.Ларин

Проведенными ранее исследованиями [1] было установлено, что катодный выход по току меди ($\text{ВТ}_k\text{Cu}$) почти не зависит от кислотности раствора при электроосаждении меди из раствора сульфата меди с добавлением нитрата калия и, наоборот, наблюдается резкое снижение $\text{ВТ}_k\text{Cu}$ с увеличением pH электролита в случае электролиза нитрата меди. Очевидно, величина pH играет основную роль при электроосаждении меди из нитратного раствора. В связи с этим представляло несомненный интерес изучение влияния кислотности раствора на протекание вышеупомянутого процесса.

Электроосаждение проводили при катодной плотности тока 2 А/дм^2 из раствора 0.25 г-экв/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с различным количеством HNO_3 для создания определенной кислотности. Величину pH растворов до и после электролиза контролировали с помощью pH-

метра-милливольтметра рН-121. Методика определения NO_2^- - и NH_4^+ -ионов в растворе была такой же, как описано ранее [2].

В серии начальных опытов рН измеряли посредством погружения стеклянного и хлор-серебряного электродов в исследуемый раствор. Выяснилось, что при проведении электролиза повторно из одного и того же раствора с исходным рН в интервале 0.9-3.2 (рис.1, кривые 1-3) с каждым последующим электролизом величина рН растет до 4. Причем, чем меньше исходное рН, тем медленнее его рост. После достижения значения 4 раствор начинает подкисляться. При ведении электролиза из раствора с исходным рН=4.1 (рис.1, кривая 4) величина рН падает до значения 2, от которого опять начинает расти.

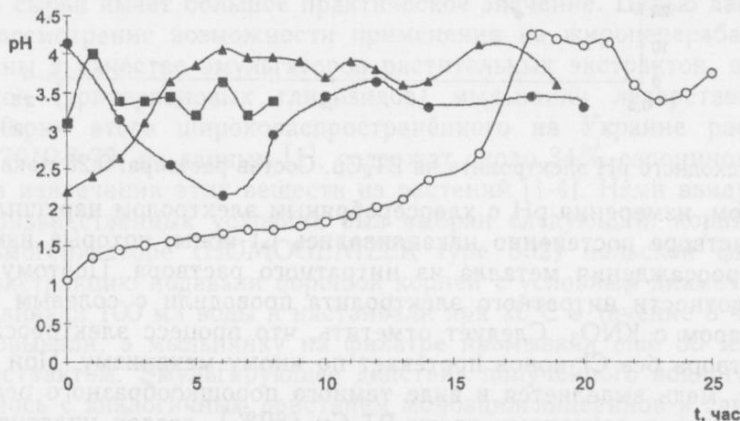
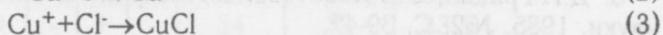


Рис.1. Изменения рН в процессе электролиза раствора 0.25 г-экв/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Изменения рН тесно взаимосвязаны с механизмом электроосаждения меди. Анализ растворов после электролиза показал, что количества в них продуктов восстановления NO_3^- -ионов (NO_2^- - и NH_4^+ -ионы) определяются исходной и конечной кислотностью электролита. Настораживал тот факт, что в этих опытах не было воспроизводимости результатов. Кроме того, раствор в процессе электролиза постепенно изменял цвет с голубого на интенсивно зеленый, что является признаком появления в нем Cu^+ -ионов. Наличие соединения Cu(I) подтверждается появлением на аноде пленки. Если оставить анод в растворе без тока, эта пленка осыпается и растворяется, раствор при этом снова становится голубого цвета и подщелачивается. Очевидно, Cu^+ -ионы окисляются и переходят в устойчивые Cu^{2+} -ионы:



Вышеизложенные факты позволили высказать предположение, что при изменении рН из хлорсеребряного электрода в раствор диффундируют Cl^- -ионы, которые могут влиять на кинетику электроосаждения меди. Авторами [3] показано, что процесс ионизации меди в кислом хлорид-содержащем растворе протекает через одновалентное состояние, фиксирующееся в хлоридной среде в виде поверхностной пленки малорастворимого CuCl :



Измеренные электротермографическим методом температурные эффекты на аноде в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии Cl^- -ионов имеют большее значение, чем в их отсутствии, что подтверждает образование пленки CuCl .

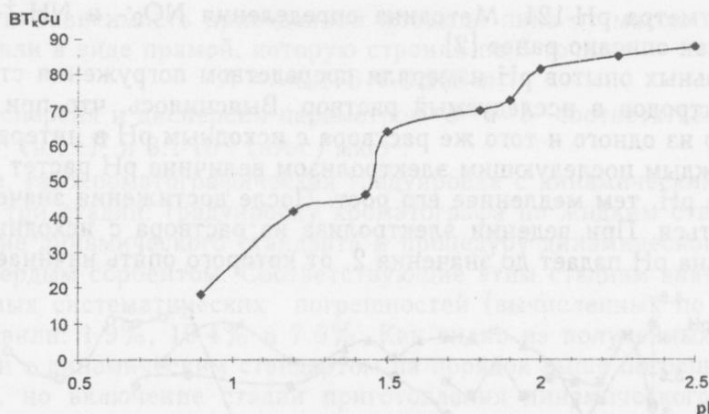


Рис.2. Влияние исходного pH электролита на ВТ_кCu. Состав раствора: 0.25 г-экв./л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Таким образом, измерения pH с хлорсеребряным электродом нарушили чистоту эксперимента и в растворе постепенно накапливались Cl^- -ионы, которые изменяли механизм процесса электроосаждения металла из нитратного раствора. Поэтому все дальнейшие измерения кислотности нитратного электролита проводили с солевым мостиком, заполненным агар-агаром с KNO_3 . Следует отметить, что процесс электроосаждения меди из нитратного раствора без Cl^- -ионов протекает по иному механизму. При $\text{pH}=0.9$ ВТ_кCu = 18-20% (рис.2), медь выделяется в виде темного порошкообразного осадка. Увеличение pH до 2.5 приводит к заметному росту ВТ_кCu (89%), осадок уплотняется, становится более компактным, но в связи с тем, что на катоде идет еще и процесс восстановления NO_3^- -ионов (выделяется газ), его поверхность полностью окислена. Если сравнить с, то те минимальные количества Cl^- -ионов, которые попадали в раствор из хлорсеребряного электрода (первая серия опытов), обеспечивали рост ВТ_кCu до 100% и выделение меди в виде плотных светло-розовых слоев при всех исследуемых значениях pH. Для подтверждения этого были проведены опыты с введением Cl^- -ионов в нитратную систему, которые показали, что уже концентрация Cl^- -иона 0.001 г-экв./л позволяет повысить ВТ_кCu до 100% и выделить медь в виде компактного слоя.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в качестве ингибиторов нежелательного процесса восстановления NO_3^- -ионов могут служить не только поверхностно-активные вещества [4], но и анионы, образующие с ионами меди устойчивые комплексы.

