

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТА МЕДИ В ПРОЦЕССЕ
ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

© 1999 Н.И.Захарченко*, В.В.Середенко*

Исследованы каталитические свойства феррита меди в интервале температур 873 – 1273 К. Показана зависимость селективности катализатора от времени работы при температурах 913, 1023, 1073, 1173, 1223 К. Проанализированы причины стабильности катализатора при повышенной температуре процесса.

Каталитическое окисление аммиака до оксида азота (II) является основой промышленного способа получения азотной кислоты [1]. Высокая стоимость, дефицитность и безвозвратные потери в технологическом процессе промышленных катализаторов (сплавов платины, родия, палладия) выдвигают актуальную задачу поиска эффективных неплатиновых катализаторов (НК). Оксид железа (III) является одной из перспективных основ НК и уже сейчас применяется в качестве второй ступени двухступенчатой системы [1,2]. С целью сохранения высокой активности и селективности, повышения термостойкости железозоксидного катализатора применяют различные модифицирующие добавки, чаще всего оксиды металлов [1-4]. Накопление экспериментальных данных по каталитическим свойствам систем различного химического состава, структуры, химической предыстории представляет не только практический, но и теоретический интерес для разработки научно обоснованных методов подбора катализаторов с заданными свойствами [1-9]. Настоящая работа посвящена исследованию феррита меди как катализатора для окисления аммиака. Феррит меди в таком качестве ранее не исследовался [1,2].

Катализатор готовили термическим разложением на воздухе смесей гидратированных нитратов железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) квалификации ч.д.а., взятых в расчетном соотношении по методике, описанной ранее [10]. ИК-спектры поглощения снимали на спектрофотометре UR-20 в области $400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ с использованием таблеток из бромида калия в качестве матриц (давление прессования 392 МПа). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре УРС-50И с использованием $\text{Fe K}\alpha$ излучения. Синтезированный катализатор с основными межплоскостными расстояниями 0.295; 0.253; 0.242; 0.210; 0.1702; 0.1593; 0.1492; 0.1083 нм соответствует ферриту меди (CuFe_2O_4) со структурой частично обращенной шпинели $\text{Fe}_{0.86}^{3+}\text{Cu}_{0.14}^{2+}[\text{Fe}_{1.14}^{3+}\text{Cu}_{0.86}^{2+}]_4$ [12]. Данные химического анализа подтверждают состав синтезированного катализатора.

Селективность катализаторов по NO определялась на установке проточного типа с кварцевым реактором диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м по методике, описанной [11]. Высота слоя гранул катализатора составляла $4 \cdot 10^{-2}$ м, содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси – около 10% объемных, время контактирования 10^{-2} с, линейная скорость газов 0.2-0.8 м/с при нормальных условиях, давление $1.01 \cdot 10^5$ Па.

Результаты исследований влияния температуры процесса на селективность по оксиду азота (II) (в дальнейшем – селективность) представлены на рисунке 1.

Феррит меди по сравнению с оксидом железа (III) характеризуется более низким значением селективности в высокотемпературной области 1023-1203 К и более высоким значением селективности в температурном интервале 873-1003 К, то есть может считаться эффективным среднетемпературным катализатором [1, 2]. Например, при температуре 1053 К селективность феррита меди на 1.95% ниже, чем у гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (92.75 и 94.7% соответственно) [10], но при 913 К селективность феррита меди на 7.9% выше, чем у ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (91.4 и 83.50% соответственно) [13]. Характер зависимости селективности от температуры для феррита меди и оксида железа (III) аналогичен [13]: имеется

* Государственный аэрокосмический университет им.Н.Е.Жуковского, г.Харьков

одна экстремальная (максимум) точка. У феррита меди максимум селективности смещен в область более низких значений температуры по сравнению с гематитом (1023 и 1053 соответственно). Кроме того, феррит меди характеризуется более широким интервалом температур (943-1113 К) с высокими значениями селективности по сравнению с оксидом железа (III), для которого этот интервал довольно узок и составляет 50-60 градусов [13].

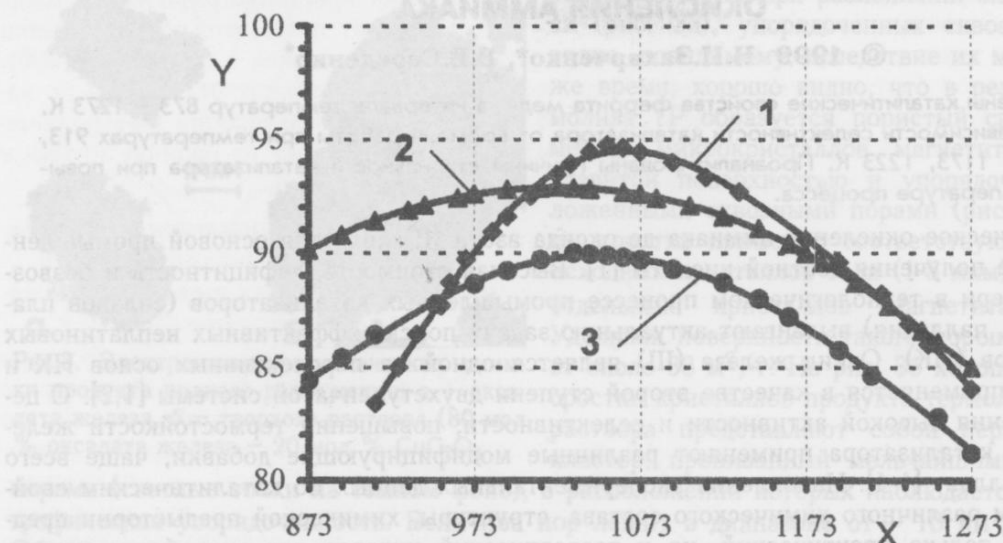


Рис. 1. Зависимость селективности катализаторов от температуры процесса: 1 - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [13], 2 - CuFe_2O_4 , 3 - CuFeO_2 . По оси X — температура, К. По оси Y — селективность по оксиду азота (II), %

Результаты исследования зависимости селективности катализатора от времени работы при температуре процесса 913, 1023, 1073, 1173 и 1223 К представлены на рисунке 2.

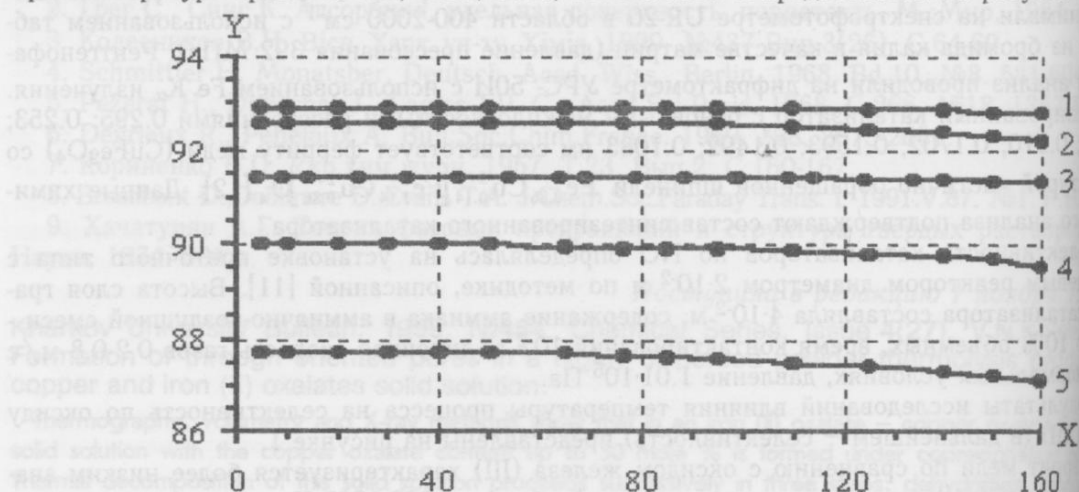


Рис. 2. Зависимость селективности катализатора (CuFe_2O_4) от времени работы: 1 - 1023 К; 2 - 1073 К; 3 - 913 К; 4 - 1173 К; 5 - 1223 К. По оси X — время работы в часах; по оси Y — селективность по оксиду азота (II), %

Селективность феррита меди при температуре 913, 1023 и 1073 К уменьшается со временем работы незначительно (за 160 часов — на 0,05, 0,10 и 0,40%, соответственно), что свидетельствует о высокой стабильности катализатора при данных условиях. Селективность же оксида железа (III) при 1073 К за 160 часов снижается на 3,5% [10]. Увеличение температуры процесса до 1173 К приводит к снижению селективности катализатора.

на 0.5% за тот же период его работы. Преимущество феррита меди по сравнению с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в высокотемпературной области испытаний неоспоримое (уменьшение селективности для гематита составляет 6.7% за 93 часа работы при 1173 К [10]). Переход к более высокой температуре процесса (1223 К) также существенно не влияет на стабильность работы катализатора (снижение селективности за 160 часов составляет 0.6%).

Рентгенограммы поверхностного слоя катализатора после работы при 1173-1223 К содержат как линии феррита меди, так и слабые линии 0.285, 0.251, 0.223, 0.1666, 0.1511, 0.1436, 0.1339, 0.1295, 0.1253, 0.1118 нм, характерные для химического соединения CuFeO_2 [12, 14]. Каталитические свойства синтезированного соединения CuFeO_2 показаны на рисунке 1. Селективность данного феррита меди (I) составляет 90.0% (1073 К); 87.0% (1173 К) и 84.5% (1223 К), то есть несущественно отличается от селективности CuFe_2O_4 при соответствующих условиях. Причем компоненты каталитической системы CuFe_2O_4 - CuFeO_2 находятся в виде смеси двух соединений. Появление в каталитической системе феррита меди (I) при повышенной температуре связано с окислительно-восстановительным механизмом протекания реакции окисления аммиака [1, 15] и хорошо согласуется с данными термодинамических расчетов. Фазовые превращения катализатора с образованием высокоактивного компонента (CuFeO_2) мало влияют на селективность каталитической системы.

Таким образом, феррит меди (II) может считаться стабильным и высокоселективным катализатором для окисления аммиака. Химические и фазовые превращения системы мало влияют на селективность катализатора при повышенной температуре процесса.

Литература

1. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. - М.: Химия, 1983. 232с.
2. Катализаторы в азотной промышленности. / Под ред. В. И. Атрощенко. - Харьков: Вища школа, 1977. 144 с.
3. Захарченко Н.И. Противень И.Н. Вестник Харьковского университета. Химические науки. 1998. №2. С.82-85.
4. Захарченко Н.И. Вестник Харьковского университета. Химические науки. 1998. №2. С.86-92.
5. Захарченко Н.И., Противень И.Н., Савенков А.С. Сб. трудов международной научно-техн. конференции mico CAD 98. "Информационные технологии: наука, техника, технологии, образование, здоровье". Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т, 1998. Ч. 3. С.91-93.
6. Захарченко Н. И. Авт. св-во СССР № 1659095, 1991.
7. Захарченко Н.И., Середенко В.В. Вестник Хар. гос. политехн. университета. 1998. Вып.25. С.94-96.
8. Засорин А.П., Захарченко Н.И., Караваев М.М. Азотная промышленность. 1981. Вып. 2. С.1-4.
9. Захарченко Н.И., Клименко В.А., Засорин А.П. В кн.: Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. М.: Химия. 1985. С.28-37.
10. Засорин А. П., Захарченко Н. И., Караваев М. М. Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология, 1980. Т. 23. № 10. С. 1274-1276.
11. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты. - М.: Госхимиздат, 1958. 133с.
12. Powder diffraction data file, ASTM, Joint Committee in Powder Diffraction Standards. - Philadelphia, 1967. 347 p.
13. Засорин А. П., Захарченко Н. И. Зависимость селективности железоксидного катализатора от температуры. Харьков. 1980. 8 с. Деп. рукопись ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 05.02.80, № 166 - ЧП - Д 80.
14. Михеев В.И.Рентгенографический определитель минералов. - М: Госгеолтехиздат, 1957. 868 с.
15. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. - Киев: Наукова думка, 1977. 359 с.

Поступила в редакцию 30 июля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). N.I.Zakharchenko V.V.Seredenko. The catalytic properties of the cupric ferrite in processes of ammonia oxidation.

The catalytic properties of cupric ferrite during ammonia oxidization process in the temperature range 873-1273 K were researched. Dependence of the catalyst selectivity on duration of exploitation was registered for temperatures 913, 1023, 1073, 1173, 1223 K. Causes of catalyst working stability at high temperatures were investigated.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 543.3.546.815.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ИОДИДОВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

© 1999 О.В.Гайдук*, Р.П.Панталер*, А.Б.Бланк

Изучены реакции взаимодействия иода с индикаторами сульфоптаleineового ряда. Оценены константы диссоциации диiod- и тетраiodфенолсульфоптаleineина. Предложен простой и достаточно селективный метод определения иодидов, основанный на их окислении иодатом калия в кислой среде с последующим взаимодействием выделившегося иода с иодфеноловым красным. Метод использован для определения иодидов в речной воде и в сточных водах химических производств, предел обнаружения 0.1 мг/л.

Техногенное загрязнение природных вод с каждым годом становится все более ощутимым, процессы естественной самоочистки вод нарушены. Содержание иода в воде природных водоемов зачастую в несколько раз превышает ПДК, которая по санитарно-токсикологическим нормам составляет 0.2 мг/л [1]. Как известно, отрицательное влияние на организм человека оказывает как недостаток, так и большой избыток иода. Для решения проблем профилактики и лечения иодзависимых заболеваний необходимо осуществлять постоянный мониторинг иодидов в природных и сточных водах.

Кислотно-основные индикаторы группы сульфоптаleineинов, благодаря резкому переходу окраски при изменении pH раствора и ее высокой интенсивности, широко используются в аналитической практике. Замещение водородных атомов в молекуле индикатора на атомы галогена способствует смещению интервала перехода окраски в сторону более низких значений pH, а максимума светопоглощения – в более длинноволновую область спектра. Это позволяет использовать сульфоптаleineины для определения галогенид-ионов.

Впервые реакция галогенирования фенолового красного была применена для определения бромидов [2,3]. Шер [4], предложив этот реактив для одновременного определения иодидов и бромидов, использовал в качестве окислителя хлорамин Т при pH 5. Однако известно [5], что в этих условиях иодид частично окисляется до иодата, а бромид – до брома, что может стать причиной значительных погрешностей при определении как иода, так и брома.

Впоследствии [6] для иодирования фенолового красного был применен более мягкий окислитель – иодат, который окисляет иодид до иода и не взаимодействует с бромид-ионами. Но при этом образуются два продукта – двухзарядные анионы 3,3'-диiodфенолсульфоптаleineина, или иодфенолового красного (ИФК), и 3,3',5,5' - тетраiodфенолсульфоптаleineина, или иодфенолового синего (ИФС), соотношение между концентрациями которых зависит от содержания иодид-ионов в растворе. Это может исказить результаты анализа, так как и реактив, и оба продукта его иодирования при pH 9.5, использованном в этой работе, имеют близкие максимумы поглощения в области 560-595 нм.

В настоящей работе для определения иодидов предложено использовать не феноловый красный, а его диiodпроизводное, при иодировании которого образуется только один продукт – ИФС, а измерения проводить в том интервале pH, в котором присутствуют формы ИФК и ИФС, полосы поглощения которых существенно различаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы квалификации хч. Стандартный раствор иодид-ионов (1 мг/мл) готовили из перекристаллизованного иодида калия. Раствор разбавляли до меньших концентраций в день использования. Для приготовления растворов сульфоптаleineинов и их галогенидопроизводных навески препаратов растворяли в растворе NaOH (0.1 моль/л) с последующим разбавлением водой. Светопоглощение растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 и фотоэлектроколориметре КФК-1.

* Институт монокристаллов НАНУ, г.Харьков

Изучены реакции иодирования хлорфенолового красного, бромфенолового красного и фенолового красного, спектры поглощения этих индикаторов и продуктов их иодирования (рис.1). Исследования показали, что ИФС, по сравнению с другими тетрагалоидпроизводными фенолового красного, характеризуется большей величиной молярного коэффициента поглощения двухзарядной анионной формы в максимуме светопоглощения, что позволяет определять более низкие содержания иодид-ионов, поэтому предпочтение было отдано ИФК.

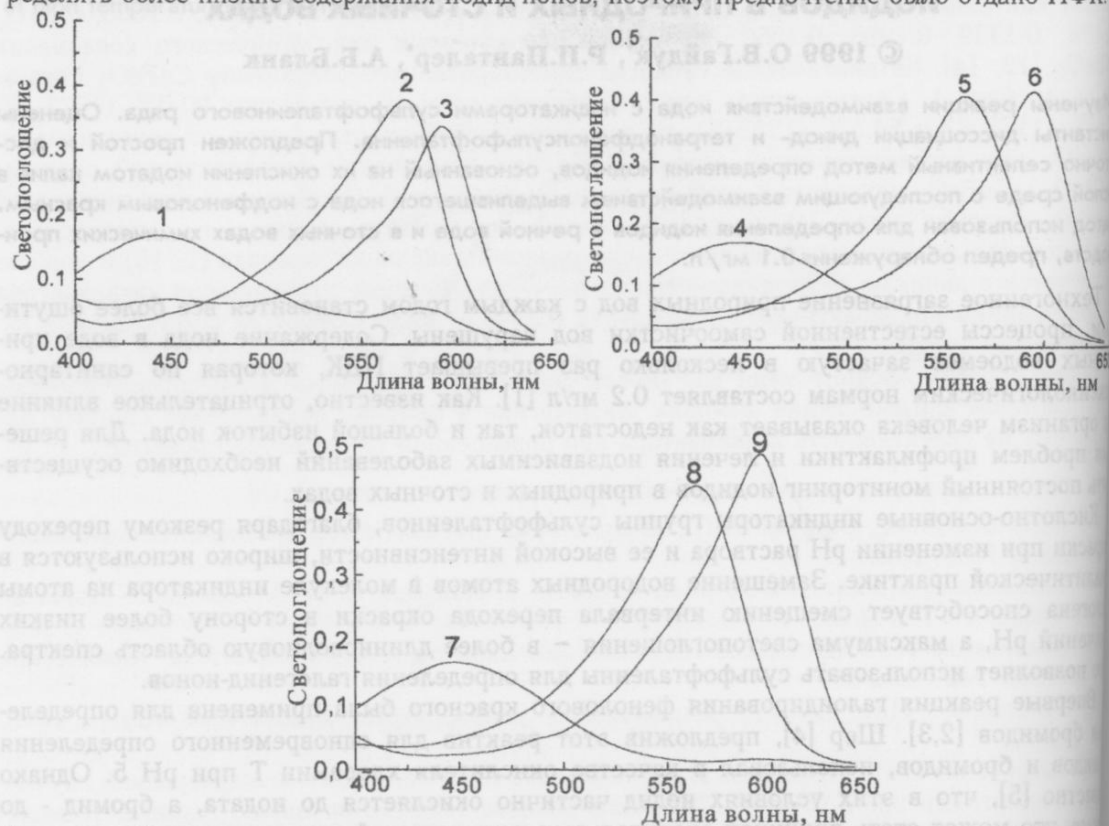


Рис. 1. Спектры поглощения однозарядных и двухзарядных анионов сульфоталена ($7.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л): хлорфенолового красного, pH 4.0 (1) и 9.2 (2); иодхлорфенолового синего, pH 5.5 (3); бромфенолового красного, pH 4.0 (4) и 9.2 (5); иодбромфенолового синего, pH 5.5 (6); иодфенолового красного, pH 4.0 (7) и 9.2 (8); иодфенолового синего, pH 5.5 (9)

Сведения о константах диссоциации ИФК и ИФС недостаточно надежны. Для выбора оптимальных условий определения иодидов нами оценены эти константы спектрофотометрическим методом в интервале pH от 2.8 до 6.0 для иодфенолового синего и от 4.8 до 6.0 для иодфенолового красного. Константы диссоциации рассчитывали при ионных силах, равных 0.1 - 0.2 моль/л, с учетом молярных коэффициентов поглощения, вычисленных для однозарядного и двухзарядного анионов индикаторов. Величины pK для ИФК и ИФС соответственно равны 7.01 ± 0.03 и 4.29 ± 0.01 . Расчет кислотно-основного равновесия иодфенолового синего показал, что при pH выше 5.2 более 90% ИФС находится в растворе в виде двухзарядного аниона ($\lambda_{\max} = 598$ нм), в то время как при pH менее 6.0 ИФК присутствует в виде однозарядного аниона ($\lambda_{\max} = 440$ нм); поэтому для определения иодидов выбрано значение pH, равное 5.4.