Литература

1. Д.Н.Грицан, Г.В.Пенцова, А.П.Радченкова, Л.М.Платонова. Вестник ХГУ, "Вища школа". Харьков. 1975. №127. Вып.6. С. 41-46.
2. Д.Н.Грицан, Г.В.Пенцова, А.П.Радченкова, А.А.Правда. Докл. АН УССР. Сер.Б. Геол., хим. и биол. науки. 1987. №7. С. 48-51.
3. Д.Н.Грицан, Э.Б.Хоботова, В.И.Ларин. Докл. АН УССР. Сер.Б. Геол., хим. и биол. науки. 1985. №2. С. 39-42.
4. Д.Н.Грицан, В.И.Ларин, Г.В.Пенцова и др. Изд-во "Вища школа", Харьков. 1974. 143 с.

Поступила в редакцию 24 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). A.A.Pravda, A.P.Radchenkova, V.I.Larin. Influence of pH on the electro-precipitation of $\text{Cu}(\text{II})$ from nitrate solutions.

The influence of acidity of nitrate containing solution as well as the influence Cl^- -ions, brought into the solution during pH measurement, on ВТ_кCu and on the quality of copper covering are discussed.

УДК 665:532.695.1

О ПРИМЕНЕНИИ САПОНИНОВ В КАЧЕСТВЕ ПИЩЕВЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

© 1999 И.И.Эбралидзе*, И.Н.Демидов*

В настоящее время на Украине в производстве пищевых эмульсионных продуктов масложировой промышленности в качестве эмульгаторов используются, в основном, моноацилглицерины (МАГ). Однако производства пищевых эмульгаторов на Украине нет, поэтому разработка и внедрение в производство заменителей импортных эмульгаторов на основе местного сырья имеет большое практическое значение. Целью данного исследования являлось рассмотрение возможности применения на жироперерабатывающих предприятиях Украины в качестве эмульгаторов растительных экстрактов, в частности, экстракта сапонинов (тритерпеновых гликозидов) мыльнянки лекарственной (*Saponaria officinalis* L.). Корни этого широкораспространённого на Украине растения, соответствующие ОСТ 7910-3-73, по данным [1], содержат около 34% сапонинов. Известно множество способов извлечения этих веществ из растений [1-4]. Нами ввиду простоты и доступности в производственных условиях был выбран следующий: корни мыльнянки измельчали на гомогенизаторе (HOMOGENIZER type 302) польской фирмы Mechanika pręsuzyjna. На экстракцию подавали порошок корней с условным диаметром менее 2 мм. 10 г порошка заливали 100 мл воды и настаивали при 20°C в течение 8 часов. Далее экстракт отфильтровывали, а мыльнянку на фильтре промывали ещё 50 мл воды, которую смешивали с экстрактом. Эмульгирующее действие полученного водного раствора сапонинов сравнивалось с аналогичным действием моноацилглицеринов и глицерофосфатидов (производных 1,2 диацил-Sn-глицеро-3-фосфата). Глицерофосфатиды (техническое название фосфолипиды или фосфатидный концентрат) соответствовали ОСТ 18-227-75, моноацилглицерины - ТУ 10-1197-95. Данные вещества были выбраны в качестве базы для сравнения потому, что они в различных соотношениях используются в качестве эмульгаторов при производстве маргаринов. Эмульсия готовилась из дистиллированной воды и подсолнечного масла, соответствующего ГОСТ 1129-93. Эмульгирование производилось при температуре 20°C в течение 5 мин при частоте оборотов гомогенизатора 1000 мин⁻¹. Расслоение эмульсии производилось в течение 5 мин на лабораторной центрифуге ОПН-ЗУХЛ4.2, соответствующей ТУ5-375-4260-76, с частотой оборотов 1000 мин⁻¹.

Таблица 1. План Плакетта-Бермана

№ п/п	Факторы							У, %		Уср
	ха	хв	хс	хd	хе	хf	хg	I опыт	II опыт	
1	+	+	+	-	+	-	-	100	99	99.5
2	+	+	-	+	-	-	+	95	96	95.5
3	+	-	+	-	-	+	+	95	96	95.5
4	-	+	-	-	+	+	+	76	77	76.5
5	+	-	-	+	+	+	-	100	100	100
6	-	-	+	+	+	-	+	94	95	94.5
7	-	+	+	+	-	+	-	34	33	33.5
8	-	-	-	-	-	-	-	35	40	37.5

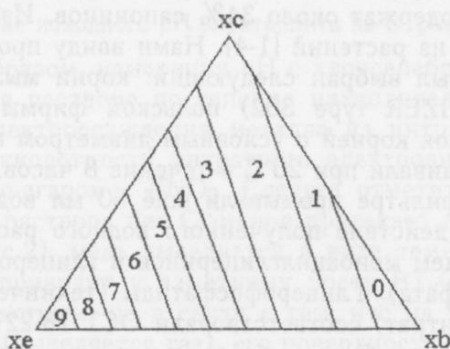
Для определения оптимальной концентрации эмульгаторов (по отдельности либо в смеси) использовался план Плакетта-Бермана [5], представляющий собой дробный факторный эксперимент (8 опытов при 4 переменных). Этот план включает 7 факторов, 4 из которых реальные: масса жира (ха), масса МАГ (хв), масса фосфолипидов (хс) и масса корней мыльнянки (хе), из которой готовили экстракт, а 3- учитывают взаимодействия. Так, столбец хf - это сумма взаимодействий ха с хв и хс с хе; хd - сумма взаимодействий ха с хс и хв с хе; хg - сумма взаимодействий ха с хе и хв с хс. Функцией отклика (у) служило количество эмульсии, оставшейся после расслоения на центрифуге.

* Харьковский государственный политехнический университет

Количество подсолнечного масла варьировалось от 30 (на уровне «-») до 70 % (на уровне «+»), что соответствует количеству масла в выпускаемых на сегодняшний день майонеза; МАГ, фосфолипидов (ФЛ) и порошка мыльнянки- от 0 (на уровне «-») до 1% (на уровне «+»). Проверка значимости коэффициентов по [5] показала, что все они значимы, а уравнение адекватно описывает всё факторное пространство. Наибольшая погрешность наблюдается в точке максимума и составляет 18%.

Полученное по [5] уравнение регрессии с реальными коэффициентами приняло вид:
 $y = 37.5 + 0.530x_a - 5.625x_b + 3.375x_c + 27.125x_e + 0.041x_ax_c + 0.725x_bx_e - 0.061x_ax_b - 1.075x_cx_e + 0.261x_ax_e + 4.575x_bx_c$

Однако полученную функцию четырёх переменных трудно изобразить графически. Наилучший результат получается при максимальном количестве масла (70%). Поэтому, зафиксировав количество масла в этой точке, мы получили зависимость количества нерасслоившейся эмульсии от трёх факторов: x_a , x_c и x_e (рис.1).



При значении изолиний, обозначающих стойкость эмульсии, %

0	63
1	68
2	75
3	83
4	88
5	95
6	99
7	103
8	108
9	112

Рис.1. Диаграмма состав-свойство

По расчётным и экспериментальным данным видно, что при вышеперечисленных условиях образования и расслоения эмульсий типа майонеза моноацилглицерины обладают достаточно слабым стабилизирующим эффектом (всего около 63% нерасслоившейся после центрифугирования эмульсии). Фосфолипиды, хотя и являются несколько лучшим стабилизатором (около 78%), однако, учитывая, что по нормативной документации допускается расслоение до 2% эмульсии, они тоже не могут быть использованы в таких количествах в качестве эмульгаторов при производстве майонеза. При использовании экстракта эмульсия стабильнее, чем при введении традиционных эмульгаторов. Так как в качестве эмульгаторов используются малые количества экстрактивных веществ мыльнянки, её лечебное действие не проявляется. Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать вывод о возможности использования сапонинов мыльнянки лекарственной в качестве эмульгатора наряду с моноацилглицеринами и фосфолипидами и рекомендовать их к применению в пищевой промышленности.

Литература

1. Сапонины как моющие средства: сборник работ ВНИИЖа. Л.: Пищепромиздат, 1936. 66с.
2. Дмитриев С.А. Мыла и новые моющие средства. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 150с.
3. А.с. 1123701 (СССР).
4. А.с. 554868 (СССР).
5. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии/Пер. с нем. М.: Мир, 1994. 268с.

Поступила в редакцию 6 января 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). I.I.Ebraldidze, I.N.Demidov. On application of saponines as food emulgators.

Харчові емульсії типу майонеза являють собою складні суміші, до складу яких входять сіль, оцет та інші дестабілізатори, ось чому велика увага в їхньому виробництві приділяється емульгаторам. В статті показана доцільність використання нетрадиційних емульгаторів сапонинів як таких, що дозволяють підвищити стабільність емульсій.

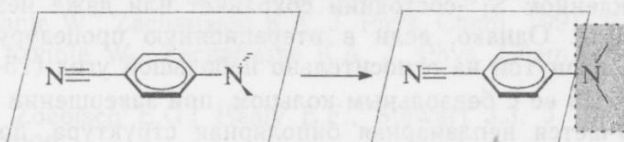
УДК 535.33+535.34

О ВЕРОЯТНОЙ СТРУКТУРЕ ПРОДУКТА КОНФОРМАЦИОННОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ МОЛЕКУЛЫ ПАРА-ДИМЕТИЛАМИНО-БЕНЗОНИТРИЛА В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

© 1999 А.О.Дорошенко

На основании расчетов с оптимизацией геометрии в возбужденном состоянии, проведенных в рамках метода AM1, выдвинуто предположение о возможной структуре фотопродукта, образующегося при возбуждении молекулы пара-диметиламино-бензонитрила.

Аномальная двухполосная флуоресценция молекулы пара-диметиламино-бензонитрила (DMABN) является предметом пристального внимания исследователей, специализирующихся на физико-химических превращениях в электронно-возбужденном состоянии, на протяжении последних 30-35 лет [1-5]. В 1976 году появилось сообщение З. Грабовского [2], в котором впервые был предложен возможный механизм этого явления и представлены достаточно логичные с точки зрения химика обоснования, в том числе и с привлечением серии специально синтезированных модельных соединений. С момента появления указанной статьи, которая открыла серию публикаций по DMABN и подобным соединениям, господствующей теорией, объясняющей возникновение дополнительной длинноволновой полосы испускания, смещенной почти на 100 нм относительно "нормальной" коротковолновой полосы, является теория образования так называемых TICT-состояний (Twisted Intramolecular Charge Transfer, впервые этот термин был введен З.Грабовским). Согласно З.Грабовскому, TICT-состояния возникают в результате значительного перемещения электронной плотности с донорной диметиламиногруппы на акцепторную CN-группировку, и последующего вращения $N(CH_3)_2$ -группировки вокруг ординарной связи C-N:



Впоследствии представления З. Грабовского были распространены на большинство диметиламино-производных, а также на целый ряд других органических соединений, теоретически допускающих внутримолекулярное вращение в возбужденном состоянии. Образование фотопродукта, возникающего при возбуждении молекулы DMABN, исследовалось как с применением традиционных стационарных флуоресцентных методов [6], так и с использованием современных спектрально-кинетических методов в нано-, пико- и фемто-секундном временных диапазонах [7]. Изучалось влияние среды на рассматриваемый фотопроцесс, начиная от исследования вязкости и полярности растворителя в нормальных условиях [8] до замороженных аргоновых матриц и сверхзвуковых струй [9]. Получены активационные параметры фотопроцесса, приводящего к образованию длинноволнового фотопродукта [10,11]. Проведены многочисленные квантовохимические расчеты [12,13]. В настоящее время образование нелюминесцирующих TICT-состояний обычно рассматривают в качестве основного механизма, приводящего к ухудшению флуоресцентных характеристик ароматических диалкиламинопроизводных в полярных средах [14]. На данный момент общее число публикаций, в которых изучается рассматриваемое явление или хотя бы упоминается термин TICT, исчисляется тысячами.

Наряду с безоговорочным принятием теории вращения диметиламиногруппы, предложенной З.Грабовским, предпринимались попытки разработки альтернативных представлений. Основным аргументом, который могут выдвинуть химики-органики против теории внутримолекулярного вращения $N(CH_3)_2$ -группы, является увеличение порядка связи

C-N< в возбужденном состоянии, следующее из результатов расчета различными методами, от полуэмпирических расчетов в π -приближении до *ab initio* в развитом базисе. Из критики теории TICT следует упомянуть серию работ К.Захариаси [15,16], в которых рассматривается не вращение, а дополнительное уплощение, "депирамидализация" атома азота диалкиламиногруппы. Однако и эти представления не свободны от недостатков: например, не совсем понятны причины тушения флуоресценции при принятии этой гипотезы.

В настоящем сообщении описаны проведенные нами расчеты с оптимизацией геометрии молекулы DMABN в основном и возбужденном состояниях методом AM1 [17] с использованием программы MOPAC 6.0, дополненные расчетом спектральных характеристик в рамках метода CNDO/S. В результате получены энергетические диаграммы, более или менее удовлетворительно совпадающие с имеющимися экспериментальными данными, а также "оптимальная" структура возможного фотопродукта, представленная на рис.1.