Для окисления иодид-ионов до иода использовали иодат калия [6], избыток которого мешает дальнейшему проведению анализа и не требует удаления, в отличие от гипохлорита или хлорамина Т, применявшихся ранее [2-4]. Изучены условия окисления иодидов иодирования иодфенолового красного. Установлено, что при кислотности среды $0.01 - 0.05$ моль/л по HCl и концентрациях ИФК и иодата, соответственно равных $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, иодид быстро и количественно окисляется до иода при комнатной температуре. Для количественного взаимодействия выделившегося иода с ИФК необходимо нагревание на кипящей водяной бане в течение 8-10 мин.

Как показали спектрофотометрические исследования по методу насыщения, иод реагирует с ИФК в молярном отношении 1:1. Светопоглощение растворов иодфенолового синего пропорционально концентрации иодида в интервале 0.1 - 1.0 мг/л.

Предложенный метод достаточно селективен. Хлориды и окислители, часто присутствующие в сточных водах, не мешают определению иодидов. Бромиды окисляются иодатом только в сильноокислой среде [8]. При выбранной нами кислотности 0.015 - 0.02 моль/л определению 10-25 мкг иодидов не мешают до 600 мкг бромидов (табл.1). Сильные восстановители могут взаимодействовать с избытком иодата калия, завышая результаты анализа.

Таблица 1. Результаты определения иодидов с ИФК в присутствии бромидов

Введено Br^- , мкг	Введено I^- , мкг	Найдено I^- , мкг	S_r
—	10	9.6	0.03
	15	14.9	
	20	20.2	
	25	24.7	
200	10	11.0	0.04
	15	15.2	
	20	20.1	
	25	25.1	
300	10	10.6	0.03
	15	15.6	
	20	20.6	
	25	24.9	
400	10	10.7	0.04
	15	16.2	
	20	20.7	
	25	25.0	
500	10	9.9	0.03
	15	15.7	
	20	20.8	
	25	24.5	
600	10	10.6	0.02
	15	16.0	
	20	20.7	
	25	25.2	

На основании проведенных исследований разработан простой, селективный и достаточно чувствительный метод определения не менее 0.1 мг/л иодидов в речной и сточной водах. Правильность методики проверена по способу "введено - найдено" (табл.1) и по методу добавок (табл.2). При содержании иодидов в анализируемой воде на уровне или выше ПДК использовали градуировочный график. Более низкие концентрации иодидов определяли по методу добавок [9]. Относительное стандартное отклонение при определении 5-25 мкг иодид-ионов не превышает 0.06.

Таблица 2. Результаты определения иодидов в природных и сточных водах

Объект анализа	Число опытов	Добавка I^- , мг/л	Найдено I^- за вычетом добавки, мг/л	S_r
вода р. Уды	4	0.67	0.11 ± 0.01	0.04
	4	1.00	0.12 ± 0.01	0.04
вода	6	0.33	0.16 ± 0.01	0.06
р. Харьков	6	0.67	0.16 ± 0.01	0.06
(9.07.99)	6	1.00	0.15 ± 0.01	0.06
вода	4	0.33	0.28 ± 0.02	0.03
р. Харьков	4	0.67	0.26 ± 0.01	0.02
(2.08.99)	4	1.00	0.26 ± 0.01	0.03
сточная вода (1)	3	—	1.47 ± 0.03	0.01
сточная вода (2)	3	—	0.69 ± 0.02	0.03

Методика определения

В колбу вместимостью 25-30 мл вводят 1-15 мл анализируемой воды (в зависимости от содержания иодидов), прибавляют 1 мл 0.5 моль/л раствора хлороводородной кислоты, 1.5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора иодфенолового красного, разбавляют водой до 17-18 мл, добавляют 1.5 мл 0.5 моль/л раствора иодата калия. Растворы нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин, охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерные колбы вместимостью 25 мл, прибавляют 5 мл ацетатного буферного раствора с pH 5.4, разбавляют водой до метки и измеряют светопоглощение растворов при длине волны 600 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см против контрольного раствора, содержащего все используемые реактивы. Содержание иодидов в анализируемой воде находят графически или по уравнению градуировочного графика, параметры которого рассчитывают по способу наименьших квадратов.

Литература

1. Безопасные уровни содержания вредных веществ в окружающей среде. Северодонецк: ВНИИ техники безопасности в химической промышленности, 1990. 300 с.
2. Колориметрические методы определения неметаллов. Под ред. Бусева А.И. М.: Изд-во иностр. лит, 1958. 467 с.
3. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. 360 с.
4. Sher A. Hidrol. Kozlony. 1960. V.40. P.169 - 172.
5. Rao V.R.S. Z. anal. Chem. 1971. Bd. 253. S. 128 - 133.
6. Панталер Р.П., Ивкова Т.И. Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. Вып. 10. С. 1975-1979.
7. Уильямс У.Дж. Определение анионов. Справочник. Пер. с англ. М.: Химия, 1980. 624 с.
8. Полянский Н.Г. Аналитическая химия брома. М.: Наука, 1980. 247 с.
9. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Ленинград: Химия, 1986. С. 97.

Поступила в редакцию 26 октября 1999

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). O.V.Gaiduk, R.P.Pantaler, A.B.Blank. Photometric determination of microgram quantites of iodides in the river and waste waters

Reactions of interaction between iodine and indicators of sulfophthalein series are investigated. Estimated are the dissociation constants of diiodo- and tetraiodophenolsulfophthalein. A simple and highly selective method is proposed for determination of iodides based on their oxidation with potassium iodate and subsequent interaction between iodine and iodophenol red. The method was used for iodide determination in the natural water and waste waters of chemical plants.

УДК 543.8

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЦИНКА КАК ВОЗМОЖНОГО СТАНДАРТА ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© 1999 О.И.Юрченко, Л.А.Юрченко, Н.П.Титова, Л.Ю.Легеза, А.В.Гайдукасова

Выбрана оптимальная методика синтеза, очистки и хранения ацетилацетоната цинка. Определена растворимость соединения в воде, водно-солевых растворах в широком интервале ионных сил ($0.1 \leq I \leq 3.0$), и некоторых органических растворителях при $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Обосновано соответствие образца требованиям, предъявляемым к стандартным образцам состава. Показана возможность применения ацетилацетоната цинка в качестве стандартного образца состава при атомно-абсорбционном анализе молока марки «Т».

При проведении химического анализа для нахождения параметров уравнения (1), связывающего определяемую концентрацию Y с измеренными значениями свойств $X_1; X_2; \dots; X_n$

$$Y = f(X_1; X_2; \dots; X_n) \quad (1)$$

используют образцовые меры химического состава – стандартные образцы (СО) с известными концентрациями определяемых компонентов, состав и физико-химические свойства которых близки к соответствующим характеристикам анализируемого материала. Проводя эти образцы через все стадии анализа, находят значения аналитических сигналов X_i , соответствующие известным концентрациям Y_i , и из полученных данных рассчитывают параметры уравнения. Часто вместо параметров уравнения для расчетов результатов анализа используют градуировочную таблицу или градуировочный график. Нахождение градуировочной характеристики аналитической методики с помощью стандартных образцов – важнейшее условие исключения систематических погрешностей, получения несмещенных оценок искомых концентраций определяемых компонентов. Однако далеко не всегда можно воспользоваться стандартными образцами – их разработка и изготовление представляет сложную научно-техническую задачу.

В нашей работе предпринята попытка поиска и исследования свойств веществ, пригодных для использования в качестве стандартных образцов состава для атомно-абсорбционной спектроскопии пламени. Одним из таких веществ является ацетилацетонат цинка, исследование свойств которого и было целью нашей работы.

Ацетилацетонат цинка получали как описано в литературе [1]: 0.077 моль $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 100 мл дистиллированной воды и к полученному раствору прибавляли 100 мл водного раствора ацетата натрия ($\omega(\text{CH}_3\text{COONa}) = 16\%$). Затем медленно, при перемешивании, добавляли раствор 0.15 моль ацетилацетона в 30 мл этанола. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и трижды перекристаллизовывали из этанола. После перекристаллизации получили вещество в виде белых кристаллов, $t_{\text{пл.}} = 137^\circ\text{C}$. Для идентификации полученного соединения был проведен элементный анализ (табл. 1). Массовую долю цинка находили комплексонометрическим методом.

Таблица 1. Результаты элементного анализа ацетилацетоната цинка

Элемент	Массовая доля, %	
	теоретическая	найденная
C	45.57	45.47 ± 0.10
H	5.35	5.48 ± 0.16
Zn	24.80	24.78 ± 0.02

Строение ацетилацетоната цинка устанавливали по данным ИК-спектров, снятых в таблетках КВг на спектрометре UR-20, в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Отнесение частот колебаний проводили согласно работе [2]. В ИК-спектрах выявлены все структурные элементы хелатного кольца. Содержание примесей в образце определяли криометрическим

методом на установке "Каскад-04", рентгенрадиометрически и хроматографически. Исследования показали, что массовая доля примесей не превышает 0.01%.

Оценена погрешность комплексонометрического определения массовой доли цинка ацетилацетонате цинка в соответствии с ГОСТ 8.207-76 и методическими указаниями М. 6/113-30-19-83. Неисключенная систематическая погрешность (Θ) выявлена и оценена расчетным методом, путем поэтапного выявления ее составляющих: $\Theta = 0.079\%$. Случайная погрешность (ε) определения цинка в ацетилацетонате цинка составляет $\varepsilon = 0.032\%$. Предел суммарной погрешности результата анализа находим как композицию систематической и случайной составляющей, поскольку $\Theta/S(\bar{A}) = 0.079\% / 0.014\% = 5.6$, где $S(\bar{A})$ — оценка среднего квадратичного отклонения результата измерения.

В случае, если $\Theta/S(\bar{A}) < 0.8$, то неисключенными систематическими погрешностями пренебрегают и принимают, что граница погрешности результата $\Delta \approx \varepsilon$. Если $\Theta/S(\bar{A}) > 0.8$, то случайной погрешностью по сравнению с систематической пренебрегают и принимают, что $\Delta = \Theta$. В нашем случае: $0.8 < \Theta/S(\bar{A}) < 8$.

Абсолютное значение погрешности определения массовой доли цинка ацетилацетонате цинка, при доверительной вероятности 0.95, равно 0.089%.

Методами гравиметрии, комплексонометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии изучена растворимость ацетилацетоната цинка в органических растворителях, водных растворах хлоридов и нитратов натрия и калия в широком интервале ионных сил (I) при $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Результаты представлены на рис. 1 и в табл. 2.

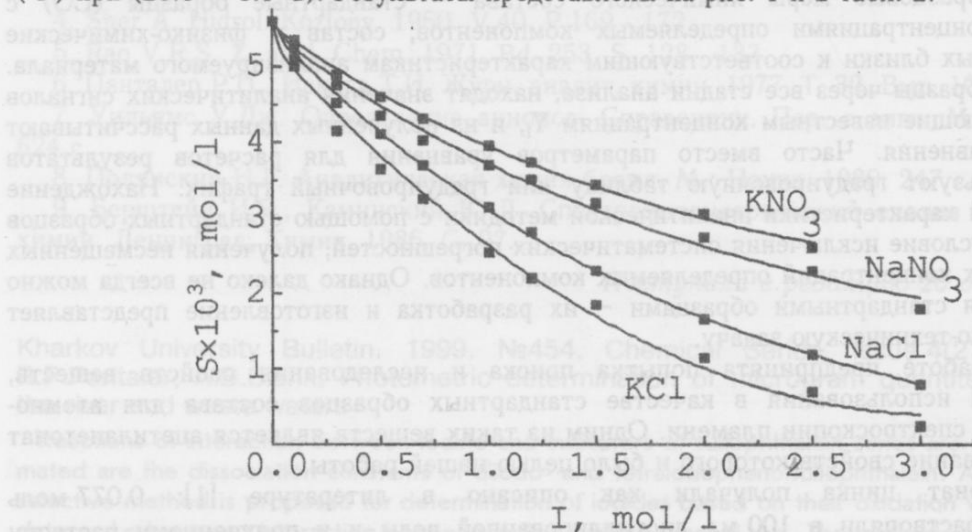


Рис.1. Зависимость растворимости (S , моль/л) ацетилацетоната цинка от ионной силы (I , моль/л) на фонах KNO_3 , NaNO_3 , NaCl , KCl

Таблица 2. Растворимость (S , моль/л) ацетилацетоната цинка в некоторых органических растворителях при $t = (25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $P = 0.95$ и $n = 8$

Растворитель	$S(\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2)$
Этанол	$(3.03 \pm 0.04) \times 10^1$
Изоамиловый спирт	$(3.11 \pm 0.01) \times 10^2$
Метилизобутилкетон	$(5.60 \pm 0.10) \times 10^3$
Хлороформ	$(1.20 \pm 0.14) \times 10^3$
Четыреххлористый углерод	$(4.60 \pm 0.12) \times 10^4$
Гексан	$(3.40 \pm 0.13) \times 10^4$

Растворимость в воде составляет: $S_0 = (5.60 \pm 0.02) \times 10^3$ моль/л.

Постоянство температур плавления, близость полученных результатов массовых долей металла, углерода, водорода к теоретическим, а также постоянство значений

растворимости в воде и органических растворителях подтверждают соответствие синтезированного соединения формульному составу и его однородность.

При применении стандартного образца состава очень важным является вопрос устойчивости во времени растворов низких концентраций. Были приготовлены серии водных растворов с концентрацией цинка 5×10^{-5} и 1×10^{-5} моль/л. Растворы готовили из точных навесок ацетилацетоната цинка с последующим разбавлением и хранили в течение трех месяцев. Концентрацию цинка в растворах проверяли атомно-абсорбционным методом через каждые 10 суток. Установлено, что растворы устойчивы более трех месяцев. С целью подтверждения стабильности ацетилацетоната цинка в твердом состоянии было проведено сопоставление результатов измерения массовой доли основного компонента в пробах, хранящихся в запаянных ампулах и стеклянных банках с пришлифованными пробками (табл. 3).

Таблица 3. Результаты исследования стабильности ацетилацетоната цинка

Время проведения анализа	Полученные значения разностей, d_i , между результатами измерений массовой доли цинка в ацетилацетонате цинка, хранящегося в ампулах и в банках, %				
Февраль 1999	+ 0.004	+ 0.004	- 0.008	- 0.015	$\bar{d}=0.0012\%$
Март 1999	- 0.008	+ 0.004	+ 0.014	- 0.008	
Апрель 1999	+ 0.014	- 0.008	+ 0.004	+ 0.017	

d_i , относящиеся к разным анализа, различаются незначимо и поэтому далее используются как члены одной выборки.

Проверка гипотезы об отсутствии постоянного расхождения проводилась с использованием t -критерия:

$$\bar{S}_d = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left[d_i^2 - \frac{\sum d_i^2}{n} \right]} = 0.010\%, \quad (2)$$

$$t = \frac{(\bar{d} - 0) \cdot \sqrt{n}}{\bar{S}_d} = 0.42, \quad (3)$$

где n — число опытов, $\bar{S}$ — выборочное стандартное отклонение среднего результата. При числе степеней свободы $f = 12 - 1 = 11$ двусторонние критерии для 10%- и 5%-ных уровней значимости равны: $t_{0.10} = 1.80$; $t_{0.05} = 2.20$. Так как найденное значение t намного меньше, чем значение двустороннего критерия для 10%- и 5%-ных уровней значимости, то нет оснований сомневаться в постоянстве массовой доли основного компонента в ацетилацетонате цинка при его хранении в стеклянной таре.

Таким образом, ацетилацетонат цинка имеет ряд преимуществ перед ранее используемыми стандартными образцами на цинк [3-7]. Он имеет большую молярную массу, что позволяет снизить систематическую погрешность на стадии взвешивания; простой, экономически выгодный способ получения и очистки; негигроскопичен, надежно сохраняется в стеклянных банках с пришлифованными пробками; разбавленные водные растворы устойчивы более трех месяцев. Имеет достаточную растворимость в воде и органических растворителях, что позволяет обеспечить градуировку атомно-абсорбционных определений как в водных, так и в неводных растворителях.

Проведенные исследования позволили разработать методику атомно-абсорбционного определения цинка в молоке с использованием ацетилацетоната цинка в качестве стандартного образца состава.

Градуировочные растворы готовили из металлического цинка и ацетилацетоната цинка из точных навесок с последующим растворением в HCl и H₂O. Растворы готовили в мерных колбах вместимостью 100 мл. 1 мл исходного раствора содержал 0.01 мг цинка. Градуировочные графики строили для каждой серии измерений. При этом в мерные колбы вместимостью 100 мл переносили аликвоты исходного раствора — 1.0; 2.5; 5.0; 7.0 мл. Полученные градуировочные растворы содержали 0.10; 0.25; 0.5; 0.7 нг/л цинка. Проводили измерения и строили градуировочный график в координатах C , г/л — h , мм

(h – высота пика на диаграмме, мм). Анализируемый образец для анализа готовят следующим образом. Навеску молока массой (10 ± 0.02) г помещали в кварцевую чашку добавляли 0.2 мл HNO_3 (1:1) и упаривали до влажного остатка. Затем чашку помещали в муфель и пробу постепенно озоляли, повышая температуру до 450°C . По окончании озоления чашку охлаждали до комнатной температуры. Снова добавляли 0.2 мл HNO_3 (1:1) и упаривали досуха. Содержимое чашки растворяли в дистиллированной воде, переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводили до метки водой и тщательно перемешивали. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М при длине волны 213.2 нм. Результаты представлены в табл.4.

Таблица 4. Результаты атомно-абсорбционного определения цинка в молоке марки «Т» использованием различных стандартных образцов ($n = 5$; $P = 0.95$)

Содержание цинка в молоке, мг/кг			
Стандарт ZnA_2		Стандарт Zn (мет.)	
$\bar{x} \pm \frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{x} \pm \frac{t_{P,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	S_r
1.65 ± 0.03	0.05	1.60 ± 0.03	0.05

Варьирование массы навески образца молока от 5 до 15 г показало, что растворение образца в азотной кислоте с последующим озолением не приводит к потерям цинка. Предельно допустимая концентрация цинка в молоке 5.00 мг/кг.