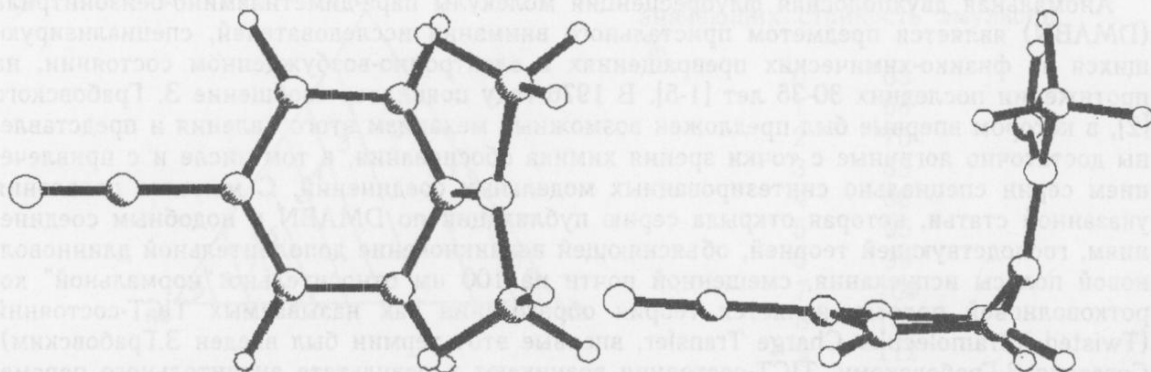


Рис. 1. Полученная расчетным путем структура предполагаемого фотопродукта DMABN (в двух проекциях)

При проведении расчетов выяснилось, что исходная практически плоская молекула DMABN и в возбужденном S_1^* -состоянии сохраняет или даже незначительно увеличивает свою планарность. Однако, если в итерационную процедуру ввести молекулу с $N(CH_3)_2$ -группой, развернутой на относительно небольшой угол ($15-20^\circ$) вокруг ординарной связи, соединяющей ее с бензольным кольцом, при завершении процедуры оптимизации геометрии получается непланарная биполярная структура, подобная принимаемой обычно для σ -комплексов в реакциях электрофильного или нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. К аналогичной непланарной молекулярной структуре сводится также процесс оптимизации возбужденного катиона фенилия, условно рассматриваемого нами в качестве модельного соединения. Снижение энергии структурно-релаксированного возбужденного состояния, представленного на рис.1, по сделанным оценкам составляет около 6540 см^{-1} (78.2 кДж/моль). Подобный выигрыш в энергии является значительной движущей силой процесса образования данного фотопродукта. Нижнее синглетное возбужденное состояние фотопродукта является запрещенным, оценка константы скорости испускания флуоресценции дала величину $1.1 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. По данным расчета CNDO/S рассматриваемое непланарное возбужденное состояние связано значительной спин-орбитальной связью с лежащим ниже его триплетным уровнем ($\beta_{ij} \sim 1.5 \text{ см}^{-1}$). Полученные величины позволяют оценить квантовый выход аномально люминесцирующей формы DMABN на уровне, не превышающем 0.001. Это обстоятельство объясняет низкую интенсивность флуоресценции молекул, у которых подобный фотопроцесс протекает с высокой эффективностью.

Полярность обсуждаемого структурно-релаксированного состояния возрастает от 7.9 D у возбужденной плоской структуры до 9.6 D у непланарного конформера. Это согласуется с увеличением эффективности его образования в средах высокой полярности. Фактором, благоприятствующим образованию структуры, представленной на рис.1, также, по-видимому, является сближение центров положительного и отрицательного заряда возбужденного DMABN при деформации остова молекулы.

Таким образом, может быть выдвинута еще одна альтернативная гипотеза о строении продукта фотореакции молекулы пара-диметиламино-бензонитрила, основой которой является не общепринятый поворотный механизм ТИСТ, а скорее механизм типа BUTTERFLY [18,19], в котором реализуется изгиб планарной в S_0 -состоянии молекулы. Подобный механизм был изначально предложен для катионов линейно-аннелированных ароматических углеводородов. Он также рассматривается в качестве одного из ограниченного числа установленных на настоящий момент механизмов, приводящих к появлению люминесценции с аномально большим Стоксовым сдвигом [20].

Литература

1. Lippert E. Adv. in Molec. Spec. 1962. P.443-487.
2. Rotkiewicz K., Grabowski Z.R., Krowczynski A., Kunhle W. J. Lumin. 1976. V.12/13. P.877-884.
3. Siemiarzuck A., Grabowski Z.R., Krowczynski A., Asher M., Ottolenghi M. Chem. Phys. Lett. 1977. V.51. P.315-324.
4. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Rubaszewska W., Kirkor-Kaminska E. Acta Phys. Polon. 1978. V.A54. №6. P.767-776.
5. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K., Siemiarzuck A., Cowley D.J., Baumann W. Nouv. J. Chim. 1979. V.3. P.443-458.
6. Rettig W. J. Lumin. 1981. V.26. №1-2. P.21-46.
7. Gilabert E., Lapouyade R., Rulliere C. Chem. Phys. Lett. 1988. V.145. №4. P.262-268.
8. Лобода Л.И., Соколова И.В., Фофонова Р.М., Хочкина О.И. Опт. и спектр. 1989. Т.66. №2. С.353-356.
9. Gibson E.M., Jones A.C., Phillips D. Chem. Phys. Lett. 1988. V.146. №3-4. P.270-274.
10. Hiesel F., Miche J.A. Chem. Phys. Lett. 1983. V.100. №2. P.183-189.
11. Дворников С.С., Кузьминский В.А., Соловьев К.Н., Кнюкшто В.Н. Опт. и спектр. 1987. Т.63. №5. С.1179-1181.
12. La Femina J.P., Duke C.B., Paton A. J. Chem. Phys. 1987. V.87. №4. P.2151-2157.
13. Dobkowski J., Herbich J., Waluk J., Koput J., Kuhnle W. J. Lumin. 1989. V.44. №3. P.149-160.
14. Rettig W. Angew. Chem. Intl. Edit. Engl. 1986. V.25. P.971.
15. Leinhos U., Kuhnle W., Zachariasse K.A. J. Phys. Chem. 1991. V.95. P.2013-2021.
16. Il'ichev Yu.V., Kuhnle W., Zachariasse K.A. J. Phys. Chem. A. 1998. V.102. P.5670-5680.
17. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J. J. Amer. Chem. Soc. 1985. V.107. №13. P.3902-3909.
18. Jahn B., Dreeskamp H. Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1984. V.88. P.42-61.
19. Rettig W., Klock A. Can. J. Chem. 1985. V.63. P.1649-1658.
20. Vollmer F., Rettig W., Birkner E. J. Fluor. 1994. V.4 №1. P.65-69.

Поступила в редакцию 15 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). A.O.Doroshenko. On possible structure of the product of excited state conformational reorganization of para-dimethylamino-benzonitrile molecule.

On the base of AM1 calculations with the optimization of molecular geometry in the excited state, the possible structure of photoproduct, which is formed in the excited state of para-dimethylamino-benzonitrile molecule, was proposed.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 541 + 536.7

**ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ В КАТАЛИЗИРУЕМОЙ
ФЕРРОИНОМ СИСТЕМЕ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО: СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРИ
УФ-ОБЛУЧЕНИИ**

© 1999 А.И.Коробов, Д.А.Свечкарев*

В ходе изучения влияния ультрафиолетового излучения на неперемешиваемую систему Белоусова-Жаботинского (малоновая кислота – бромат – ферроин Fe(Phen)_3^{2+}) показана стабилизация спонтанно возникающих пространственно-временных структур.

Повышенное внимание к исследованиям подобного рода, наблюдающееся в последние годы, помимо чисто академического интереса обусловлено перспективами практических приложений. Одно из них – использование Ru-катализируемой реакции в тонком слое в качестве "процессора" при решении сложных задач распознавания образов [1]. Это определяет интерес к неперемешиваемым системам.

Два аспекта, затрагиваемые в работе, порознь изучались довольно подробно: влияние ультрафиолетового излучения на тщательно перемешиваемую систему [2] и спонтанное возникновение пространственно-временных структур при прекращении перемешивания [3]. Общепринятыми являются следующие точки зрения: УФ-излучение ингибирует реакцию за счет ускорения реакций разложения бромпроизводных малоновой кислоты; пространственная организация возникает в системе при прекращении перемешивания в результате десинхронизации колебаний. Особенность данной работы – совместное изучение этих двух аспектов.

Система готовилась путем последовательного сливания четырех растворов: А (5 г KBrO_3 + 2 мл H_2SO_4 (конц.) + 60 мл H_2O); В (1 г МК + 10 мл H_2O); С (9 мл раствора: 1 г FeSO_4 + 0.5 г о-фенантролина + 100 мл H_2O); D (45 мл H_2O). Период колебаний подбирался равным примерно 1 мин. Перед сливанием растворы отстаивались не менее получаса. При регулярном перемешивании система работает как химические часы.

После переливания системы в цилиндр (диаметр ~2.5 см, высота ~20 см) и тщательного перемешивания наблюдается 2-3 равномерных синхронных колебания по всему объему цилиндра. Затем образуются пространственные структуры. В общих чертах они сходны со структурами, наблюдавшимися для аналогичной системы в тонком слое [3]. Бегущая волна окисленной (синей) фазы возникает в верхней части цилиндра в виде широкого фронта, который движется по направлению ко дну, замедляя свое движение и становясь тоньше. Визуально фронт напоминает пламя газовой горелки, обращенное вниз. Эта структура неустойчива. Со временем она становится все менее и менее выраженной и после 15-25 колебаний полностью затухает. При этом система обладает памятью: даже в отсутствие видимых колебаний она помнит свой период. После энергичного перемешивания колебания воспроизводятся с той же частотой.

Облучение ультрафиолетовым светом производилось с поверхности системы в доверху заполненном цилиндре. В качестве источника излучения использовалась лампа Мерск (длина волны – 254 нм). Время облучения – 20 минут. После облучения содержимое цилиндра тщательно перемешивалось. После перемешивания наблюдалось 2-3 синхронных колебания по всему объему, затем одна (иногда несколько) синих волн, движущихся от дна цилиндра к поверхности, и затем устанавливалась пространственно-временная структура, описанная выше. Однако в облученной системе она не затухала и сохранялась вплоть до исчерпания реагентов. Характерная особенность облученной системы – существенно большее количество пузырьков газа на стенках цилиндра, особенно в верхней его части.

* Ученик 10-А кл. СЗОСШ № 109, призер Всеукраинского конкурса-защиты научно-исследовательских работ Малой Академии наук Украины.

В качестве комментария к изложенному факту отметим работу [4], в которой предложен существенно уточненный механизм обсуждаемой реакции. В частности, наряду с традиционными группами (псевдо)элементарных реакций, в этот механизм включена группа реакций, протекающих с участием молекулярного кислорода. Наличие молекулярного кислорода и его концентрация влияют на стехиометрическое соотношение восстанавливающихся ионов Fe(Phen)_3^{3+} и образующихся ионов Br^- . Если кислород не принимает участия в реакциях, то при восстановлении двух ионов Fe(Phen)_3^{3+} образуется один ион Br^- . Если в ходе реакции раствор насыщается воздухом, то на один ион Fe(Phen)_3^{3+} приходится один ион Br^- . Если раствор насыщается чистым кислородом, на один ион Fe(Phen)_3^{3+} приходится более чем один ион Br^- . Можно предположить, что в приповерхностном слое, облучаемом ультрафиолетовым светом, создаются более благоприятные условия для протекания реакций этой группы, в частности за счет образования озона.

Окончательное решение опубликовать эту заметку было принято после переписки с профессором А.Т.Уинфри. Мы благодарны ему за ряд интересных замечаний, а также за дополнительную уверенность в том, что изложенный факт не является общеизвестным (в чем нелегко убедиться, учитывая большой поток публикаций по теме и несоизмеримо меньший приток периодических изданий в библиотеки города).

Литература

1. Rambidi N.G., Kuular T.O.O. and Makhaeva E.E. Advanced Materials for Optics and Electronics. 1998. V. 8. P. 163-171.
2. Вавилин В. А., Жаботинский А. М., Заикин А. Н. Журн. физ. хим. 1968. Т. 42. С. 3091-3095.
3. Смоэс М. Синергетика (сб. статей). М.: Мир, 1984. С.139-163.
4. Benini O., Cervellati R., Fetto P. Int. J. Chem. Kinet. 1998. V. 30. P. 291-300.

Поступила в редакцию 22 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). A.I.Korobov, D.A.Svechkarev. Spatio-temporal structures in the ferroin-catalyzed Belousov-Zhabotinsky system: stabilization under UV-irradiation.

UV-irradiation is shown to be capable of stabilizing spontaneous spatio-temporal structures in the non-stirred system malonic acid – bromate – ferroin.

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

Лев Самойлович Палатник (1909-1994)
к 90-летию со дня рождения



Лев Самойлович Палатник родился 26 апреля 1909 г. в Полтаве в семье служащего. В 1935 г. он оканчивает физико-химическое отделение Харьковского университета и начинает работать на ХЭМЗе. В 1938 г. ему присуждают степень кандидата химических наук, а в 1941 г. он становится начальником ЦЗЛ этого завода. В 1946 г. Л.С.Палатник возвращается в университет, где в 1952 г. защищает докторскую диссертацию по равновесиям и квазиравновесным состояниям в сплавах. С присущей ему неутомимостью Лев Самойлович работает в комиссии по восстановлению разрушенного в войну корпуса, в котором сейчас находится университет. В 1954-61 г.г. он заведует кафедрой неорганической химии ХГУ и одновременно кафедрой металлофизики в ХПИ. Перейдя в 1962 г. в политехнический институт, он заведовал этой кафедрой 35 лет, а затем работал в должности профессора вплоть до последнего дня своей жизни — 2 июня 1994 г.