Правильность методики подтверждена методом стандартных добавок.

Результаты сравнительного анализа молока с использованием для построения градуировочных графиков растворов металлического цинка и ацетилацетоната цинка показывают, что применение последнего не вносит значимых систематических погрешностей в получаемые данные. Кроме этого, для приготовления градуировочных растворов из ацетилацетоната цинка не требуется применение концентрированной HNO_3 , как в случае металлического цинка. Длительность приготовления стандартных растворов из металлического цинка составляет 50 мин, а из ацетилацетоната цинка 20 мин.

При определении микроколичеств цинка применение образца сокращает время проведения анализа, ассортимент реактивов и повышает точность экстракционно-атомно-абсорбционных определений.

Литература

1. Chalmers R.A., Umar M. Anal. Chim. Acta. 1968, V. 42. P. 357-364.
2. Грибов Л.А., Золотов Ю.А., Носкова М.П. Журн. структ. хим. 1969. Т. 10. З. С. 448-457.
3. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 332 с.
4. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир. 1971. 335 с.
5. Славин И. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л.: Химия. 1971. 296 с.
6. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектроскопический анализ. М.: Химия, 1982. 224 с.
7. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983.

Поступила в редакцию 16 ноября 1999

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). O. I. Yurchenko, L. A. Yurchenko, N. P. Titova, L. Yu. Legeza, A. V. Gaydukasova. Investigation of zinc acetylacetonate as possible standard for atomic absorption spectrometry.

An optimal method of synthesis, purification and storage of zinc acetylacetonate is selected. The solubility of the compound in water, within a wide range of ionic strength ($0.1 \leq I \leq 3.0$), and in some organic solvents is determined at $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. The compliance of the sample with the requirements for standard reference materials is grounded. The possibility of implementation of zinc acetylacetonate as a reference material for the atomic absorption analysis of the "T" milk is shown.

УДК: 543.544:615.07

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОРОННИХ ПРИМЕСЕЙ В СУБСТАНЦИИ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (АСПИРИН)

© 1999 А.Г. Верушкин*, А.Ю. Куликов*, Е.В. Козлова*

Разработана методика определения посторонних примесей в субстанции ацетилсалициловой кислоты (аспирин) методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показано, что использовавшийся ранее спектрофотометрический метод определения посторонних примесей дает заниженные результаты. ВЭЖХ-методика определения посторонних примесей использована в Лаборатории фармакопейного анализа Фармакопейного комитета Украины для контроля качества субстанции ацетилсалициловой кислоты.

Основными задачами фармацевтического анализа являются определение количественного содержания основного действующего вещества в лекарственной субстанции и количественное определение содержания примесей, которые могут оказывать вредное влияние на человека (например, высокотоксичные соединения). В основном документе всех фармацевтов - фармакопее - собраны методики и даны нормативные данные, позволяющие судить о пригодности того или иного лекарственного вещества (субстанции) к применению для производства готового лекарственного средства. Методики, приведенные в фармакопее, обобщены и многократно апробированы. Однако фармацевтический анализ не стоит на месте, и на смену старым методам приходят новые, более совершенные и точные.

В данной работе предлагается новый метод определения посторонних примесей в субстанции ацетилсалициловой кислоты (аспирина) с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии в ее обращенно-фазовом варианте.

Теоретическая часть

Ацетилсалициловую кислоту (аспирин) впервые применил в терапии Байер (Bayer) в 1799 году. С тех пор аспирин стал наиболее широко используемым жаропонижающим и противовоспалительным средством.

Синтез ацетилсалициловой кислоты проводят путем ацетилирования салициловой кислоты ацетилхлоридом, кетеном или ангидридом уксусной кислоты [1-3]. При этих вариантах синтеза наряду с образованием основного продукта - аспирина - образуется сравнительно большое количество родственных соединений. Речь идет о множестве побочных продуктов, которые могут появляться из продуктов присоединения, а так же из ацетилсалициловой кислоты, уксусной кислоты и, возможно, фенола. Для уменьшения образования примесей в реакциях получения аспирина используют ряд модификаторов (серная кислота, пиридин и др.) [1-3].

Наиболее важными считают ангидрид ацетилсалициловой кислоты (АСА) и ацетилсалицилсалициловую кислоту (АССК) (рис.1), которые несут ответственность за иммунологические действия препарата аспирина у пациентов. Другими побочными продуктами являются ангидрид салициловой кислоты, дисалицилид и смешанный ангидрид салициловой и уксусной кислот [4,5].

Методика контроля примесей [4,6-8] основана на реакции Эмерсона между фенолами и антипирином в щелочной среде с гексацианоферратом калия в качестве окислителя [9]. При этом образуются хинонимы, структура одного из которых представлена на рис. 1.

Из самой ацетилсалициловой кислоты в результате сольволиза (при основном катализе спиртовым раствором тетрабутиламмония гидросульфата) образуется изопропиловый эфир уксусной кислоты и салициловая кислота, которая не вступает в реакцию Эмерсона [5,9]. Тем не менее, АССК и АСА при переэтерификации дают одну молекулу пропилового эфира салициловой кислоты, которая, по Эмерсону, образует красный краситель. Допускаемая интенсивность окраски ограничивается определенной величиной оптической плотности.

* Государственный научный центр лекарственных средств, г. Харьков

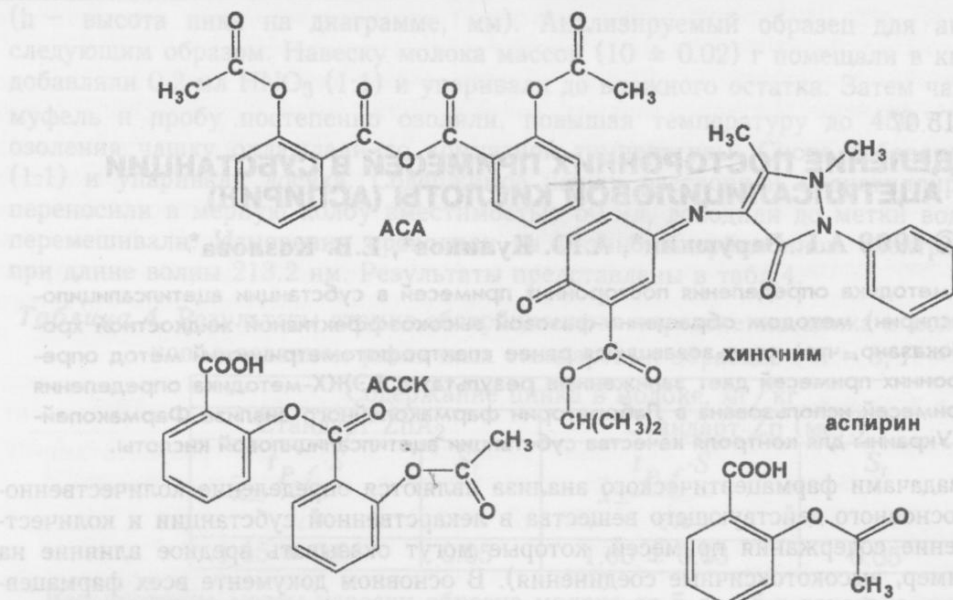


Рис.1. Структурные формулы ангидрида ацетилсалициловой кислоты (АСА), ацетилсалицилсалициловой кислоты (АССК), аспирина и хинонима

Следовательно, присутствие фенола или производных фенола может оказывать влияние на результат анализа, то есть приводить к завышенным результатам. Так же следует отметить, что реакция Эмерсона достаточно сильно зависит от многих параметров, в частности от чистоты используемых реактивов, что тоже может оказывать влияние на конечный результат [10].

Перед нами была поставлена задача разработки метода, альтернативного спектрофотометрическому, который позволял бы надежно разделять и количественно определять все возможные примеси в субстанции аспирина. Таким методом явилась обращенно-фазовая ВЭЖХ.

Экспериментальная часть

Конечная аналитическая операция - ВЭЖХ - проводилась на жидкостном хроматографе Hewlett Packard 1050 с ультрафиолетовым детектором с возможностью детектирования при длине волны 220 нм.

ВЭЖХ-исследования проводились также на жидкостном хроматографе фирмы Waters с диодно-матричным детектором, позволяющим снимать спектр вещества непосредственно в потоке подвижной фазы без дополнительного выделения анализируемого вещества.

Применялась хроматографическая колонка - Supelcosil LC ABZ, размером 150×4.6 мм, заполненная сорбентом с размером частиц 5 мкм (фирма "Supelco", Швейцария); температура термостата колонки - 50 °С, объем вводимых проб - 1-10 мкл.

В качестве подвижной фазы использовался 15 % (V/V) раствор ацетонитрила в растворе серной кислоты с молярной концентрацией 0.005 моль/л.

Правильность хроматографической методики проверяли на модельных смесях, содержащих чистую ацетилсалициловую кислоту и примеси в регламентируемых количествах, а также методом добавок.

Спектрофотометрические исследования проводились на диодно-матричном спектрофотометре Hewlett Packard 8453 с шагом 1 нм.

При проведении анализа использовались реактивы ведущих зарубежных фирм-производителей: Fluka, Aldrich, Merck.

Примеси (АСА и АССК) были синтезированы на кафедре органической химии ХНУ. Их строение было доказано методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии.

Спектрофотометрическое определение посторонних примесей в субстанции ацетилсалициловой кислоты проводилось по известной методике [7,8,11]: в мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 0.15 г испытуемого препарата, прибавляют 10.0 мл раствора тетра-

бутиламмония гидроксида с молярной концентрацией 0.1 моль/л в изопропанол, перемешивают до полного растворения вещества и оставляют на 10 минут. Затем прибавляют 8.0 мл раствора хлористоводородной кислоты с молярной концентрацией 0.1 моль/л, 20.0 мл раствора тетрабората натрия с концентрацией 19 г/л и интенсивно перемешивают. Затем при постоянном перемешивании прибавляют 2.0 мл раствора 4-аминоантипирина с концентрацией 10 г/л и 2.0 мл раствора гексацианоферрата калия с концентрацией 10 г/л. Через 2 минуты доводят объем раствора водой до метки, перемешивают и оставляют стоять в течение 20 минут. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 505 нм в кварцевой кювете с толщиной слоя 20 мм, используя в качестве раствора сравнения воду.

Оптическая плотность полученного раствора не должна превышать 0.25, что соответствует содержанию 0.1 % примесей в пересчете на ацетилсалицилсалициловую кислоту (АССК).

Результаты и их обсуждение

С использованием спектрофотометрической и ВЭЖХ методик были проанализированы более 50 субстанций ацетилсалициловой кислоты различных фирм-производителей, как отечественных, так и зарубежных. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Проведенные нами детальные хроматографические исследования позволили разделить как известные [5,8,11] примеси, сопутствующие препарату (АСА, АССК, ангидрид салициловой кислоты), так и примеси, вносимые салициловой кислотой (фенол, 4-гидроксibenзойная кислота, 4-гидроксиизофталевая кислота).

Как показали исследования [4], ангидрид салициловой кислоты, дисалицилид и смешанный ангидрид салициловой и уксусной кислот в водных и органических (спиртовых) растворах неустойчивы и достаточно быстро разлагаются на салициловую и уксусную кислоты. Фактически их можно контролировать по салициловой кислоте, на которую они разлагаются.

Были также проведены исследования по обнаружению примесей, вносимых салициловой кислотой - фенол, 4-гидроксibenзойная кислота и 4-гидроксиизофталевая кислота (рис.2).

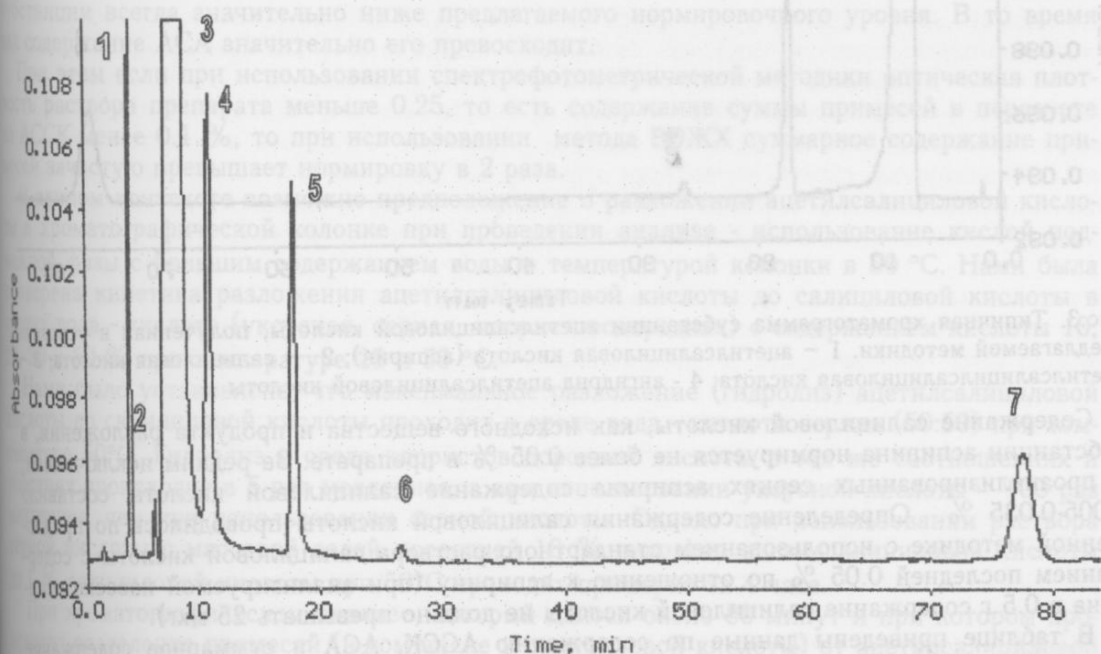


Рис.2. Хроматограмма модельной смеси ацетилсалициловой кислоты и примесей: 1 - 4-гидроксibenзойная кислота (0.25 мкг); 2 - фенол (0.125 мкг); 3 - ацетилсалициловая кислота (250 мкг); 4 - 4-гидроксиизофталевая кислота (0.25 мкг); 5 - салициловая кислота (0.25 мкг); 6 - ацетилсалицилсалициловая кислота (0.125 мкг); 7 - ангидрид ацетилсалициловой кислоты (1.25 мкг).

При допустимой регламентации вышеуказанных примесей в субстанции салициловой кислоты – 0.02 % фенола, 0.1 % 4-гидроксibenзойной кислоты и 0.05 % гидроксиизофталевой кислоты - их содержание в субстанции аспирина после стадии очистки должно быть примерно в 5 - 10 раз меньше. В таких количествах определить, например, фенол, методом ВЭЖХ достаточно трудно (низкая чувствительность спектрофотометрического детектора), так как при указанной концентрации фенола соотношение сигнал-шум при хроматографировании будет примерно 1.5 - 2, что затрудняет получение достоверных результатов. Как показали дополнительные исследования, проведенные методом газожидкостной хроматографии с использованием метода парового анализа и капиллярной колонки, ни в одной из более чем 50 субстанций аспирина различных фирм-производителей фенол обнаружен не был.

Количество 4-гидроксibenзойной и 4-гидроксиизофталевой кислот в проанализированных субстанциях аспирина составило 0.001-0.005 %. Это примерно в 50 раз меньше, чем допускается в салициловой кислоте. Поэтому считаем нецелесообразно определять и нормировать вышеуказанные примеси в ацетилсалициловой кислоте.

Исходя из вышеизложенного, в субстанции аспирина возможно наличие в значительных количествах только трех примесей: салициловой кислоты, ангидрида ацетилсалициловой кислоты и ацетилсалицилсалициловой кислоты (рис. 3).

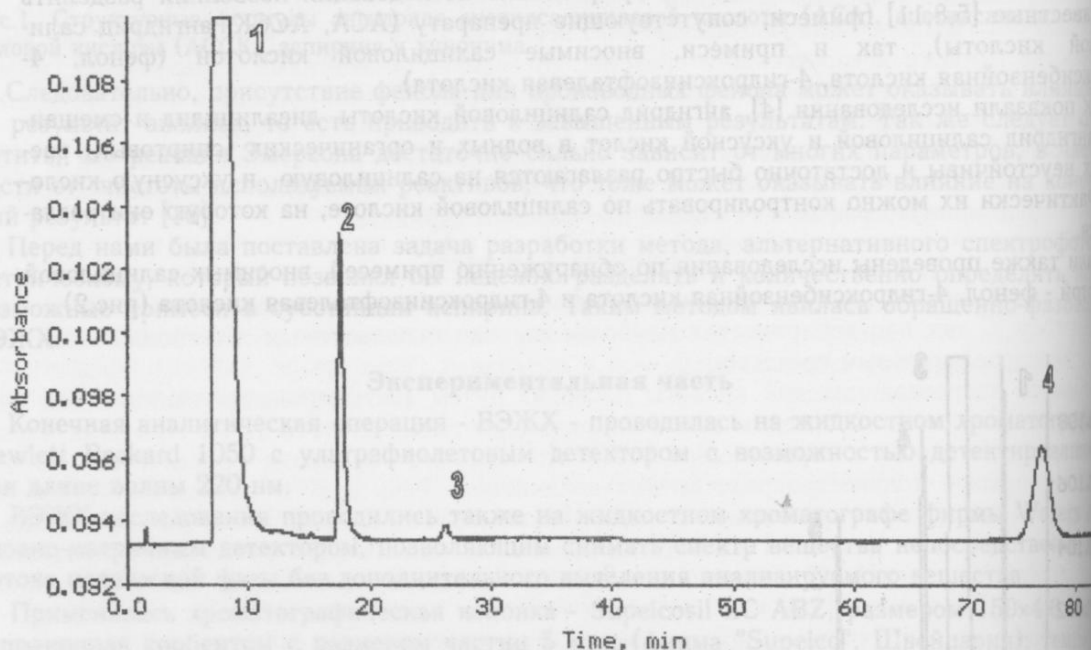


Рис.3. Типичная хроматограмма субстанции ацетилсалициловой кислоты, полученная в условиях предлагаемой методики. 1 – ацетилсалициловая кислота (аспирин); 2 – салициловая кислота; 3 – ацетилсалицилсалициловая кислота; 4 – ангидрид ацетилсалициловой кислоты

Содержание салициловой кислоты, как исходного вещества и продукта разложения, субстанции аспирина нормируется не более 0.05 % в препарате. За редким исключением в проанализированных сериях аспирина содержание салициловой кислоты составило 0.005-0.035 %. Определение содержания салициловой кислоты проводилось по предложенной методике с использованием стандартного раствора салициловой кислоты с содержанием последней 0.05 % по отношению к аспирину (при анализируемой навеске аспирина в 0.5 г содержание салициловой кислоты не должно превышать 25 мкг).

В таблице приведены данные по содержанию АССК, АСА и суммарное содержание примесей, определенных методом спектрофотометрии по реакции Эмерсона и предлагаемым методом ВЭЖХ. Относительное среднеквадратичное отклонение результата единичного измерения для спектрофотометрического метода составляет 3.35 %; для метода ВЭЖХ – 1.12 %.