Л.С.Палатник был выдающимся ученым в области физической химии конденсированного состояния. Его труды являются крупным вкладом в развитие теории фазовых превращений, кристаллофизики и кристаллохимии,

физико-химии дисперсных систем, включая нанокристаллы и аморфные вещества. Он был лидером в разработке физики тонких пленок и пленочного материаловедения, организатором известной научной школы. Для всей деятельности Льва Самойловича характерно успешное сочетание преподавания и научно-практической работы. В 1963 г. он организовал проблемную лабораторию пленочной микроэлектроники, работы которой получили известность во всем мире. Монографии, изданные Л.С.Палатником и его учениками, стали настольными книгами во многих научных учреждениях, а научно-практические разработки по космическому материаловедению использовались на борту орбитальных станций. Работы в области материалов ВТСП также получили широкое признание.

Л.С.Палатник был талантливым педагогом. Он умел вовлечь студентов в творческую деятельность. Среди воспитанников его научной школы более 300 защитили кандидатские диссертации, а около 40 ученых стали докторами наук. Под его руководством защищено 90 кандидатских диссертаций, он консультировал подготовку более 20 докторских диссертаций. Л.С.Палатник опубликовал 15 монографий и около 700 научных статей. Он является автором 60 изобретений и одного открытия.

Л.С.Палатник был награжден орденом Трудового Красного Знамени и 6 медалями, ему в 1986 г. была присуждена государственная премия УССР, а в 1992 г. присвоено звание "Заслуженный деятель науки Украины". Энергия, чувство нового, оптимизм, интеллигентность, глубина проникновения в суть решаемых проблем, присущие Л.С.Палатнику, всегда были и будут для нас примером.

А.Г.Равлик, В.Н.Колесников

**Самуил (Семен) Вениаминович Цукерман (1909-1985)
к 90-летию со дня рождения**

Доктор химических наук, профессор С.В.Цукерман родился 14 июля 1909 г. в г.Бресте в семье служащего. С 1934 г. после окончания Харьковского инженерно-педагогического института работал научным сотрудником, а затем до начала Великой Отечественной войны ассистентом кафедры химии 2-го Харьковского мединститута. Научную работу выполнял под непосредственным руководством Ю.О.Габеля.

Война прервала научные исследования. Семен Вениаминович обучался артиллерийскому делу, он участвовал в защите Ленинграда, в освобождении Харькова, был дважды ранен. Победу застал недалеко от Берлина в должности командира противотанкового батальона. За свои ратные подвиги отмечен орденами Красной Звезды, Отечественной войны 2-й степени и семью медалями.

После демобилизации возвратился в Харьков, где вся его дальнейшая педагогическая и научная работа была неразрывно связана с кафедрой органической химии ХГУ. В 1952 г. защитил кандидатскую

диссертацию на тему "Синтез некоторых производных тиазолидина". Кафедрой руководил проф. Е.С.Хотинский и основным научным направлением являлось изучение проблемы взаимодействия атомных группировок через систему двух бензольных ядер, связанных мостиковым звеном. После смерти Е.С.Хотинского в 1959 г. кафедру возглавил проф. В.Ф.Лаврушин, круг научных интересов которого составляла проблема галохромии арилметановых систем. Владимир Федорович активно оснастил кафедру органической химии приборами, создал лучшую в 60-е годы лабораторию физико-химических и спектральных методов, не имевшую аналогов в вузах Украины. Это в сочетании с хрущевским лозунгом "плюс химизация" привлекло молодежь в аспирантуру. Симбиоз научных интересов нового заведующего и Семена Вениаминовича породил перспективное научное направление, связанное с исследованием непредельных спиртов и кетонов. Семен Вениаминович развернул всесторонние исследования этих и родственных соединений; очень скоро эти работы приобрели широкую известность среди отечественных и зарубежных ученых. Он автор свыше 200 статей, в его работах описано свыше 500 новых соединений. В 1972 г. защитил докторскую диссертацию на тему "Исследование в ряду гетероциклических аналогов халконов и их винилогов". Крупный ученый, сочетавший требовательность к себе с чрезвычайной скромностью в оценке своих научных достижений, он прививал эти качества и своим многочисленным ученикам, которые в настоящее время работают во многих научных и учебных заведениях Украины, стран СНГ и в дальнем зарубежье. Под его непосредственным руководством защищено 15 кандидатских и 1 докторская диссертация (В.К.Поляков).

Особо следует отметить большую практическую значимость работ, выполненных под его руководством по заказу Министерства обороны СССР и Комитета госбезопасности. В 1983 г. цикл этих работ был отмечен Государственной премией.

Семен Вениаминович был прекрасным лектором — посещать спецкурс "Теоретические основы органической химии" в его изложении приходили аспиранты и преподаватели других вузов г.Харькова.

В ночь с 9 на 10 мая 1985 г. остановилось сердце Семена Вениаминовича. Но начатые им исследования получили развитие в трудах его учеников и коллег.

В.Д.Орлов, В.М.Никитченко

Дмитрий Никитич Грицан (1909-1993)
к 90-летию со дня рождения



Д.Н.Грицан родился 10 ноября 1909 года в с.Шмыгли Лохвицкого района Полтавской области. В 1930 г. успешно закончил подготовительные курсы ХИНО, выпускные экзамены которых стали вступительными на химический факультет Физико-химико-математического института народного образования. После окончания в 1935 г. химического факультета Харьковского госуниверситета был оставлен в аспирантуре при НИИ химии ХГУ. В 1938 г. защитил кандидатскую диссертацию, затем работал доцентом кафедры коллоидной химии ХГУ. С 1943 года Дмитрий Никитич — заведующий кафедрой физической химии, декан химического факультета Львовского госуниверситета, с 1950 года — директор НИИ химии ХГУ. В 1958 году защитил докторскую диссертацию “Исследование процессов электроосаждения порошкообразных металлов”.

В результате проведенных совместно с сотрудниками фундаментальных исследований проф.Д.Н.Гри-

цаном сформулированы принципы управления процессом электролиза с целью получения металлов в порошкообразной и компактной форме с заданными свойствами. Он также выяснил влияние поверхностно-активных веществ на кинетику электродных процессов и структуру электроосажденных металлов. Сформулировал условия устойчивости электродных систем, а также принципы управления характеристиками автоколебаний, их роли в процессах пассивирования и активирования при электроосаждении и растворении металлов. Под его руководством разработан новый экспериментальный метод исследования электродных систем — электротермография. Основные результаты исследований обобщены в трех монографиях и более чем в 250 научных работах.

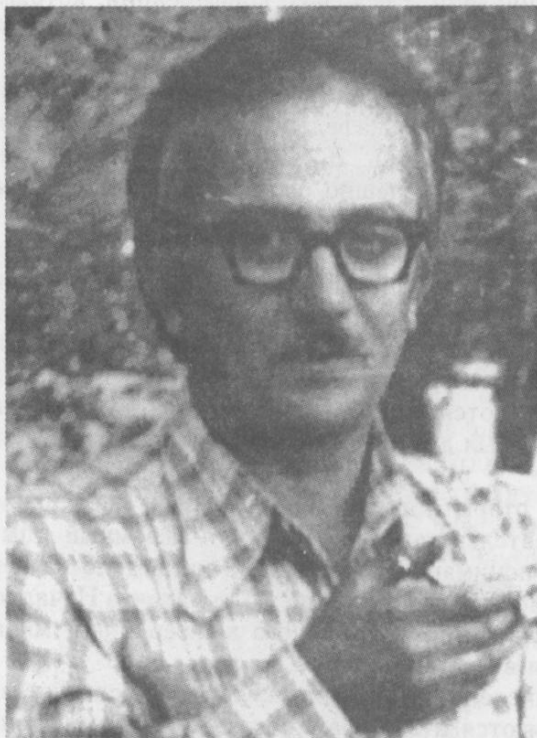
Сочетая глубокое исследование теоретических проблем с решением самых актуальных прикладных задач, проф.Д.Н.Грицан руководил созданием ряда эффективных технологий осаждения металлов с заданными параметрами; получения тонкопленочных покрытий, обладающих сверхпроводимостью и низкой магнитной проницаемостью; безотходных экологически чистых ресурсосберегающих технологий химической размерной обработки металлов. Разработанные современные технологии внедрены у нас в стране и за рубежом при непосредственном участии Д.Н.Грицана. Оригинальность разработанных технологий подтверждена более чем двадцатью авторскими свидетельствами на изобретения.

Возглавляя более 30-ти лет Институт химии ХГУ, проф. Д.Н.Грицан способствовал становлению и превращению его в важнейший центр подготовки специалистов электрохимиков и научных кадров высшей квалификации. В течение ряда лет он был членом проблемного совета “Электрохимическая кинетика и управление электродным процессом” АН Украины, ответственным редактором химической серии Вестника ХГУ, председателем правления Харьковского отделения ВХО им. Менделеева.

За заслуги в развитии науки проф.Д.Н.Грицан награжден орденом “Знак Почета”, медалью “За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941-45 г.г.” и другими медалями.

Светлая память о Дмитрие Никитиче навсегда останется в сердцах его учеников, бывших сотрудников, и у каждого, кто его знал.

В.И.Ларин

Игорь Васильевич Кривошей (1939-1995)**к 60-летию со дня рождения**

2 июня исполнилось бы 60 лет многогранному человеку и талантливому ученому Игорю Васильевичу Кривошею. Из 56 лет яркой насыщенной жизни почти 40 связаны с Харьковским университетом – со времени поступления на химический факультет. Выбор специализации, как неоднократно подчеркивал сам И.В., определялся не тематикой, а личностью преподавателя (“не чем заниматься, а с кем работать”). Руководствуясь этим, И.В. пришел на кафедру к Николаю Петровичу Комарю. Николай Петрович по достоинству оценил талантливого студента. По окончании университета в 1962 году И.В. остается на кафедре аналитической химии (позднее – химической метрологии) в качестве ассистента. Однако проблемы химической метрологии недолго занимают его внимание. Интерес смещается в область теоретической химии, которая до конца жизни оставалась неизменным лейтмотивом его творчества. Уже тема дипломной работы, выбранная самостоятельно, была чисто теоретической: “Подсчет числа стереоизомеров комплексных соединений”. При поддержке

Н.П.Комаря И.В. приступает к созданию на факультете новой специализации. В 1966 году он начинает читать курс квантовой химии – один из первых на Украине. Одновременно с этим на факультете открывается специализация “квантовая химия”. В 1966 году И.В. защищает кандидатскую диссертацию “Методы определения числа изомеров в стереохимии комплексных соединений”. С 1970 года он – доцент кафедры химической метрологии.

Отличительной чертой И.В. был постоянный интерес к современным проблемам физики и математики. Учась на химическом факультете, он одновременно прослушал основные курсы на физико-математическом факультете. Это определило высокий матфизический уровень всех его дальнейших исследований и позволило привнести идеи математики (теория графов), математической физики (теория динамического хаоса) и теоретической физики (теория сверхпроводимости) в изучение сложных вопросов физической и квантовой химии. Среди друзей и соавторов И.В. – многие известные физики и математики Харькова и Москвы.

Тесное общение и сотрудничество с физиками привлекло его внимание к проблемам высокотемпературной сверхпроводимости. В начале 70-х годов надежды на прогресс в этой области связывались с синтезом новых органических комплексов с переносом заряда. Здесь требовалось знание электронной структуры довольно сложных органических молекул. В связи с этой тематикой И.В. знакомится с создателем и директором ФТИНТ АН УССР Борисом Иеремиевичем Веркиным, при поддержке которого создает на базе университета Отраслевую научно-исследовательскую лабораторию молекулярной динамики и структуры и становится ее заведующим. При этом вовсю проявились незаурядные организаторские способности И.В. Свое официальное существование лаборатория начала в 1975 году, и в том же году И.В. защищает докторскую диссертацию “Топологические методы в задачах структурной и квантовой химии”.

Здесь нельзя не отметить еще одно замечательное качество И.В. В Лаборатории, насчитывавшей в годы своего расцвета до 40 сотрудников, ему удалось создать атмосферу,

которая притягивала к себе представителей интеллектуальной элиты Харькова, и не только Харькова. Лаборатория быстро стала центром общения. Причем не только научно-го. Широкая эрудиция И.В., разносторонние интересы и познания в области философии, литературы, искусства привлекали поэтов, художников, музыкантов. Многолетним другом И.В. и Лаборатории был Борис Алексеевич Чичибабин. Несколько конференций, которые И.В. организовывал на базе Лаборатории, участники и сейчас, много лет спустя, вспоминают с большой теплотой.

В апреле 1977 года И.В. избирается на должность заведующего кафедрой общей химии и преобразует ее в кафедру теоретической химии. На эту кафедру переходит и специализация, которую до этого гостеприимно опекал Н.П.Комарь. В газете "Харьковский университет" появляется большое интервью с активно и успешно работающим молодым заведующим.