Таблица. Таблица сравнения по определению посторонних примесей методом ВЭЖХ и УФ-спектрофотометрии

№ серии	Метод спектрофотометрии		Метод ВЭЖХ		
	Оптическая плотность полученного раствора при длине волны 505 нм.	% примесей в пересчете на АССК	АССК	АСА	Σ примесей в пересчете на АССК (без салициловой кислоты)
6913064	0.2304	0.092	0.023	0.281	0.322
6913063	0.2285	0.091	0.024	0.646	0.695
697258	0.4229	0.169	0.039	0.241	0.307
697262	0.3743	0.150	0.037	0.190	0.246
697268	0.4178	0.167	0.042	0.260	0.336
697269	0.4039	0.162	0.028	0.212	0.239
697270	0.4662	0.186	0.032	0.279	0.344
697271	0.4228	0.169	0.022	0.264	0.306
697272	0.3810	0.152	0.033	0.203	0.269
697273	0.4507	0.180	0.032	0.252	0.299
697274	0.5125	0.205	0.023	0.357	0.400
697275	0.5698	0.228	0.041	0.626	0.679
697276	0.8702	0.348	0.030	0.610	1.017
697278	0.3647	0.146	0.030	0.190	0.235
697279	0.5461	0.218	0.024	0.266	0.302
697280	0.4899	0.196	0.048	0.280	0.343
95314	0.2860	0.114	0.066	0.061	0.169
95315	0.3097	0.124	0.094	0.106	0.200
95725	0.3338	0.134	0.048	0.151	0.251

Как видно из таблицы, между спектрофотометрическим методом и методом ВЭЖХ при определении примесей нет корреляции. Содержание непосредственно примеси АССК в субстанции всегда значительно ниже предлагаемого нормировочного уровня. В то время как содержание АСА значительно его превосходит.

При этом если при использовании спектрофотометрической методики оптическая плотность раствора препарата меньше 0.25, то есть содержание суммы примесей в пересчете на АССК менее 0.1 %, то при использовании метода ВЭЖХ суммарное содержание примесей зачастую превышает нормировку в 2 раза.

В данном контексте возможно предположение о разложении ацетилсалициловой кислоты в хроматографической колонке при проведении анализа - использование кислой подвижной фазы с большим содержанием воды и температурой колонки в 50 °С. Нами была проверена кинетика разложения ацетилсалициловой кислоты до салициловой кислоты в средах вода - кислота (уксусная, серная, хлористоводородная) с содержанием кислоты 10, 20, 30 и 50 % при температуре 25 и 50 °С.

Нами было установлено, что максимальное разложение (гидролиз) ацетилсалициловой кислоты до салициловой кислоты проходит в среде вода - кислота серная (50:50) при температуре 50°С. Гидролиз в среде хлористоводородной кислоты в тех же соотношениях и условиях происходит в 5 раз медленнее, а при использовании уксусной кислоты - 100 раз медленнее, чем при использовании серной кислоты. Однако при использовании раствора серной кислоты с массовой долей последней 10 % гидролиз ацетилсалициловой кислоты до 1 % салициловой кислоты при 50°С проходит примерно за 4 часа.

При хроматографическом анализе, который длится около 80 минут и при котором происходит разделение примесей (в том числе и салициловой кислоты) от ацетилсалициловой кислоты, гидролиз последней составляет около 0.001 %. Следовательно, предположение о возможном разложении ацетилсалициловой кислоты некорректно, и предлагаемая нами ВЭЖХ-методика дает объективные результаты.

Исходя из вышеизложенного данная методика может полностью заменить устаревшую спектрофотометрическую методику в нормативных документах по контролю качества сырьевой станции ацетилсалициловой кислоты.

Литература

1. Nightingale D.A., Патент США № 1604472. Chemical Abstract. 1927, № 21, P.157.
2. J. Camlet. Патент США №. 2731492. Chemical Abstract. 1956. № 50. 12113d.
3. F. Hoffman. Патент США № 644077; 1900.
4. Deutsches Arzneibuch 10. Ausgabe (DAB 10). Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart Govi-Verlag GmbH Frankfurt. 1992. Band 1-4.
5. Acetylsalicylsäure. Kommentar zum DAB 10, 1993.
6. USP 23/NF 18. The United States Pharmacopeia and National Formulary. Official from 1.01.95 - The United States Pharmacopeia Convention, Inc., 1994. - 2391 p.
7. British Pharmacopeia 1992. Effective date: 1.12.93. - HMSO -1993. V. 1,2.
8. European Pharmacopeia 1997. Third edition/ Council of Europe. Strassbourg. 1799.
9. Emerson E. J. Organic Chemistry. 1943. N 8. P.417-422.
10. Svobodova D., Gasparic J. Mikrochim. Acta 1971, P.384.
11. Acetylsalicylic acid PA/PH/Exp. 10A/T (97) 104. In European Pharmacopoeia Commission. PA/PH/Exp. 3/T (98) 119, COM.

Поступила в редакцию 22 октября 1999

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). A.G.Verushkin A.U.Kulikov, E.V.Kozlova. The determination of foreign impurities in acetylsalicylic acid.

The method of the determination of foreign impurities in the acetylsalicylic acid (aspirin) by using reversed-phase high-performance liquid chromatography was developed. It was shown that the earlier used spectrophotometric method of the determination of foreign impurities had given underestimated results. HPLC-method of the determination of the foreign impurities was used in the Pharmacopoeial Analysis Laboratory of the Pharmacopoeial Committee of Ukraine for the acetylsalicylic acid quality control.

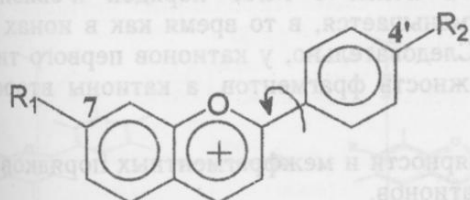
УДК 535.34+535.372+539.192

НУКЛЕОФИЛЬНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ КАК ПРИЧИНА ОБРАЗОВАНИЯ ТИСТ-КОНФОРМАЦИИ ФЕНИЛБЕНЗОПИРИЛИЕВЫХ КАТИОНОВ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

© 1999 А.Д. Рошаль

Проведен теоретический анализ влияния нуклеофильной сольватации на межфрагментный перенос заряда и геометрию сольватных комплексов катионов фенилбензопирилия (ФБП) в возбужденном состоянии. Показано, что влияние нуклеофильной сольватации на структуру сольватных комплексов зависит от расположения донорных заместителей в катионах ФБП. У катионов ФБП, имеющих значительный межфрагментный перенос заряда в возбужденном состоянии, нуклеофильная сольватация приводит к уменьшению порядка межфрагментной связи и образованию ТИСТ-конформации.

2-Фенилбензопирилиевые соли (ФБП) (рис. 1) находят широкое применение в различных отраслях — их используют в качестве красителей в лазерной технике [1] и пищевой промышленности [2].



	R ₁	R ₂
I	H	H
II	OCH ₃	H
III	H	OCH ₃
IV	N(CH ₃) ₂	H
V	H	N(CH ₃) ₂

Рис. 1. Расположение заместителей в катионах 2-фенилбензопирилия

Флуоресцентные свойства ФБП зависят от природы растворителя — так, замена диметилформата ацетонитрилом у некоторых соединений приводит к гипсохромному сдвигу полосы испускания и существенному ослаблению интенсивности свечения [3].

Тушение флуоресценции в ацетонитриле у ФБП со свободно вращающимся боковым фенильным кольцом и отсутствие подобного эффекта у ФБП с заторможенным фенилом привело к заключению, что причиной уменьшения квантового выхода флуоресценции является внутримолекулярный перенос заряда «с выкручиванием» (twisted intramolecular charge transfer — ТИСТ), наблюдающийся между фенильным и бензопирилиевым фрагментами [3].

Представления о ТИСТ у производных 2-фенилбензопирилия были развиты позднее в других работах тех же авторов [4,5], а в случае диэтиламинопроизводных ФБП было рассмотрено сочетание ТИСТ состояния "фенил-бензопирилий" с "классическим" ТИСТ состоянием, образующимся при повороте диэтиламиногруппы в 4' или 7 положениях [5].

Согласно общепринятому мнению, ТИСТ-состояние возникает при возбуждении молекулы в результате существенного переноса электронной плотности между ее фрагментами. Следствием этого является прекращение π -сопряжения между данными фрагментами и нарушение планарности молекулы в S_1 -состоянии. Для изученных ранее объектов — как нейтральных молекул (производных пара-аминобензонитрила [6]), так и катионов (солей трифенилпирилия [7,8]), образование ТИСТ, по мнению авторов, наблюдается лишь в полярных растворителях, так как в этом случае окружение возбужденной молекулы способствует стабилизации более полярного состояния с перенесенным зарядом. Проведенное нами изучение спектральных свойств некоторых ФБП солей (рис. 1) в 16 различных растворителях [9] заставило нас усомниться в зависимости флуоресцентных свойств данного класса соединений от полярности растворителя.

Высокие величины квантового выхода люминесценции (ϕ) ФБП солей наблюдались не только в неполярных растворителях (дихлорметане, хлорпропене и дибромбензоле), но и

в полярных — эфирах бензойной кислоты и в бензонитриле. И наоборот, значительное понижение ϕ было обнаружено не только в полярных ацетоне и ацетонитриле, но и в неполярных диоксане или тетрагидрофуране. Ни для одного из исследованных веществ наблюдалось какой-либо зависимости $\tilde{\nu}_{abs}$, $\tilde{\nu}_{fl}$, $\Delta\tilde{\nu}_{St}$ (Стоксова сдвига) и ϕ от величины диэлектрической проницаемости растворителя, функции полярности $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ или константы Липперта [10].

Однако нами была обнаружена зависимость ϕ от эмпирической величины нуклеофильности — B , характеризующей электронодонорную способность молекул растворителя [11]. Вышеизложенные факты привели нас к предположению, что флуоресцентные свойства 2-фенилбензопирилиевых солей определяются нуклеофильной сольватацией — взаимодействием электронодонорных молекул растворителя с положительно заряженным катионом бензопирилия.

Поскольку образование ТСТ-состояния связано с межфрагментным переносом заряда (МПЗ), мы попытались объяснить влияние нуклеофильной сольватации ФБП на процесс перераспределения электронной плотности молекул в S_1 -состоянии.

Предпринятые нами ранее попытки теоретического прогнозирования МПЗ у несольватированных ФБП при возбуждении позволили сделать вывод, что значительный перенос заряда (> 0.3) фенил $\rightarrow$ бензопирилий наблюдается только при наличии у катионов электронодонорных заместителей в орто/пара положениях бокового фенильного цикла (также у незамещенного ФБП-катиона) [12]. Расчеты порядков связей ФБП солей в S_1 -состояниях (таблица 1) показали, что в ионах с МПЗ порядок π -связи фенил-бензопирилий при возбуждении несколько уменьшается, в то время как в ионах без МПЗ, наоборот, увеличивается. Следовательно, у катионов первого типа в возбужденном состоянии возрастает относительная подвижность фрагментов, а катионы второго типа становятся более жесткими.

Таблица 1. Перенос заряда, изменение полярности и межфрагментных порядков связей ФБП катионов.

R_1	R_2			Δq	$\Delta\Delta q$	$\Delta\mu$	$\Delta\Delta\mu$	$P_{Py-Ph}^{S_0}$	$P_{Py-Ph}^{S_1}$	ΔP_{Py-Ph}
H	H	I	solv	0.257	0.139	1.272	3.184	1.107	1.177	+0.07
				0.396		4.456		1.086	1.107	+0.02
OMe	—	II	solv	0.116	0.088	0.599	2.972	1.094	1.272	+0.18
				0.204		3.571		1.072	1.279	+0.21
—	OMe	III	solv	0.354	0.737	1.720	3.764	1.165	1.070	-0.09
				0.928		5.484		1.123	0.995	-0.13
NMe ₂	—	IV	solv	0.199	-0.053	0.349	1.950	1.060	1.264	+0.20
				0.146		2.299		1.047	1.268	+0.22
—	NMe ₂	V	solv	0.148	0.520	7.737	3.699	1.244	1.088	-0.16
				0.668		11.436		1.157	0.984	-0.17

Δq — межфрагментный перенос заряда (в единицах заряда электрона); $\Delta\Delta q$ — изменение межфрагментного переноса заряда при сольватации; $\Delta\mu$ — изменение дипольного момента ФБП при возбуждении; $\Delta\Delta\mu$ — различия в величинах $\Delta\mu$ для сольватированных и несольватированных катионов; $P_{Py-Ph}^{S_0}$, $P_{Py-Ph}^{S_1}$ — порядки связи фенил-бензопирилий в S_0 и S_1 -состояниях; ΔP_{Py-Ph} — изменение порядка связи фенил-бензопирилий при возбуждении, ϕ_{exp} — экспериментальные значения квантовых выходов в дихлорметане и в ацетонитриле (строки "solv").

Поскольку основное влияние на спектрально-флуоресцентные свойства ФБП, по нашему мнению, оказывает нуклеофильная сольватация, представляло интерес оценить влияние специфических сольватационных взаимодействий в процессе МПЗ и в изменении геометрии ФБП.

Для определения структуры сольватов, образуемых ионом 2-фенилбензопирилия молекулами нуклеофильного растворителя в основном и возбужденном состоянии, нами применен метод супермолекулы [13,14]. В качестве стартовой модели для оптимизации геометрии мы использовали супермолекулу, состоящую из катиона ФБП и восьми молекул

нуклеофильного растворителя (расстояние между центром тяжести положительного заряда катиона и нуклеофильными атомами молекул растворителя составляло 4.5 Å). В результате расчета (метод AM1/МОРАС50) был получен сольватный комплекс, в котором две молекулы нуклеофильного растворителя приблизились к катиону ФБП на расстояние 3.0–3.2 Å, остальные отделились на расстояние 5–6 Å [15].

В дальнейшем нами была использована упрощенная модель сольвата: ФБП + две молекулы растворителя, представленная на рисунке 2 (структура А). Данная модель позволила достаточно хорошо описать спектральные свойства растворов ФБП солей. Так, максимумы полос в спектрах поглощения, рассчитанные для моделей сольватных комплексов ФБП с молекулами растворителей различной нуклеофильности, линейно коррелируют с экспериментальными спектральными характеристиками солей ФБП в соответствующих средах ($n = 10$, $r = 0,988$).

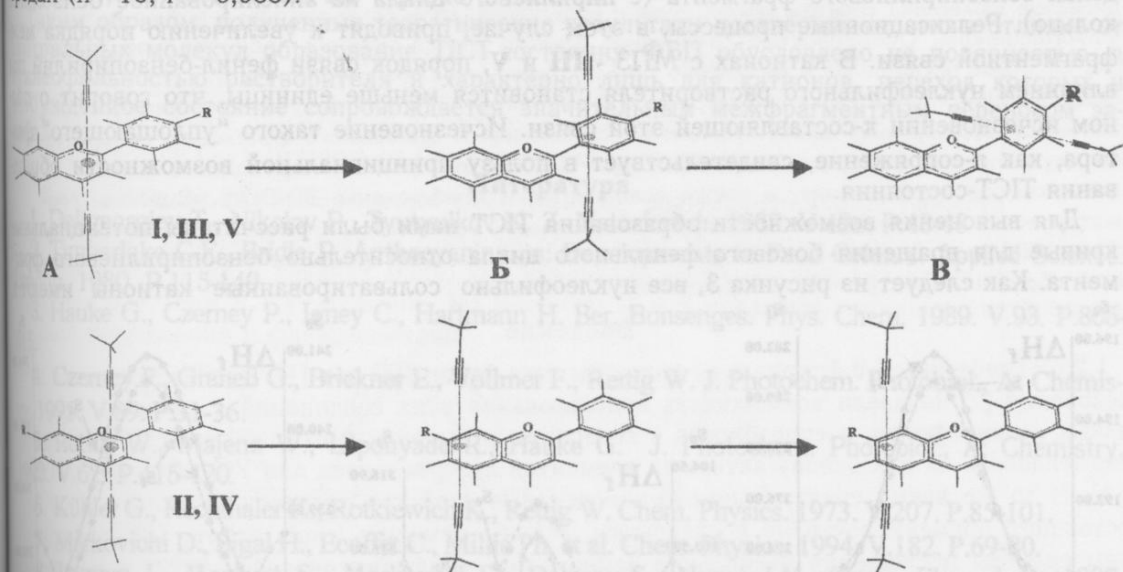


Рис. 2. Изменение геометрии катионов фенолбензопирилия в процессе релаксации. А – структуры сольватных комплексов 4' и 7 замещенных ФБП в основном и в нерелаксированном (Франк-Кондоновском) возбужденном состоянии, Б – сольватный комплекс в релаксированном возбужденном состоянии, В – изменение геометрии ФБП катиона в релаксированном S_1 -состоянии под действием дополнительного переноса заряда. Поскольку процессы миграции молекул растворителя и дополнительного перераспределения электронной плотности протекают параллельно, структура Б является гипотетической и приведена, чтобы продемонстрировать новое положение молекул растворителя относительно ФБП иона после релаксации

Оценку строения сольватов ФБП в S_1 -состоянии проводили путем оптимизации геометрии модельного сольватного комплекса: катион + две молекулы ацетонитрила (величина нуклеофильности данного растворителя $V = 160 \text{ см}^{-1}$ [11]).

Анализируя структуры сольватных комплексов в S_0 и S_1 состояниях, а также изменения величин порядков связей и полярностей катионов при сольватации, мы сделали вывод о наличии у ФБП катионов в возбужденном состоянии двух взаимосвязанных составляющих релаксационных процессов.

С одной стороны, процесс релаксации является следствием перераспределения электронной плотности, происходящего в ФБП при возбуждении. Очевидно, что перенос заряда в катионах приводит к миграции молекул нуклеофильного растворителя вслед за центром тяжести положительного заряда. Этот эффект хорошо заметен при сравнении структуры сольватов 7-R- и 4'-R- ФБП в S_0 и S_1 состояниях (рисунок 2, структура Б): поскольку существует два типа катионов ФБП – со значительным и со слабым МПЗ, то соответственно образуется и два различных типа сольватных комплексов, имеющих разную геометрию в возбужденном состоянии.

С другой стороны, новое расположение молекул, установившееся в результате релаксации, приводит к дополнительной стабилизации возбужденного состояния за счет элек-

тростатической фиксации нового центра тяжести положительного заряда. Более то нуклеофильные молекулы растворителя способствуют увеличению концентрации положительного заряда, вызывая дополнительное перемещение электронной плотности в катионах ФБП в возбужденном релаксированном состоянии. Сравнение данных, полученных для сольватированных и несольватированных катионов (табл. 1), показывает, что в случае 4'-R-производных **III** и **V** релаксационные процессы приводят к увеличению МПЗ следовательно, к большей поляризации катионов при возбуждении.

Одним из следствий дополнительного переноса заряда, происходящего в S_1 -состоянии под влиянием нуклеофильной сольватации, является изменение порядка связи фенилбензопирилий. В катионах **II** и **IV**, где МПЗ невелик, миграция центра тяжести положительного заряда и, соответственно, перемещение молекул растворителя происходит в пределах бензопирилиевого фрагмента (с пирилиевого цикла на аннелированное бензольное кольцо). Релаксационные процессы, в этом случае, приводят к увеличению порядка ме фрагментной связи. В катионах с МПЗ - **III** и **V**, порядок связи фенилбензопирилий под влиянием нуклеофильного растворителя становится меньше единицы, что говорит о полном исчезновении π -составляющей этой связи. Исчезновение такого "уплощающего" фактора, как π -сопряжение, свидетельствует в пользу принципиальной возможности образования ТИСТ-состояния.

Для выяснения возможности образования ТИСТ нами были рассчитаны потенциальные кривые для вращения бокового фенильного цикла относительно бензопирилиевого фрагмента. Как следует из рисунка 3, все нуклеофильно сольватированные катионы имеют

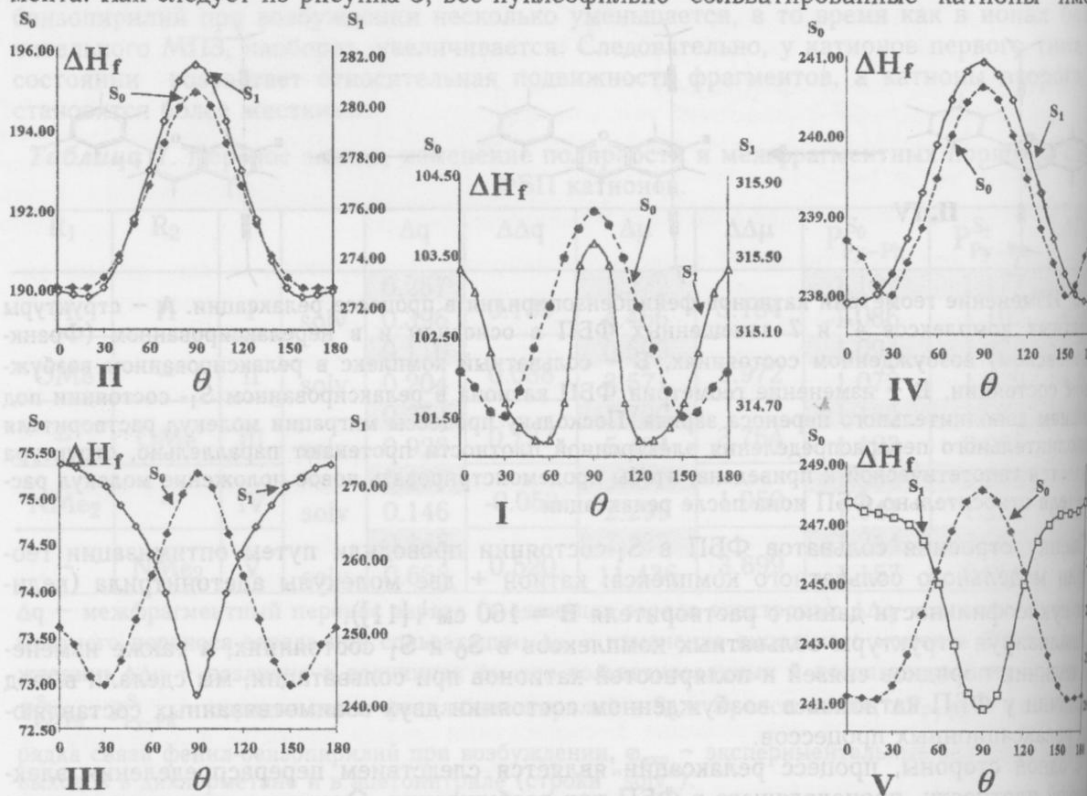


Рис. 3. Барьеры вращения сольватированных катионов фенилбензопирилия в основном --●-- возбужденном —○— состояниях. ΔH_f — энтальпия образования ФБП, θ — торсионный угол между фенильным и бензопирилевым фрагментами. Номера диаграмм **I** — **V** соответствуют номерам соединений, представленных на рисунке 1

основном состоянии почти плоское строение: торсионный угол между бензопирилевым фенильным фрагментами не превышает 30°. Производные ФБП с небольшим МПЗ (**IV**) в S_1 -состоянии сохраняют свою геометрию и становятся более плоскими, чем со

ветствующие несольватированные катионы. Катионы, для которых характерен интенсивный МПЗ (III, V), в релаксированном S_1 -состоянии имеют минимум потенциальной энергии при 90° . Следовательно, при возбуждении они разуплощаются и приобретают геометрию, характерную для ТИСТ конформации (рисунок 2, структура В).

Поскольку в неплоском состоянии у ионов ФБП резко возрастает скорость безызлучательной дезактивации за счет увеличения спин-орбитального взаимодействия, форма ТИСТ с перенесенным зарядом флуоресцировать не должна. В результате, общий квантовый выход катионов ФБП с донорными заместителями в положении 4' в нуклеофильных растворителях должен понижаться.

Сравнение квантовых выходов флуоресценции ФБП в нуклеофильном дихлорметане и нуклеофильном ацетонитриле подтверждает полученные теоретические результаты: у соединения II при увеличении нуклеофильности среды квантовый выход флуоресценции возрастает, а у соединения III — резко снижается.

Таким образом, полученные теоретические результаты подтверждают, что в отличие от нейтральных молекул образование ТИСТ-состояния ФБП обусловлено не полярностью, а нуклеофильностью растворителя и характерно лишь для катионов, переход которых в возбужденное состояние сопровождается значительным межфрагментным переносом заряда.

Литература

1. Deligeorgiev T., Nikolov P., Tyutyulkov N. Z. Naturforsch. 1987. V.42a. P.43-48
2. Timberlake C.F., Bridle P. Anthocyanins. in: Developments in Food Colours. Applied Science. London. 1980. P.115-149.
3. Hauke G., Czerney P., Igney C., Hartmann H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. V.93. P.805-815.
4. Czerney P., Graneß G., Brickner E., Vollmer F., Rettig W. J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry. 1995. V.89. P.31-36.
5. Rettig W., Majenz W., Lapouyade R., Hauke G. J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry. 1992. V.62. P.415-420.
6. Kühler G., Rechthaler K., Rotkiewich K., Rettig W. Chem. Physics. 1973. V.207. P.85-101.
7. Markovichi D., Sigal H., Ecoffet C., Millié Ph. et al. Chem. Physics. 1994. V.182. P.69-80.
8. Lampre I., Marguet S., Markovitsi D., Delysse S., Nunzi J.M. Chem. Phys. Lett. 1997. V.272. P.496-500.
9. Рошаль А.Д., Минаев Д.Ю., Коваль В.Л., Новиков А.И. Оптика и спектроскопия. 1998. Т.85. №5. С.772-777.
10. Lippert E. Z. phys. Chem. 1956. Bd.6. S.125-131.
11. Koppel I.A., Payu A.I. Reactivity of organic compounds. 1974. V.11. P.121-143. Коппель И.А., Паю А.И. Параметры общей основности растворителей Реакц. способн. органич. соединений. 1974. Т.11. №1. С.121-138.
12. Roshal A.D., Grigorovich A.V., Minayev D.Yu., Egorova S.I. Functional Materials. 1997. №4. P.584-592.
13. Шейхет И.И., Симкин Б.И. Журн. структ. химии. 1988. Т.29. С.84-90.
14. Симкин Б.И., Шейхет И.И. Квантово-химическая и статистическая теория растворов: методы расчета и их применения. М.: Химия, 1989. С.79-83.
15. Рошаль А.Д. Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье: Сборник научных трудов ХГПУ, 1998. вып. 6. С.364-366.

Поступила в редакцию 28 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). A.D. Roshal. The nucleophilic solvation as the reason of the formation of a benzopyrylium cation TICT-conformation in the excited state

The theoretical analysis of the nucleophilic solvation influence on the interfragmental charge transfer and on the geometry of phenylbenzopyrylium (PBP) solvate complexes in the excited state was done. It was found that the influence of the nucleophilic solvation on the structure of solvate complexes is determined by the position of donor substituents in the PBP cations. In the case of cations having a significant interfragmental charge transfer in the excited state, the nucleophilic solvation leads to the decrease in an interfragmental bond order and to the TICT state formation.

УДК 547.792.7 : 535.343.32 + 535.372

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 1,2,5-ТРИФЕНИЛ- И 1-Н-БУТИЛ-2,5-ДИФЕНИЛ-1,3,4-ТРИАЗОЛОВ И ИХ КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

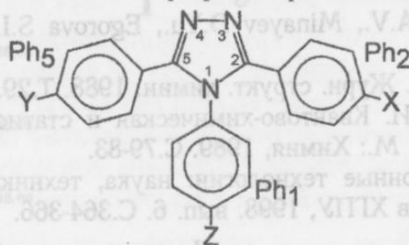
© 1999 С.И. Котелевский, Ю.Ф. Педаш, А.А. Вerezубова, Л.М. Пятагина, А.О. Дорошенко

Для растворов 29 замещенных 1,2,5-трифенил- и 1-н-бутил-2,5-дифенил-1,3,4-триазолов в диоксане измерены спектры поглощения и испускания, квантовые выходы и времена жизни флуоресценции. Особенностью соединений данного класса является неоднородное уширение спектров поглощения и аномально большая величина Стоксова сдвига, что указывает на существенную перестройку геометрии в S_1^* состоянии. Для производных трифенилтриазола с электронодонорными заместителями в *п*-положении N-фенильного фрагмента обнаружена двухполосная флуоресценция. Проведен анализ электронных переходов в рамках π -электронного приближения, а также всевалентного приближения ZINDO/S. Оценены геометрические характеристики молекул в излучающем состоянии. Показано, что аномальные Стоксовы сдвиги флуоресценции ди- и трифенилпроизводных триазола определяются главным образом структурной релаксацией в S_1^* состоянии.

Введение

1,2,5-Трифенил-1,3,4-триазолы известны уже более 100 лет [1]. Предварительные исследования [2] показали возможность использования этих соединений в качестве эффективных люминофоров, а способность к генерации и высокая фотоустойчивость позволяют рекомендовать их как основу активных элементов лазерных сред для УФ области спектра [3,4]. В то же время спектрально-люминесцентные свойства соединений этого класса в настоящее время почти не исследованы. Можно отметить лишь работу [5], где измерены спектры поглощения нескольких замещенных трифенилтриазолов (PPZ) и не обнаружено существенной зависимости формы полос поглощения от электронной природы заместителя.

Ранее [6,7] нами теоретически исследована природа электронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ типа в спектрах поглощения 1,3,4-триазола и его простых фенилпроизводных. В настоящей работе представлен основной массив экспериментальных данных и сделана попытка систематического анализа наблюдаемых закономерностей и аномалий в спектрально-люминесцентных свойствах замещенных трифенилтриазолов общей формулы



(где заместители X, Y и Z перечислены в таблице 1), а также их N-бутил-2,5-дифенильных аналогов. N-бутильный остаток был введен с целью повышения растворимости, что является одним из основных требований к лазерным красителям.

Как и в наших предыдущих статьях [6–9], в данной работе атомы триазольного цикла нумеруются начиная с пиррольного атома азота, что допускается правилами IUPAC и дает возможность проводить сопоставление с изо- π -электронными аналогами на основе пиррола, имидазола, оксазола, оксадиазола и так далее в единых терминах.

Геометрия молекул в основном электронном состоянии

Результаты рентгеноструктурного анализа [8], а также проведенной нами оптимизации геометрии методами AM1, PM3 и молекулярной механики (эмпирическое силовое поле MMX-M) показывают, что в молекуле PPZ три фенильных фрагмента в положениях 1,2,5 выведены из плоскости триазольного цикла на углы соответственно $\sim 70^\circ$, $\sim 35^\circ$ и $\sim 35^\circ$, образуя структуру типа "пропеллер" (группа C_2). Эта геометрия обусловлена главным образом стерическими факторами и мало зависит от замещения в фенильных фрагментах. Она и была принята нами за основу при расчетах электронных переходов замещенных трифенилтриазолов.

Имеются предварительные данные¹, что N-бутил-2,5-дифенилтриазолы в кристаллическом состоянии, возможно, еще менее планарны, причем фенильные фрагменты в положениях 2 и 5 оказываются не вполне эквивалентными. Этот результат подтверждается нашими расчетами для свободных молекул (так, оптимизация геометрии молекулы 1-бутил-2,5-дифенилтриазола в силовом поле MMX-M приводит к торсионным углам $\varphi_2 \sim 40^\circ$, $\varphi_5 \sim 50^\circ$ в наиболее устойчивой конформации "пропеллер"). Различие углов $\varphi_{2,5}$ обусловлено локальной симметрией N-бутильного остатка в окрестности атома N(1), которая близка к группе C_{3v} в отличие от C_{2v} для фенильного фрагмента.

Общая характеристика спектрально-люминесцентных свойств

Поскольку фенилпроизводные триазола поглощают и излучают в области 250–350 нм, а растворимость их в алканах мала, для измерения спектральных характеристик использовались растворы в 1,4-диоксане. На рисунках 1 и 2 показаны типичные спектральные кривые поглощения и флуоресценции.

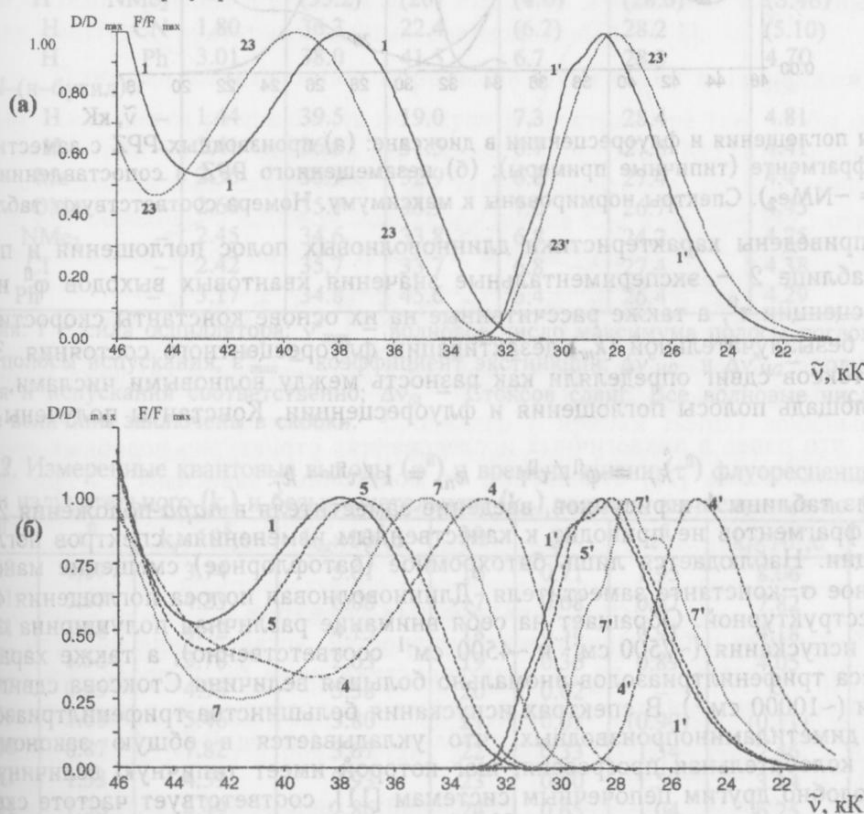


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции в диоксане: (а) незамещенного 1,2,5-трифенил-1,3,4-триазола (PPZ) в сопоставлении с 1-(н-бутил)-2,5-дифенил-1,3,4-триазолом; (б) производных PPZ, замещенных в *пара*-положение Ph_2 . Все спектры нормированы к максимуму. Номера соединений соответствуют таблице 1. Здесь и далее штрихом обозначены спектры флуоресценции, кК означает 1000 см^{-1} .

¹ Баумер В.Н. (частное сообщение)

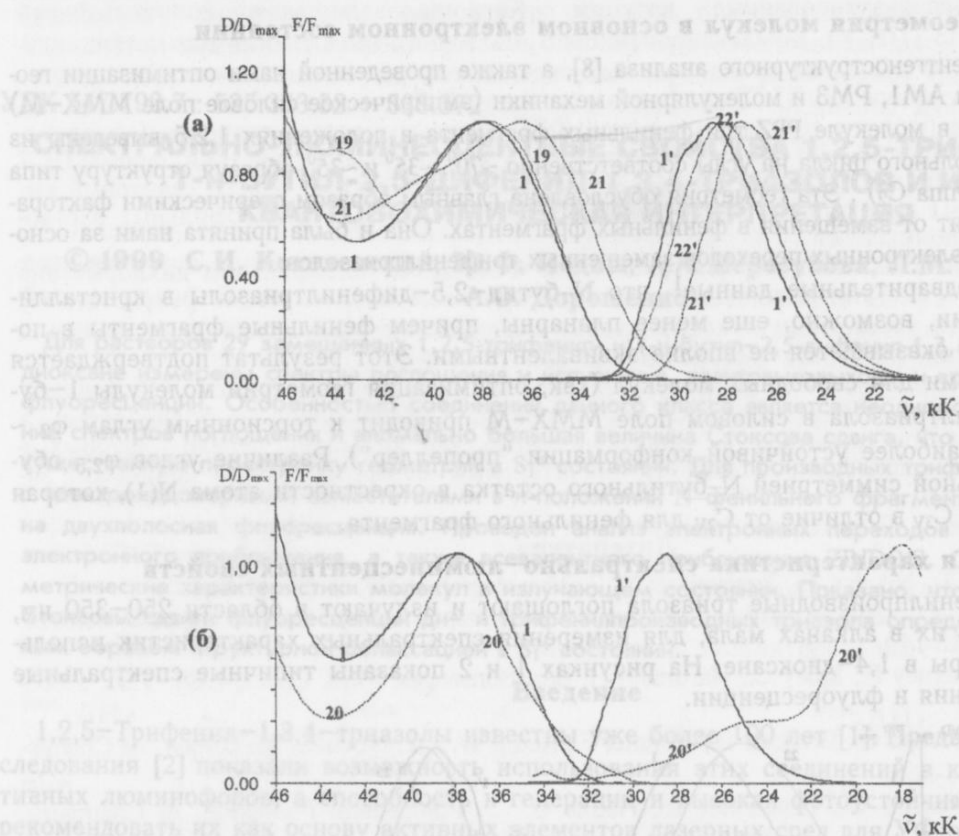


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции в диоксане: (а) производных PPZ с заместителями N-фенильным фрагменте (типичные примеры); (б) незамещенного PPZ в сопоставлении с соединением **20** ($Z = -NMe_2$). Спектры нормированы к максимуму. Номера соответствуют таблице 1

В таблице 1 приведены характеристики длинноволновых полос поглощения и полос испускания; в таблице 2 – экспериментальные значения квантовых выходов Φ^f и времени жизни флуоресценции τ^f , а также рассчитанные на их основе константы скорости излучательной (k_r) и безызлучательной (k_{nr}) дезактивации флуоресцентного состояния. Экспериментальный Стоксов сдвиг определяли как разность между волновыми числами, делаями пополам площадь полосы поглощения и флуоресценции. Константы получены по формулам:

$$k_r = \Phi^f / \tau^f; \quad k_{nr} = 1 / \tau^f - k_r. \quad (1)$$

Как видно из таблицы 1 и рисунков, введение заместителя в пара-положения 2- и 5-фенильных фрагментов не приводит к качественным изменениям спектров поглощения и флуоресценции. Наблюдается лишь bathochromное (bathofluorное) смещение максимумов полос, симбатное σ -константе заместителя. Длинноволновая полоса поглощения остается широкой и бесструктурной. Обращает на себя внимание различная полуширина спектров поглощения и испускания ($\sim 7500 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 4500 \text{ см}^{-1}$ соответственно), а также характерная для всего класса трифенилтриазолов аномально большая величина Стоксова сдвига ($\Delta \lambda_{\text{Стокс}} \sim 10000 \text{ см}^{-1}$). В спектрах испускания большинства трифенилтриазолов (за исключением диметиламинопроизводных, что укладывается в общую закономерность [10]), заметна колебательная прогрессия, шаг которой имеет типичную величину $1200\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ и, подобно другим цепочечным системам [11], соответствует частоте скелетных колебаний центральной части молекулы. Наоборот, в спектрах поглощения никаких признаков колебательной структуры не наблюдается. Все эти особенности указывают на существенную перестройку геометрии в S_1^* состоянии, а именно на повышение жесткости копланарности хромофорной части молекулы [12]. Результаты предварительных квантово-химических расчетов [6,7] позволяют связать наблюдаемую структурную релаксацию с уплощением 2,5-дифенилтриазольного фрагмента молекулы и одновременным вынужденным разуплощением N-фенильного фрагмента.