А ровно через год запись в трудовой книжке: "Переведен на должность старшего научного сотрудника хоздоговорной темы 25-77". Без указания оснований. Впрочем, основная причина ясна и так: неконформность (черта, которую Н.П.Комарь называл в числе необходимых для успешной научной работы). К преподаванию на химическом факультете один из его лучших лекторов больше не вернется. Но научная деятельность продолжалась. Интересы И.В. все больше и больше смещаются в область химической динамики и, в этой связи, динамического хаоса. В 1981 году был де юре восстановлен статус И.В. как заведующего Лабораторией.

В 1986 году Беднорцем и Мюллером была открыта высокотемпературная сверхпроводимость. Это стало значительной вехой в деятельности Лаборатории. Огромный опыт, накопленный в области химических аспектов, понимания которых так не хватало на первых порах физикам, позволил сразу же активно включиться в новую тематику. Начались экспериментальные и теоретические работы в этой области. Много конференций; много новых интересных встреч и дискуссий; поездки в Японию и США.

Переходя к более систематическому перечислению научных результатов, следует заметить, что работы И.В. естественно объединяются в три взаимосвязанных цикла: топологические методы в задачах структурной и квантовой химии, высокотемпературная сверхпроводимость, химическая динамика и динамический хаос.

В цикле работ, посвященных топологическим методам, было показано, что стереохимия сложных молекул в первую очередь определяется числом и типом стационарных точек волновой функции молекулы. Были вычислены топологические инварианты граничных поверхностей распределения электронной плотности для основных типов сопряженных молекул. И.В. показал, что многомерной поверхности потенциальной энергии может быть сопоставлен наглядный одномерный объект – топологическое дерево этой поверхности. Такой подход позволил дать классификацию основных топологических типов поверхностей потенциальной энергии химических реакций и связать их топологию с химической кинетикой. Это послужит в дальнейшем основой его работ по химической динамике. Одним из конкретных приложений разработанного подхода явился топологический критерий выбора наиболее перспективных доноров и акцепторов для получения молекулярных соединений с основным металлическим состоянием. Это – непосредственная связь с его многочисленными работами в области сверхпроводимости.

Здесь прежде всего следует отметить расчеты электронного строения квазиодномерных органических проводников и связанное с этим изучение электронного строения нейтральной и ионизированных форм многочисленных донорных и акцепторных молекул. Параллельно под руководством И.В. ведутся активные работы по синтезу комплексов с переносом заряда и всестороннему изучению их свойств. Промежуточный итог этой деятельности был подведен в обзоре "Высокоанизотропные молекулярные твердые тела" (совместно с В.А. Стародубом). Одновременно возникает интерес к сопряженным неорганическим полимерам на основе углерода. В результате в 1991 году была опубликована монография "Polyacetylene and Polyarylenes: Synthesis and Conductive Properties" (совместно с В.М. Скоробогатовым). Глубокое понимание физики твердого тела позволило И.В. на первых же этапах исследования ВТСП активно включиться в экспериментальное исследование этих соединений и формулировку теоретических моделей высокотемпературной сверхпроводимости. Им сразу же была оценена важность существования ио-

нов меди и кислорода в различных зарядовых состояниях (в частности, в виде диамагнитного пероксид-иона) и предложена оригинальная модель эстафетной динамики куперовских пар в цепочках оксид- и пероксид-ионов. Под руководством И.В. были проведены многочисленные работы по синтезу иттриевых керамик с частичной заменой иттрия на скандий и кислорода на фтор, а также керамик, допированных халькогенами и галогенами для изучения зарядовых состояний меди.

Исследование динамики химических реакций и активированных состояний молекул в ходе таких реакций привели И.В. к проблематике динамического хаоса в конечномерных нелинейных гамильтоновых системах — одной из наиболее интересных и сложных областей современной математической физики. Им предложен критерий перехода к хаотическому режиму в консервативных динамических системах, связанный с неустойчивостью движения в ограниченной области фазового пространства. Полученные результаты нашли применение не только при описании барьерных процессов химической динамики, но также в предложенной И.В. диффузионной теории индуцированного деления ядер. Большая часть результатов, полученных в этой области, изложена И.В. в его монографии "Dynamic Chaos and Instability in Barrier Processes of Chemical Dynamics".

Официальный перечень результатов научной деятельности: восемь кандидатов наук; 128 публикаций;... и за этим яркий, многосторонне одаренный, широко образованный, наделенный незаурядным талантом общения человек, жизнь которого с большим трудом укладывается в краткую официальную статью. Гораздо больше осталось в памяти друзей, коллег, тех, кому Игорь Васильевич дал в свое время путевку в жизнь, поддержал, помог. Смерть слишком рано оборвала туго натянутую струну жизни. Многое осталось незавершенным.

А.С.Ковалев, А.И.Коробов, М.А.Оболенский, В.Д.Орлов

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует статьи на русском, украинском и (по согласованию с редколлегией) английском языках. К публикации принимаются:

- обзоры (по согласованию с редколлегией);
- оригинальные статьи, объем до 6-7 журнальных страниц;
- краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц, не более 2 иллюстраций (таблицы + рисунки).

В оформлении текста работы (ссылки на литературу, рубрикация статьи и т.д.) рекомендуется следовать примеру помещенных в двух последних выпусках статей. Редакция принимает текст рукописи в двух экземплярах. В случае положительного решения рецензентов окончательный текст подается в одном экземпляре и в электронном формате (Microsoft Word). Сюда включается резюме на русском (украинском) и английском языках (английский должен быть проверен специалистом). Возможна также публикация оригинальных фотографий.

В электронном варианте статьи не допускается любое форматирование, связанное с размещением текста на странице (вставка кадров, пустых строк, ручная расстановка переносов и т.д.). Рекомендуются шрифты: Times ET, Pragmatica, Times New Roman Cyr, Journal, Arial Cyr.

В журнале принято использование десятичной точки. Уравнения, таблицы и рисунки нумеруются. Все химические символы (в том числе Hal , Ph , $\text{An}^{\cdot}$...), обозначения математических функций ($\lg$, $\sin$, $\exp$...), а также символы греческого алфавита имеют прямое начертание; прочие выделяются курсивом (например, $\pi = c \cdot R \cdot T$). Необходимо внимательное выполнение этих требований на диаграммах и в математических формулах (Equations).

Редакция оставляет за собой право возвращать авторам для доработки тексты статей, содержащие большое число грамматических или стилистических ошибок.

**Збірник наукових праць
№437
Хімія
Вип.3(26)**

Технічний редактор О.А.Жикол
Фото на обкладинці: Л.І.Афанасьєв

Підписано до друку 26.07.99. Формат 60х84 /8. Гарнитура Таймс.
Умовн. друк. арк. 23,75. Наклад 120 прим. Зам. №345. Ціна договірна.

Типографія ТОВ "Знання". 310051, Харків, вул.Артема, 32.