Таблица 1. Экспериментальные характеристики длинноволновой полосы поглощения и полосы флуоресценции трифенилтриазолов и их N-бутильных аналогов

№	X	Y	Z	$f \times 3$	$\nu_{\max}^a$	$\epsilon_{\max}^a$	$\Delta\nu_{H/2}^a$	$\nu_{\max}^{\Pi}$	$\Delta\nu_{H/2}^{\Pi}$	$\Delta\nu_{St}$
N-фенил:										
1	H	H	H	1.49	37.7	19.5	7.3	28.6	4.55	10.4
2	Me	H	H	1.60	37.6	20.3	7.2	28.5	4.55	10.3
3	OMe	H	H	1.67	36.6	21.9	7.2	27.9	4.51	10.3
4	NMe ₂	H	H	1.73	32.8	25.7	6.1	25.2	4.03	9.2
5	Cl	H	H	1.57	37.2	21.3	6.9	29.2;28.2	4.43	9.8
6	CN	H	H	1.62	35.3	22.0	7.1	27.6	4.34	9.5
7	Ph	H	H	2.25	34.8	33.7	6.1	27.6	4.21	8.8
8	NMe ₂	Me	H	1.82	32.8	27.2	6.1	25.4	4.04	9.0
9	NMe ₂	OMe	H	1.69	32.3	23.8	6.5	24.7	4.1	9.4
10	NMe ₂	NMe ₂	H	2.52	31.8	40.6	5.7	25.2	4.03	8.3
11	NMe ₂	Cl	H	2.01	32.9	29.7	6.3	25.6	3.97	8.9
12	NMe ₂	Ph	H	2.28	31.8	34.2	6.9	23.8	4.07	9.6
13	Ph	Me	H	2.19	34.6	34.0	5.9	27.4	4.24	8.7
14	Ph	OMe	H	1.96	34.5	32.5	5.7	26.9	4.31	8.8
15	Ph	Cl	H	2.08	34.6	35.6	5.5	27.4	4.16	8.1
16	Ph	CN	H	1.95	34.6	32.7	5.8	27.6	4.15	8.2
17	Ph	Ph	H	3.07	33.5	47.6	5.8	26.4	3.99	8.6
18	H	H	Me	1.51	37.8	20.0	7.2	28.6	4.48	10.3
19	H	H	OMe	1.51	37.7	21.1	6.7	29.7;28.7	4.45	9.8
20	H	H	NMe ₂	—	(33.2)	(20)	(4.0)	(28.6)	(3.48)	(4.65)
21	H	H	CN	1.80	36.3	22.4	(6.2)	28.2	(5.10)	10.0
22	H	H	Ph	3.01	38.0	41.5	6.7	28.3	4.70	10.9
N-(н-бутил):										
23	H	H	—	1.44	39.5	19.0	7.3	28.4	4.81	12.4
24	Ph	H	—	2.41	36.0	31.5	6.7	27.6	4.41	10.0
25	Ph	Me	—	2.35	35.9	32.9	6.8	27.4	4.4	10.1
26	Ph	OMe	—	2.60	35.7	33.9	7.0	26.7	4.45	10.8
27	Ph	NMe ₂	—	2.45	34.6	33.8	6.8	24.2	4.25	10.9
28	Ph	Cl	—	2.42	35.7	33.7	6.8	27.4	4.38	9.8
29	Ph	Ph	—	3.17	34.8	45.6	6.4	26.4	4.29	10.0

Обозначения: f — сила осциллятора; $\nu_{\max}^a$ — волновое число максимума полосы поглощения; $\nu_{\max}^{\Pi}$ — то же для полосы испускания; $\epsilon_{\max}^a$ — коэффициент экстинкции; $\Delta\nu_{H/2}^a$ и $\Delta\nu_{H/2}^{\Pi}$ — полуширины полос поглощения и испускания соответственно; $\Delta\nu_{St}$ — Стоксов сдвиг. Все волновые числа даны в кК. Оценочные величины заключены в скобки.

Таблица 2. Измеренные квантовые выходы (ϕ^{Π}) и времена жизни (τ^{Π}) флуоресценции; константы скорости излучательного (k_r) и безызлучательного (k_{nr}) распада, вычисленные по формуле (1)

№	ϕ^{Π}	τ^{Π}	$k_r \times 10^8, c$	$k_{nr} \times 10^8, c$	N_0	ϕ^{Π}	τ^{Π}	$k_r \times 10^8, c$	$k_{nr} \times 10^8, c$
1	0.40	1.07	3.74	5.61	16	0.71	1.95	8.06	3.30
2	0.41	0.97	4.23	6.08	17	0.68	0.87	7.82	3.67
3	0.51	1.18	4.32	4.15	18	0.38	0.91	4.18	6.81
4	0.59	1.56	3.78	2.63	19	0.36	0.89	4.05	7.19
5	0.77	0.95	4.95	5.58	20	0.02	—	—	—
6	0.59	1.08	5.46	3.80	21	0.01	(0.90)	(0.11)	(11.0)
7	0.68	0.87	7.82	3.67	22	0.33	1.34	2.46	5.00
8	0.61	1.33	4.59	2.93	23	0.50	1.59	3.14	3.15
9	0.61	1.36	4.49	2.86	24	0.65	1.04	6.25	3.37
10	0.65	1.31	4.96	2.67	25	0.64	1.04	6.15	3.47
11	0.59	1.56	3.78	2.63	26	0.65	1.13	5.75	3.10
12	0.73	1.49	4.90	1.81	27	0.67	1.66	4.04	1.98
13	0.69	0.86	8.02	3.61	28	0.65	1.03	6.31	3.4
14	0.71	0.93	7.63	3.12	29	0.71	0.96	7.4	3.02
15	0.71	0.84	8.45	3.45					

Квантовые выходы флуоресценции производных PPZ и их N-бутильных аналогов с заместителями в Ph_2Ph_5 (далее $\text{Ph}_{2,5}$) высоки и составляют $\sim 0.4-0.7$. Некоторое увеличение Φ^f при $X = -\text{NMe}_2$, как следует из табл. 2, связано главным образом с уменьшением безызлучательных потерь, тогда как при $X = -\text{Ph}$ – с увеличением скорости радиационного распада вследствие роста силы осциллятора длинноволнового перехода, ответственного за флуоресценцию. Эти тенденции имеют монотонный характер, что указывает на единый механизм дезактивации возбужденного состояния.

В то же время замещение в пара-положении N-фенильного кольца сопровождается немонотонным изменением характеристик поглощения и флуоресценции. Так, спектры поглощения соединений **19** – **22** обнаруживают признаки наложения нескольких полос, а в случае диметиламинопроизводного **20** форма спектра указывает на иную природу длинноволновой полосы поглощения. Наблюдаются аномалии и в флуоресцентных свойствах: соединение **21** ($Z = -\text{CN}$) практически не флуоресцирует, а в спектрах остальных производных, наряду с полосой “нормальной” флуоресценции (полоса В), проявляется вторая полоса, которая в случае диметиламинопроизводного в диоксане становится основной (полоса А). Кроме того, флуоресценция этого соединения оказывается весьма чувствительной к природе растворителя: при переходе от октана к диоксану на порядок уменьшается как соотношение интенсивностей полос В и А (рис. 3), так и квантовый выход испускания.

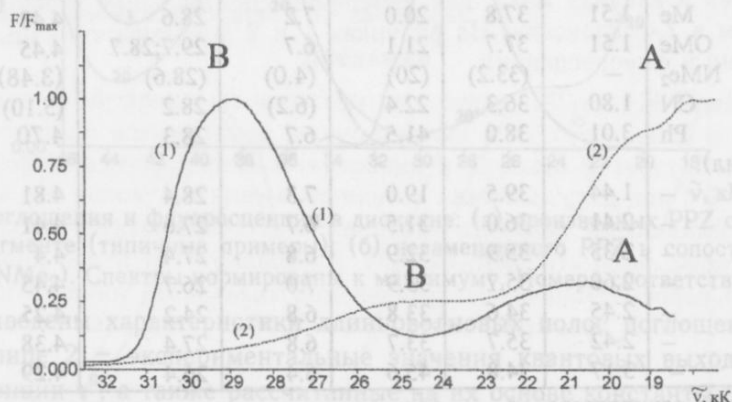


Рис. 3. Соотношение интенсивностей нормальной (В) и длинноволновой (А) полос флуоресценции соединения **20** в октане (1) и диоксане (2)

Интересно, что ранее в аналогичных исследованиях структурно подобных производных 1,2,5-трифенилимидазола [13] отклонений от монотонных зависимостей при замещении в N-фенильном фрагменте обнаружено не было, возможно из-за отсутствия в выборке заместителей с сильными электронодонорными и акцепторными свойствами ($Z = -\text{CN}$, $-\text{NMe}_2$).

Расчет электронных спектров

С целью объяснения наблюдаемых закономерностей, установления природы отдельных полос и влияния заместителей на их характеристики нами были проведены квантово-механические расчеты электронных переходов. Расчеты выполнены как в π -электронном (метод ППП KB), так и во всевалентном приближении (метод INDO/S в параметризации Ridlie-Zerner [14], или ZINDO/S).

Возможность расчета спектров поглощения неплоских сопряженных систем “пропеллерного” типа методом ППП KB продемонстрирована в работе М.М. Местечкина и соавторов [15] на примере нескольких классов органических красителей. Мы использовали универсальный набор полуэмпирических параметров [16], дополненный величинами $\beta_0 = 2.2$ эВ для межфрагментных связей C–C, $\beta_0 = -2.3$ эВ для связи N–Ph₁ и $\beta_0 = -2.45$ эВ для эндоциклической связи N–N. Поворот фенильных фрагментов моделировали уменьшением резонансного интеграла межфрагментной связи по эмпирической формуле $\beta = \beta_0 \cos \phi$ (ϕ – торсионный угол поворота). Кулоновские интегралы оценивали по Матага–Нишимото,

изменением при повороте пренебрегали. С этими параметрами нам удалось достигнуть количественного согласия с экспериментом для длинноволновой полосы поглощения PPZ и его аналогов с заместителями в *пара*-положениях 2-(5-) фенильных фрагментов.

Следует отметить, что в случае соединений **18–22** методом ППП КВ для хорошего совпадения рассчитанных и экспериментальных характеристик переходов приходится задавать разные “эффективные” торсионные углы ϕ_1 для донорных и акцепторных заместителей. В частности, $Z = -CN$ и $Z = -Ph$ требуют величин $\phi_1 < 40^\circ$, что намного меньше рентгеноструктурных значений. Поскольку все методы оптимизации геометрии указывают на постоянство ϕ_1 независимо от типа заместителя, разумно предположить, что при больших торсионных углах ϕ_1 взаимодействие между триазольным циклом и N-фенильным фрагментом определяется не π -составляющей, а другими факторами, чувствительными к электронной природе группы Z .

Метод ZINDO/S (пакет HyperChem) применялся нами для контроля результатов расчета в π -электронном приближении, оценки взаимного расположения $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов, а также в качестве основного метода при анализе спектров поглощения трифенилтриазолов, замещенных в *п*-положении N-фенильного фрагмента. Значение коэффициента $K_{\sigma-\sigma}$ в методе ZINDO/S принимался стандартным (1.267), а $K_{\pi-\pi}$ был откалиброван по экспериментальным данным для цепочечных сопряженных молекул [17–19]; оптимальные значения составили 0.615 при расчете синглетных и 0.750 – триплетных термов. Расчет спектров PPZ и его монозамещенных выполнялся с ОКВ 12×12. Все длины связей и валентные углы были оптимизированы в силовом поле MMX-M, а значения торсионных углов соответствовали рентгеноструктурным данным для молекулы PPZ [8].

Природа электронных переходов в спектрах поглощения

Удобным оказывается расположить молекулу в пространстве так, чтобы ось Y совпадала с осью симметрии C_2 , проходящей вертикально через атом N(1) и середину связи N–N, а ось X была параллельна связи N–N. При такой ориентации, по соображениям симметрии [20], $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы в плоской молекуле (группа C_{2v} в случае PPZ) оказываются поляризованными вдоль одной из осей X или Y , а $n \rightarrow \pi^*$ переходы – перпендикулярно плоскости XOY.

Как было показано ранее [6,7], переход, соответствующий длинноволновой полосе в спектре поглощения PPZ, разрешен, интенсивен ($f \sim 1$) и поляризован вдоль оси X . Он является существенно одноконфигурационным переходом $1 \rightarrow 1'$ p типа ($S_0 \rightarrow B_2$ в уплощенной молекуле или $S_0 \rightarrow B$ в конформации “пропеллер”), причем ВЗМО локализована на 2,5-дифенилтриазольном фрагменте, а в НВМО заметный вклад вносит также N-фенильный фрагмент.

Вывод о распространении НВМО и всего перехода p типа на N-фенильный фрагмент в большей степени относится к π -электронному приближению. Во всевалентной схеме, где фрагментные орбитали пространственно разделены и имеют в общем более локальный характер, заметного участия N-фенильного фрагмента в возбуждении мы не наблюдали. Хотя орбитальный коэффициент при атоме N(1) на НВМО (имеющей симметрию b_1) довольно велик, взаимодействие через него на N-фенильный фрагмент практически не передается.

При введении заместителя в *пара*-положение 2-(5-)фенильного фрагмента переход p типа смещается bathochromно и приобретает $\pi \rightarrow \nu$ или $l \rightarrow a_\pi$ характер, но в целом природа его остается прежней.

Кроме перехода p типа X -поляризации, наш расчет указывает на присутствие в спектрах триазолов вблизи 240 нм (42.0 кК) малоинтенсивного локального перехода Y -поляризации ($S_0 \rightarrow A_1$ и $S_0 \rightarrow A$ для групп C_{2v} и C_2 соответственно). Этот переход может быть генетически выведен [6,7] из спектра незамещенного триазола и даже *s-цис*-2,3-азабутадиена и находится примерно в том же отношении к переходу $S_0 \rightarrow B_2$, что и α переход к p переходу в бензоле. В некоторых случаях переход Y -поляризации может разрешаться и приобретать свойства перехода p типа. Это имеет место, например, в простых (без $Ph_{2,5}$) N-фенилтриаза-

лах, где уже переход X -поляризации ближе по свойствам к α типу, или в соединении **22** ($Z-Ph$), где протяженность π -подсистем по двум направлениям соизмерима. Но в целом "локально-триазольный" переход Y -поляризации особого влияния на спектрально-люминесцентные свойства 2,5-ди- и 1,2,5-трифенилтриазолов не оказывает.

Вторую важную группу переходов в исследуемых соединениях составляют переходы α бензольного типа, локализованные на отдельных фенильных фрагментах. Общее число этих переходов всегда равно числу фенильных фрагментов. Переходы α типа имеют сложный конфигурационный состав, но в них неизменно участвуют МО, одна из которых существенно локализована в n -, а вторая — в o,m -положениях бензольного кольца. Если фенильные фрагменты неэквивалентны (как, например, в N -бутил-2,5-дифенилтриазоле, где они различаются торсионными углами выхода из плоскости триазольного цикла), то все переходы α типа малоинтенсивны и поляризованы поперек длинной оси фенильного фрагмента (то есть имеют локальную симметрию A_2). При наличии в молекуле пары эквивалентных фенильных фрагментов переходы α типа образуют две взаимно ортогональные линейные комбинации: один из переходов разрешается и оказывается поляризован вдоль длинной оси молекулы (симметрия B_2 или B), тогда как второй остается запрещенным и поляризованным вдоль короткой оси (A_1 или A).

Переход A лежит несколько ниже по энергии, хотя в целом их положение достаточно стабильно (по разным оценкам, это область 262–269 нм, или 38.2–37.2 кК). Оба перехода сохраняют локальный характер в смысле отсутствия переноса заряда, но не в орбитальном смысле [21,22] (в каждом случае комбинированная o,m -орбиталь одновременно локализована на обоих эквивалентных фрагментах). Переход α типа, локализованный на фенильном фрагменте, в молекуле PPZ проявляется в более коротковолновой области (255–260 нм, или 38.5–39.0 кК).

Проведенный нами расчет спектров PPZ с варьированием торсионных углов φ_i ($i=1,2$) показал, что при значениях φ_i , близких к оптимальным, переход ρ типа может "делиться" интенсивностью с ближайшим переходом α -бензольного типа (также X -поляризации), так что силы осцилляторов обоих переходов становятся соизмеримыми. Данный эффект предсказывается как методом ППП, так и ZINDO/S и может вносить вклад в аномально большую ширину экспериментальной полосы поглощения.

Характеристики переходов α типа по-разному зависят от наличия заместителей в положениях N -фенильного и C -фенильного фрагментов. При введении заместителей достаточно сильными электронодонорными или акцепторными свойствами обе МО, участвующие в переходе, существенно локализованы на замещенном фенильном фрагменте, что приводит к повышению конфигурационной чистоты, росту интенсивности и низкочастотному сдвигу перехода α типа. Однако в то время как при замещении в N -положении возмущенный переход остается поляризованным поперек длинной оси фрагмента, то при введении заместителя в Ph_2 он приобретает значительную продольную компоненту поляризации.

В целом из анализа чисел переноса заряда следует, что триазольный цикл в большинстве длинноволновых $\pi-\pi^*$ переходов выступает как слабый электроакцептор по отношению к фенильным фрагментам в положениях 2,5 и как электронодонор по отношению к N -фенильному фрагменту. Важно, что данный эффект связан с одновременным присутствием в молекуле двух типов фенильных фрагментов. Если удалить N -фенильный фрагмент, то триазольный цикл (Tr), наоборот, становится донором по отношению к $Ph_{2,5}$ (в отличие, скажем, от оксадиазольного цикла в молекуле PPD). Электроакцепторный характер оксадиазола по отношению к $Ph_{2,5}$, известный из литературы [23], подтверждается и нашими расчетами). В трифенилтриазоле (без $Ph_{2,5}$) N -донорная способность триазольного цикла также выражена значительно слабее, чем в PPZ.

Третьим важным для спектроскопии типом переходов в производных триазола являются $n\rightarrow\pi^*$ переходы. Наш расчет методом ZINDO/S указывает на сильное взаимодействие неподеленных пар у атомов азота $N(3)$ и $N(4)$ с образованием двух расщепленных гибридных орбиталей. Выше по энергии лежит орбиталь симметрии b_2 , в которой преобладают вклады АО s - и p_y . Промотирование электрона с этой МО на вакантные π -МО сим-

при b_1 и a_2 приводит к двум разновидностям $n \rightarrow \pi^*$ переходов; обозначим их $(-)\pi \rightarrow \pi^*$ и $(+)\pi \rightarrow \pi^*$ переходы соответственно. Переход $(-)\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow A_2$) в плоской молекуле, принадлежащей к группе C_{2v} , должен быть строго запрещен по симметрии, тогда как переход $(+)\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow B_1$) — разрешен и поляризован перпендикулярно плоскости молекулы (вдоль оси Z). Снятие запрета условно, поскольку орбитали n и π^* типа в пространстве почти не перекрываются. Тем не менее в большинстве случаев различие в интенсивности между $(+)$ и $(-)$ $n \rightarrow \pi^*$ переходами в рассчитанном спектре заметно. Выведение фенильных фрагментов (как Ph_1 , так и Ph_2) из плоскости триазольного цикла (понижение группы симметрии до C_2) приводит к появлению X-компоненты дипольного момента перехода в случае $(+)\pi \rightarrow \pi^*$ и Y-компоненты в случае $(-)\pi \rightarrow \pi^*$ перехода.

Следует отметить, что по крайней мере в одном важном с точки зрения спектрально-люминесцентных свойств случае наблюдается специфическое n, π -взаимодействие. Именно, гибридная n -орбиталь b_2 имеет ту же локальную симметрию, что и p_z функция, и при выведении N-фенильного фрагмента из плоскости триазольного цикла на угол, близкий к 90° , создаются благоприятные условия для взаимодействия между ними через пространство. Это приводит к смешиванию n -орбитали b_2 с π -орбиталями N-фенильного фрагмента и появлению гибридных ЗМО, вид которых существенно зависит от электронной природы заместителя в N-фенильном фрагменте. В частности, сильный донорный заместитель $Z = -NMe_2$ подавляет гибридизацию n - и π -орбиталей. Мало того, в рассчитанных спектрах триазолов, замещенных в N-фенильном кольце, наблюдается смешивание $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ конфигураций с сопоставимыми вкладами. Вероятно, именно значительная роль n, π -взаимодействия при больших углах ϕ_1 и его чувствительность к природе заместителя в N-фенильном фрагменте и не позволяют воспроизвести спектры соединений **19** — **22** методом ППП при постоянной геометрии и в какой-то степени объясняют, почему для $Z = -NMe_2$ удовлетворительный результат достигается с экспериментальными величинами торсионного угла ϕ_1 .

В спектрах поглощения молекулы PPZ и его замещенных переходы $n \rightarrow \pi^*$ типа расположены непосредственно вслед за переходами α -бензольного типа (вблизи 243 нм, или 41.00 кК) на расстоянии 0.6–1 кК друг от друга (вначале $(-)$, а выше по энергии $(+)$ -переход).

Значительный интерес с точки зрения влияния на люминесцентные свойства триазолов представляют переходы, имеющие характер одностороннего переноса заряда (ПЗ), которые приводят к возбужденным состояниям с большим дипольным моментом и поэтому могут испытывать сильные батохромные сдвиги в полярных растворителях [24]. Как следует из проведенного нами анализа чисел переноса заряда (ЧПЗ) в π -электронном приближении и компонент дипольного момента в методе ZINDO/S, замещение в $Ph_{2,5}$ не приводит к появлению в ближней УФ области высокополярных состояний. Наибольшим дипольным моментом среди всех низко расположенных возбужденных состояний при этом обладает состояние p -типа, к которому приводит обшмолекулярный переход X-поляризации. Однако в производных трифенилтриазола, замещенных в N-фенильном фрагменте, такие ПЗ переходы возможны.

Нами проведен анализ источников дипольного момента в пятичленных гетероциклах. Оказалось удобным рассчитывать π -составляющую (μ^π) методом ППП КВ, а полный дипольный момент (μ) — методом ZINDO/S.

Незамещенный 1,3,4-триазол в основном состоянии имеет Y-компоненту дипольного момента около 7.5 D, причем как μ^σ , так и μ^π направлены отрицательным концом в одну сторону — от пиррольного атома азота к середине связи N–N.

В возбужденном состоянии B_2 , (переход X-поляризации) общий дипольный момент молекулы уменьшается до ~ 5.3 D, а в состоянии A_1 (переход Y-поляризации) возрастает до 7.8 D. Характер изменения дипольного момента при возбуждении оказывается симбатным изменению μ^π s-цис-азабутадиеновой системы: происходит перенос заряда с пиридиновых атомов азота на атомы N(1) и в меньшей степени на атомы углерода, в результате

чего μ^π уменьшается с 5.2 D до 3.1 D. Именно это “естественное” направление ПЗ в тризольном цикле и является тем источником, из которого могут быть генетически выведены важнейшие ПЗ переходы в фенилпроизводных триазола.

Весьма характерным для триазолов, несущих N-фенильный фрагмент, является переход с ПЗ X-поляризации, где донором выступает s-цис-азабутадиеновая система, а акцептором – орбиталь p типа бензольного кольца. В N-фенилтриазоле ЧПЗ $\text{Tr} \rightarrow \text{Ph}_1$ для перехода $S_0 \rightarrow B_2$ составляет около 50%. Дипольный момент в основном состоянии этой молекулы почти не отличается от незамещенного триазола, но в состоянии B_2 падает до 2.8 D; при этом Y-компонента μ^π обращается, и отрицательный конец диполя направляется теперь к атому N(1).

При введении электроноакцепторного заместителя $Z = -\text{CN}$ в *пара*-положение N-фенильного фрагмента компенсация эффекта азабутадиеновой системы происходит уже в основном состоянии, где значение μ близко к нулю. В состоянии же B_2 суммарное ЧПЗ тризольного цикла на замещенный фенильный фрагмент достигает 70%, μ^π – около 16 D, а полный дипольный момент – более 7 D (оба вектора обращены отрицательным концом к Ph_1). С другой стороны, введение в то же положение сильного электронодонорного заместителя $Z = -\text{NMe}_2$, не оказывая заметного влияния на переход X-поляризации $S_0 \rightarrow B_2$, приводит к усилению ПЗ характера перехода Y-поляризации $S_0 \rightarrow A_1$ (μ возрастает с 8.9 до 15.3 D, сохраняя то же направление, что и в незамещенном триазоле).

Таким образом, селективное возмущение одного из переходов в замещенных N-фенилтриазолах (Y- или X-поляризации при введении донорных и акцепторных заместителей соответственно) создает предпосылки для возникновения двух типов ПЗ состояний. Как показывает расчет, при одновременном присутствии в молекуле трех фенильных фрагментов ПЗ переходы сильно смещаются в низкочастотную область, а сами состояния становятся еще более полярными. Так, в соединении **21** ($Z = -\text{CN}$) Франк-Кондоновское ПЗ состояние симметрии B , по данным ZINDO/S, имеет дипольный момент около 16 D и соответствует электронному переходу при 39.8 кК (для сравнения: переход p типа X-поляризации наблюдается при 36.6 кК и приводит к состоянию с $\mu = 0.6$ D). В соединении **20** ($Z = -\text{NMe}_2$) Франк-Кондоновское ПЗ состояние симметрии A имеет $\mu = 14.7$ D; переход расположен при 39.8 кК (переход p типа – при 36.6 кК, $\mu = 6.8$ D; наиболее длинноволновый переход α –“анилинового” типа (возмущенный α - Ph_1) – при 35.0 кК, $\mu = 10.5$ D).

Анализ флуоресцентных свойств ди- и трифенилпроизводных триазола

До настоящего времени в литературе основой для обсуждения фотоники молекул со слабо связанными фрагментами служат главным образом расчеты Франк-Кондоновских переходов в геометрии основного состояния с учетом лишь поворота вокруг межфрагментной связи [25]. По нашему мнению, для более надежных выводов необходим расчет спектральных характеристик в геометрии, соответствующей S_1^* состоянию, а также оценка в этой геометрии эффективности спин-орбитального взаимодействия.

Нами произведена оценка геометрии излучающего состояния для исследуемых молекул. В случае соединений **1** – **17** и **23** – **29**, замещенных в *пара*-положение Ph_2 (Ph_3), где имеет место флуоресценция из состояния p типа B_2 (интенсивный переход X-поляризации), вполне оправданным, на наш взгляд, является использование модельного описания электронного возбуждения $\text{ВЗМО} \rightarrow \text{НВМО}$. Мы оценили геометрию молекул соединений **1**–**7** и некоторых других с поправкой на “возбуждение” $\text{ВЗМО} \rightarrow \text{НВМО}$ в π -электронном приближении по схеме VESCF (силовое поле MMX-M, пакет PCModel) [26]. Этот подход хорошо зарекомендовал себя ранее в ряду молекул цепочечного строения [8]. Он предсказывает для PPZ в S_1^* состоянии ожидаемую “хиноидную” перестройку 2,5-дифенилазольного фрагмента и его уплощение на $\sim 15^\circ$; N-фенильный фрагмент при этом еще сильнее выводится из плоскости тризольного цикла ($\Delta\phi_1 = 5$ – 10°).

Анализ флуоресцентных свойств трифенилтриазолов **18** – **22**, замещенных в *пара*-положение N-фенильного фрагмента, требует оценки геометрии нескольких нижних энергий синглетных возбужденных состояний. Из числа испытанных нами полумпири-

ских методов лучше всего для данной цели подходит метод РМЗ [27] в пакете MOPAC 6.0, как наиболее точно передающий геометрию и энергетику триазольного цикла. Этим методом была оценена "равновесная" геометрия молекулы PPZ (состояния S_1^* и S_2^*), его N-(p-CN-Ph)- (S_1^* , S_2^* и S_3^*) и N-(p-NMe₂-Ph)- (S_1^* , S_2^* , S_3^* и S_4^*) аналогов, а также более простых модельных молекул ряда N-фенилтриазола. Возбужденные состояния аппроксимировали по одностермической схеме ОХФ набором опций (C.I.=4 SINGLET ROOT = 2, 3, ... для S_1^* , S_2^* и т.д. состояний соответственно) с расчетом КВ на каждом шаге градиентного спуска. Опцию OPEN(2,2), заложенную в процедуру EXCITED, не использовали во избежание чрезмерной стабилизации бирадикалоидных и ПЗ состояний. Обычные (не возмущенные) состояния α типа, как и n, π^* -состояния, можно получить таким способом только для самых простых молекул. Зато их энергии обладают хорошей трансферабельностью и могут быть использованы как оценочные в более сложных системах. Другие же типы состояний, рассмотренных выше, оказываются доступными.

Для молекулы 1-(н-бутил)-2,5-дифенилтриазола геометрия флуоресцентного состояния (р типа) моделировалась обоими способами.

Отметим, что результаты, полученные для одних и тех же молекул в силовом поле MMX-M и методом РМЗ, качественно совпадают, если возбужденное состояние действительно принадлежит к р типу. Перенос электрона ВЗМО $\rightarrow$ НВМО приводит к более существенной "хиноидной" перестройке, чем возбуждение с учетом КВ в методе РМЗ. Кроме того, π -электронная модель VESCF дает в случае производных PPZ заметный вклад Ph_1 в структурную релаксацию, чего не наблюдается во всевалентном подходе. Как отмечалось выше, этот результат является общим для π -электронного приближения. Сопоставление с модельными молекулами показало, что его можно интерпретировать в терминах примешивания к возбужденному состоянию В Х-поляризации ПЗ состояний той же симметрии.

В полученной геометрии методом ZINDO/S, как описано выше, были рассчитаны энергии синглет-синглетных франк-кондоновских переходов, соответствующие спектру испускания, а также энергии триплетных термов.

Расчет методом РМЗ подтвердил, что нижним из "релаксированных" синглетных возбужденных состояний молекулы PPZ является, как мы и предполагали, *состояние В р типа*. Отличительной особенностью изменения геометрии молекулы в этом состоянии, по данным РМЗ, является *одновременное уплощение всех трех фенильных фрагментов на небольшой угол $\Delta\phi_i \sim -5^\circ$ ($i = 1, 2, 5$)*. Таким образом, *гипотеза о динамическом зацеплении фрагментов не подтверждается*.

Энергия релаксированного состояния В в молекуле PPZ, по данным РМЗ, равна 33.0 кК (здесь и далее отсчет ведется от полной энергии молекулы в равновесной геометрии основного состояния). Минимум состояний α -Ph_{2,5} (взяты из модельного соединения - 2-фенилтриазола) должен лежать около 33.6 кК, α -Ph₁ (из N-фенилтриазола) - вблизи 33.2 кК. Таким образом, расчет предсказывает интенсивную флуоресценцию из состояния В р-типа, что и наблюдается в действительности.

Второе из видимых синглетных состояний, *состояние ПЗ Tr $\rightarrow$ Ph₁ симметрии В*, лежит сравнительно высоко (при 35.9 кК) и обладает не очень большим дипольным моментом (около 9 D; ср. S_1^* - около 5 D), поэтому вряд ли может повлиять на люминесцентные свойства. Геометрия этого состояния, в отличие от S_1^* , характеризуется *полным уплощением 2,5-дифенилазольного фрагмента и ортогональным расположением Ph₁*, а также *значительным вкладом последнего в структурную релаксацию*. Можно выдвинуть гипотезу, что *промежуточный результат, полученный в π -электронном приближении, отвечает смешиванию этих двух состояний*.

Рассмотрим особенности строения в возбужденных состояниях производных PPZ с сильными электронодонорными и акцепторными заместителями в N-фенильном фрагменте.

Для молекулы 1-(p-CN-Ph)-2,5-дифенилтриазола, у которой в диоксане *флуоресценция практически отсутствует*, нами были получены характеристики трех нижних

синглетных состояний. S_1^* состояние, по данным РМЗ, лежит при 31.6 кК и имеет ту же природу, что и в молекуле PPZ. Степень уплощения фенильных фрагментов, особенно $Ph_{2,5}$, выше, чем в незамещенной молекуле ($\Delta\phi_{2,5} \sim -20^\circ$, $\Delta\phi_1 \sim -10-12^\circ$). Состояния $\alpha-Ph_{2,5}$ должны находиться примерно там же, где и в PPZ, $\alpha-Ph_1$, по модельным оценкам, значительно выше — при 38.9 кК. В отличие от PPZ, ПЗ состояние $Tr \rightarrow (p-CN-Ph)_1$, с теми же геометрическими характеристиками, что и в незамещенной молекуле, имеет минимум при 33.2 кК, то есть в непосредственной близости от S_1^* и, обладая большим дипольным моментом (более 16 D, в то время как $\mu(S_1^*)$ близок к нулю), должно испытывать инверсию с состоянием p типа даже в малополярных средах. Поскольку переход в ПЗ состояние запрещен по перекрыванию МО, тем более при ортогональном расположении фрагментов, этого вполне достаточно для объяснения отсутствия флуоресценции у данного соединения.

Еще одно возбужденное состояние имеет минимум около 38 кК и идентифицировано нами как состояние **A**, соответствующее “триазольному” переходу Y-поляризации.

В случае диметиламинопроизводного **20**, для которого характерна слабая двухполосная флуоресценция и высокая чувствительность к полярности среды, отнесение возбужденных состояний по геометрическим характеристикам оказывается более сложным, так как геометрия их различается не очень сильно. Состояние S_1^* , имеющее минимум при 33.4 кК, судя по всему, относится к возмущенному (“анилиновому”) $\alpha-Ph_1$ типу симметрии **B**. Дипольный момент его довольно велик (~ 12.5 D), заметно больше, чем у расположенного над ним (при 34.4 кК) состояния **B** p типа, для которого $\mu = 6.5-7.0$ D. Переход в состояние “анилинового” типа малоинтенсивен (сила осциллятора $f \sim 0.05$, ср. $f \sim 1.0$ для перехода p типа). К тому же в промежутке между этими состояниями (при 33.6 кК) должен лежать минимум состояния $\alpha-Ph_{2,5}$. Уже эти данные позволяют объяснить низкий квантовый выход “нормальной” флуоресценции в октане ($\phi \sim 0.07$) и его падение до нуля при переходе к диоксану и далее к метанолу.

Что касается природы второй полосы флуоресценции и ее высокой чувствительности к полярности среды (батифлорный сдвиг от октана к диоксану составляет 80 нм, или около 4 кК), то для объяснения подобных явлений ранее неоднократно привлекалась концепция TICT (Twisted Intramolecular Charge Transfer). Модификация этой концепции применительно к N-арилазолам [28–30] состоит в следующем. Во-первых, предполагают, что поворот вокруг простой связи (фиксирующий разделение зарядов), как правило, испытывает весь замещенный N-арильный фрагмент, а не только сам заместитель (обычно диметиламиногруппа). И, во-вторых, азольный цикл может выступать в роли как донора, так и акцептора в зависимости от природы его самого и заместителя в N-фенильном фрагменте. (В частности, CN-производное **21** ведет себя как TICT-подобная структура без двухполосной флуоресценции, но с полным тушением.) Мы не беремся доказывать или опровергать эту гипотезу для соединения **20**, так как не имеем достаточно полной информации. Однако из наших расчетов не следует, что в каком-либо из нижних возбужденных состояний соединения **20** N-фенильный фрагмент способен принимать ортогональную конформацию. Наоборот, для $Z = -NMe_2$ два следующих возбужденных состояния, особенно второе (при 42.6 кК), характеризуются отчетливым сокращением межфрагментной связи N-Ph и уплощением N-фенилазольной системы. Нижнее из двух состояний (его минимум лежит при 38.8 кК) по характеру изменения длин связей (но не торсионных углов) идентично ПЗ состоянию $Tr \rightarrow Ph_1$ CN-производного. Связь Ph_1-NMe_2 в этом состоянии удлинена на 0.02 Å, как и связи N-CH₃, а сама диметиламиногруппа даже более пирамидальна, чем в S_0 (сумма валентных углов при атоме азота составляет, по данным РМЗ, 341.7° и 346° соответственно). Заряды на атомах подтверждают, что это в самом деле состояние ПЗ $Tr \rightarrow Ph_1$, хотя и сравнительно малополярное (μ около 8 D). Диметиламиногруппа, по всей видимости, совсем не участвует в данном возбуждении.

Состояние с энергией 42.6 кК мы предварительно отнесли к p -“анилиновому” типу. Для него, наоборот, характерно активное участие диметиламиногруппы в возбуждении,

чем свидетельствует укорочение связи Ph-NMe₂ на 0.06 Å по сравнению с S₀ и практически полное ее уплощение (сумма углов при атоме азота 357.5°). Торсионный угол φ₁ также значительно уменьшается (на 25–35°).

Несколько необычным для состояния *p* типа является очень низкий (< 1 D) дипольный момент (расчет предсказывает для Франк-Кондоновского состояния μ ~ 6–7 D). Хотя, справедливости ради, следует отметить, что это не единственный подобный случай. По нашим наблюдениям, в системах с терминальными заместителями близкой природы релаксация вообще имеет тенденцию уменьшать дипольный момент.

Как бы там ни было, состояние с таким дипольным моментом вторую полосу флуоресценции вызвать не может. Вместе с тем среди низкочастотных переходов данного соединения в спектре ZINDO/S (но только в геометрии, соответствующей двум верхним состояниям!) имеется переход с обратным ПЗ Ph₁→Tr непостоянной поляризации, приводящий к Франк-Кондоновскому состоянию с высоким дипольным моментом (13.5 D и 20 D для расчета в геометрии состояний с энергиями 38.8 и 42.6 кК соответственно). При такой величине дипольного момента уже вполне возможен сольватный сдвиг до энергии S₁* состояния. Но среди первых четырех проверенных "релаксированных" состояний, очевидно, нет такого, к которому мог бы приводить этот виртуальный переход.

Отметим, что поиск и идентификация состояний, отвечающих ПИСТ структурам, средствами полуэмпирических методов представляет сложную задачу [31]. Результаты недавних расчетов *ab initio* в базисе 6–31G**/KB [32] подтверждают гипотезу [33,34] о том, что ПИСТ состояния могут вообще не иметь минимума на потенциальной поверхности вне полярной среды, а представляют собой в этом случае седловую точку между двумя локальными возбужденными состояниями. Обсуждение этих проблем выходит за рамки настоящей работы.

Таким образом, в случае Z = -NMe₂ имеются теоретические предпосылки для многокомпонентной флуоресценции, однако механизм ее до конца не ясен.

Сдвиг частоты перехода *p* типа, формирующего интенсивную полосу поглощения, по сравнению с геометрией основного состояния, по нашему мнению, должен соответствовать вкладу структурной релаксации в величину Стоксова смещения чисто электронного перехода. Величины сдвигов, найденные из расчета, представлены в таблице 3. Здесь же приведена экспериментальная оценка вклада структурной релаксации, полученная по формуле:

$$\Delta\nu_{\text{Rel}} = \Delta\nu_{\text{St}} - (\Delta\nu_{\text{H}/2}^{\text{a}} + \Delta\nu_{\text{H}/2}^{\text{fl}}) / 2 \quad (2),$$

где Δν_{St}, Δν_{H/2}^a и Δν_{H/2}^{fl} взяты из табл. 1. Видно, что согласие расчетных величин Δν_{Rel} с экспериментом в целом неплохое, учитывая приближенность методов расчета и неопределенный вклад эффектов среды.

Таблица 3. Оценки экспериментальных и теоретических вкладов структурной релаксации в величину Δν_{St}

№	Эксп. $\Delta\nu_{\text{Rel}},$ см^{-1}	Расчет		№	Эксп. $\Delta\nu_{\text{Rel}},$ см^{-1}	Расчет	
		Метод оценки геом. S_1^*	$\Delta\nu_{\text{Rel}}, \text{см}^{-1}$			Метод оценки геом. S_1^*	$\Delta\nu_{\text{Rel}}, \text{см}^{-1}$
1	4480	ММХ-М PM3	5560 4740	21	(4350)	ММХ-М PM3	4890 6120
3	4450	ММХ-М	4770	22	5200	ММХ-М	4970
4	4140	ММХ-М	3570	23	6350	ММХ-М PM3	7100 (А)
6	3780	ММХ-М	5720				7940 (Б)
7	3650	ММХ-М	5310				5330 (А)
19	4230	ММХ-М	5100				5780 (Б)
20	(910)	PM3	990				

Примечание. Расчетные данные относятся к переходу *p* типа в одноименном "релаксированном" состоянии (кроме соед. **20**, для которого дан сдвиг перехода α-"анилинового" типа при релаксации состояния α типа). В случае соединения **23** вариант геометрии (А) получен исходя из конформации "бабочка" (искажен. C_s), вариант (Б) – из конформации "пропеллер" (искажен. C₂).

На примере 1-(*n*-бутил-)-2,5-дифенилтриазола нам удалось дать объяснение тому факту, что Стоксовы сдвиги флуоресценции всего ряда *N*-бутильных соединений систематически превышают таковые для аналогичных производных PPZ. Характер перестройки длин связей и валентных углов при возбуждении в обоих классах соединений примерно один и тот же, но степень уплощения флуорофорной части молекулы различна. В то время как в основном состоянии обе конформации *N*-бутилтриазолов ("бабочка" и "пропеллер") существенно менее планарны, чем 2,5-дифенилазольный фрагмент в производных PPZ, в возбужденном состоянии ситуация обратная. Дополнительный резерв уплощения связан с иной симметрией *N*-бутильного остатка: фенильные фрагменты как бы "выталкивают" его из плоскости триазольного цикла, вынуждая пиррольный атом азота принимать пирамидальную конфигурацию. Как видно из таблицы 3, Стоксовы сдвиги, рассчитанные для PPZ и его *N*-бутильного аналога, вполне подтверждают такую трактовку.

Поскольку ни один из методов оценки геометрии не предсказывает полного уплощения 2,5-дифенилазольного фрагмента в состоянии S_1^* молекулы PPZ, возникает вопрос: действительно ли этот вид структурной релаксации может вносить основной вклад в величину Стоксова сдвига молекул цепочечного строения, как принято считать [12,25]? Частичный ответ дает таблица 3: рассчитанный Стоксов сдвиг для соединения **23**, молекула которого по всей видимости, уплощается почти полностью, превышает аналогичную величину для PPZ на 20–25%. Проведенные нами расчеты электронных спектров молекул цепочечного строения с варьированием только торсионных углов показывают, что сдвиг перехода r типа в низкочастотную область при уплощении хромофора на 15–20° (что является типичным) составляет ~ 1 кК. Эта величина согласуется с экспериментом [12] и значительно меньше полученной в настоящей работе оценки общего эффекта ~ 5–7 кК. Таким образом, есть все основания утверждать, что не собственно уплощение молекулы в возбужденном состоянии, как это часто полагают, а именно "хиноидная" перестройка длин связей является основным видом структурной релаксации в молекулах со слабо связанными фрагментами. Попытки отразить изменение геометрии в возбужденном состоянии одними только "угловыми" зависимостями спектральных характеристик (см. напр., [25]) выглядят поэтому неубедительными.

В заключение рассмотрим возможную роль интеркомбинационной конверсии в тушении флуоресценции производных трифенилтриазола с заместителями в *N*-фенильном фрагменте. В таблице 4 приведены характеристики нижних синглетных и триплетных термов в молекулах соединений **1**, **20** и **21**, рассчитанные методом ZINDO/S в геометрии, соответствующей нижним "релаксированным" возбужденным состояниям. Схема термов молекулы PPZ является типичной и для всех его производных с заместителями в Ph_2 , Ph_3 , а также их *N*-бутильных аналогов. Как показано в нашей предыдущей работе [9], механизм спин-орбитальной связи в молекулах этих соединений одинаков. Скорость интеркомбинационной конверсии, в соответствии с общим правилом [35], определяется главным образом величиной матричного элемента COV между термами 1B (переход p типа $X \rightarrow Y$ поляризации) и 3A (Тг Y -поляризации). К сожалению, спектральные характеристики производных PPZ с заместителями в *N*-фенильном фрагменте плохо воспроизводятся методом CNDO/S в стандартной параметризации [36], что не позволяет корректно рассчитать для соединений **20** и **21** матричные элементы COV с учетом двухэлектронных вкладов [37]. Но важные результаты можно получить уже из качественной схемы взаимного расположения термов.

Как видно из таблицы 4, в соединении **20** число активных триплетов увеличивается до 4–5, если проводить расчет в геометрии, соответствующей "релаксированному" состоянию $\alpha-Ph_1$. Кроме того, ввиду изменения природы S_1^* состояния сильно взаимодействуют между собой будут как минимум две пары термов: 1B ($\alpha-Ph_1$) с 3A ($p-Ph_1$) и 1B ($\alpha-Ph_1$) с 3B (общемолекулярный, переход p типа).

Полагая величину матричного элемента β COV α и p термов неизменной, получим, что константа интеркомбинационной конверсии ($\sim \Sigma \beta^2$) грубо в 2 раза. Примем для скорости осциллятора f перехода α типа (и соответствующей константы радиационного распада)

10 раз меньшее значение, чем для близлежащего перехода p типа (разумное предположение, учитывающее возможность вибронного заимствования интенсивности [38]). Принимая также для PPZ $k_r \approx k_{nr}$, $f \approx 1$, получим следующую грубую оценку для квантового выхода флуоресценции соединения **20**: $\phi^f \approx 0.1 / (0.1 + 2) \approx 0.05$, что согласуется с экспериментальным значением $\phi^f \sim 0,07$ в октоне.

Таблица 4. Энергии и дипольные моменты нижних “релаксированных” синглетных состояний, полученные методом PM3, а также энергии синглет-синглетных переходов, франк-кондоновские энергии и дипольные моменты нижних триплетных термов молекулы PPZ и соединений **20** ($Z = -\text{NMe}_2$) и **21** ($Z = -\text{CN}$), рассчитанные методом ZINDO/S

№	Природа, энергия (кК) и дип. момент “релаксир.” возб. состояния	Синглет-синглетные Переходы		Триплеты	
		Энергия (кК)	Тип перехода	Энергия (кК) и дип момент	Тип терма
1	B (p) 33.0 4.7 D	30.51	p X-пол. (B)	32.24 (6.84) 26.10 (8.27) 21.36 (5.00)	p -Ph ₁ (A)+ $\pi\pi^*$ Tr Y-пол. (A) p X-пол. (B)
20	B (α -Ph ₁) 33.4 12.5 D	35.04	α -Ph ₁ (B)	34.92 (8.43)	Y-пол. ?
		34.32	p X-пол. (B)	32.73 (11.13) 28.88 (9.48)	α -Ph ₁ (B) Tr Y-пол. (A)
				27.35 (10.52)	p -Ph ₁ (A)
				26.49 (6.95)	p X-пол. (B)
	B (p) 34.4 6.5 D	35.37	α -Ph ₁ (B)	33.33 (10.33)	α -Ph ₁ (B)
		32.11	p X-пол. (B)	27.83 (9.79) 27.18 (9.62) 23.80 (6.52)	p -Ph ₁ (A) Tr Y-пол. (A) p X-пол. (B)
21	B (p) 31.6 0.54 D	33.43	PЗTr→Ph ₁ (B)	37.52 (13.1)T ₇	PЗTr→Ph ₁ (B)
		28.82	p X-пол. (B)	30.52 (1.25) 27.86 (1.62) 19.59 (0.80)	p -Ph ₁ (A)+ $\pi\pi^*$ Tr Y-пол. (A) p X-пол. (B)
	B (PЗTr→Ph ₁) 33.2 15.8 D	31.33	PЗTr→Ph ₁ (B)	35.09 (16.30)	PЗTr→Ph ₁ (B)
		28.12	p X-пол. (B)	28.08 (1.37) 27.62 (1.55) 18.60 (0.73)	p -Ph ₁ (A)+ $\pi\pi^*$ Tr Y-пол. (A) p X-пол. (B)

Примечание. Спектры рассчитаны в геометрии, соответствующей “релаксированному” S_1^* состоянию. Для соед. **20** и **21** приведены характеристики двух переходов наименьшей энергии, полученные в геометрии двух нижних “релаксированных” синглетных состояний, поскольку тип S_1^* состояния и порядок следования переходов зависит от полярности среды.

Для соединения **21** ($Z = -\text{CN}$) оказалось возможным экспериментально оценить как квантовый выход, так и время жизни флуоресценции. Из таблицы 2 видна не только малость значений k_r , но и большая величина k_{nr} по сравнению с другими производными PPZ. Расчет в геометрии “релаксированного” состояния ПЗ Tr→Ph₁ указывает на увеличение числа активных триплетов (по сравнению с PPZ) до трех, из которых два относятся к p типу. Судя по всему, рост безызлучательных потерь энергии возбуждения связан с повышением скорости интеркомбинационной конверсии, в котором ключевую роль играет спин-орбитальная связь синглетного ПЗ терма ^1B (Tr→Ph₁) с триплетными термами p типа. Смещение терма ^3B (ПЗTr→Ph₁) в активное пространство под действием полярного растворителя маловероятно, поскольку по энергии он лежит на 4 кК выше ПЗ синглета, и дипольные моменты молекулы в этих двух состояниях примерно равны.

Экспериментальная часть

Все соединения были синтезированы нами в лаборатории отдела физико-органической химии НИИ химии при ХНУ по методикам, описанным в патентной литературе [3,4]. Очистка производилась многократной перекристаллизацией и колоночной хроматографией на Al_2O_3 (элюент-хлороформ). Чистота контролировалась по температурам плавления, ТСХ, а также флуориметрически. Строение и химический состав полученных соединений подтверждены спектрами ИК, ПМР и элементным анализом на азот. Измерение спектров поглощения и флуоресценции, а также определение квантовых выходов производилось с использованием спектрофотометров SPECORD M40, HITACHI U-3210, флуоресцентных спектрофотометров HITACHI 850 и HITACHI F-4010. Квантовые выходы флуоресценции определяли по методике [39] относительно эталонных растворов 2-аминопиридина и бисульфата хинина в разбавленной серной кислоте с учетом квадратичной поправки на показатель преломления растворителя [40]. Времена жизни флуоресценции измерялись методом счета одиночных фотонов на специально сконструированной установке с наносекундным временным разрешением, описанной ранее [41]. 1,4-Диоксан очищали с использованием стандартных приемов, описанных в справочнике [17]. После разложения примеси ацетата гликоля следы ароматических углеводородов, поглощающих в ближней УФ области, удаляли азеотропной отгонкой с дозированным количеством воды, затем растворитель сушили и фракционировали на высокоэффективной колонке. Метанол очищали от примесей карбонильных соединений при помощи реакции Байера-Виллигера, как описано в работе [40]. Расчет электронных спектров методом ППП КВ производился по программе EASY PIE, разработанной в НИИ химии В.Э.Уманским и Е.Н.Бабицем. Остальные расчеты выполнялись с использованием стандартных квантовохимических пакетов.

Мы признательны О.А.Жиколу и В.Н.Баумеру (НИИ Монокристаллов НАНУ) за поддержку и помощь при выполнении квантовохимических расчетов, а также за ценное обсуждение результатов, О.В.Преждо (Univ. Washington, Seattle, USA) за содействие в проведении литературного поиска, а также нашему коллеге Дэвиду Филлипсу (D. Phillips, Imperial College, London, Great Britain), который любезно согласился прислать нам свои работы по проблеме ПИСТ состояний.

Литература

1. Potts K.T. Chem. Rev. 1961. V.67. №2. P. 87-127
2. Котелевский С.И. Тез. Междунар. конф. по люминесценции (Москва, ФИАН, 22-24 ноября 1994 г.). Т. III. С. 208.
3. Пономарев О.А., Семенов С.В., Гриф В.Х., Согоконь А.Б., Копылова Е.Н., Дегтяренко К.М.. Активная среда лазера на красителе. Авт. свид. СССР № 1642712, кл. С 07 D 249/08, 1989 (для служебного пользования).
4. Пономарев О.А., Гриф В.Х., Вerezубова А.А., Птягина Л.М., Согоконь А.Б., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н. Активная среда лазера на красителе. Авт. свид. СССР № 1702649, кл. С 07 D 249/08, 1989 (для служебного пользования).
5. Grammaticakis P., C. r. Acad. Sci. 1970. V. C271. №1. P.75-78.
6. Пономарев О.А., Митина В.Г., Котелевский С.И. Теор. и эксперим. химия. 1993. Т.29. №2. С. 169-173.
7. Ponomaryov O.A., Mitina V.G., Kotelevsky S.I. Molecular Engineering. 1993. V.1. P.349-361.
8. Ponomaryov O.A., Borovkov A.V., Doroshenko A.O., Baumer V.N., Mitina V.G., Suro Yu.N., Pivnenko N.S. Molecular Engineering. 1994. V. 3. P.343-352.
9. Педаш Ю.Ф., Котелевский С.И. Вестник Харьк. ун-та. Химия. 1998. №2. С.57-63.
10. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. 216 с.
11. Нурмухаметов Р.Н., Нагорная Л.Л. Оптика и спектроск. 1965. Т. 18. Вып. 1. С. 109-114.
12. Berlman I.B. J. Phys. Chem. 1970. V. 74, №16. P. 3085-3093.
13. Тищенко В.Г., Попилин О.Н. В сб.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Х. 1972. 217 с. С. 93-99.

14. Ridley J.E., Zerner M. Theor. Chim. Acta. 1976. V.42. P.223 –230.
15. Вайман Г.Е., Козик О.И., Местечкин М.М. и др. Металлоорганическая химия. 1990. Т.3, №5. С.1108–1114.
16. Griffiths J. Dyes and pigments 1982. V.3. P.211–233.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: М.: Мир, 1976. 542 с.
18. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. 295 с.
19. Мак–Глинн С, Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1974. 295 с.
20. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. М.:Мир, 1968. 384 с.
21. Лузанов А.В. Усп. химии. 1980. Т.49. Вып.11. С.2086–2117.
22. Шорыгин П.П., Бурштейн К.Я. Усп. химии. 1991. Т.60. Вып.1. С.3–44.
23. Галеева А.И., Майер Г.В., Самсонова Л.Г., Красовицкий Б.М., Попова Н.А., Юшко Э.Г. Журн. прикл. спектроск. 1986. Т.44. №1. С.72–78.
24. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
25. Майер Г.В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1992. 265 с.
26. Lipkovitz K.B., Naylor A.M., Melchior W.B. Tetrahedron Lett. 1984. V.25. P.2297–2300.
27. Stewart J.J.P. J. Comput. Chem. 1989. V. 10, №2. P. 209–220; 221–264.
28. Rettig W., Zander M. Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87, №3. P.229–234.
29. Rettig W., Marschner F. Nouv. J. Chim. 1983. V.7., №7. P.425–431.
30. Rettig W., Marschner F. New J. Chem. 1990. V.14., №11. P.819–824.
31. Ertl P. Coll. Czech. Chem. Commun. 1989. V. 54, №6. P.1433–1436.
32. Scholes G.D., Phillips D., Gould I.R. Chem. Phys. Lett. 1997. V.266. №5–6. P.521–526.
33. Ertl P. Coll. Czech. Chem. Commun. 1990. V. 55, №6. P.1399–1403.
34. Bhattacharyya K., Chowdhury M. Chem.Rev. 1993. V.93. №1. P.507–535.
35. Майер Г.В. Оптика и спектроск. 1986. Т. 60. Вып.1. С.35–38.
36. Ellis R.L., Kuehnlenz G., Jaffe H.H. Theor. Chim. Acta. 1972. V.26. №1. P.131–140.
37. Pedash Yu.F., Umansky V.E., Ponomarev O.A. Functional materials. 1997. V.4. №1. P. 138–144.
38. Майер Г.В., Данилова В.И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1984. 218 с.
39. Пономарев О.А., Котелевский С.И., Педаш Ю.Ф. Журн. прикл. спектроск.1990. Т.52. №5. С.763–768.
40. Kotelevskiy S.I. J. Luminesc.1998. V.79. №3. P.211–214.
41. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. J. Photochem. Photo-biol. 1996. V.A94. P.15–26.

Поступила в редакцию 29 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). S.I.Kotelevskiy, Yu.F.Pedash, A.A.Verezubova, L.M.Ptyagina, A.O.Doroshenko. Spectral and luminescent properties of 1,2,5-triphenyl- and 1-n-butyl-2,5-diphenyl-1,3,4-triazoles and their quantum chemical explanation.

For a set of 29 substituted 1,2,5-triphenyl- and 1-(n-butyl)-2,5-diphenyl-1,3,4-triazoles dissolved in dioxane the absorption and fluorescence spectra, lifetimes and fluorescence quantum efficiencies have been measured. The features of broadening the absorption spectra and abnormally large Stokes shift imply that a great change in geometry accompanies the excitation. The dual fluorescence has been found for the triphenyltriazoles substituted with donor group in N phenyl ring. The nature of electronic transitions has been studied within both the PPP CI and ZINDO/S approximations. The fluorescent state geometry has been estimated. The abnormally large experimental Stokes shifts are mainly due to the structural rearrangement upon excitation.

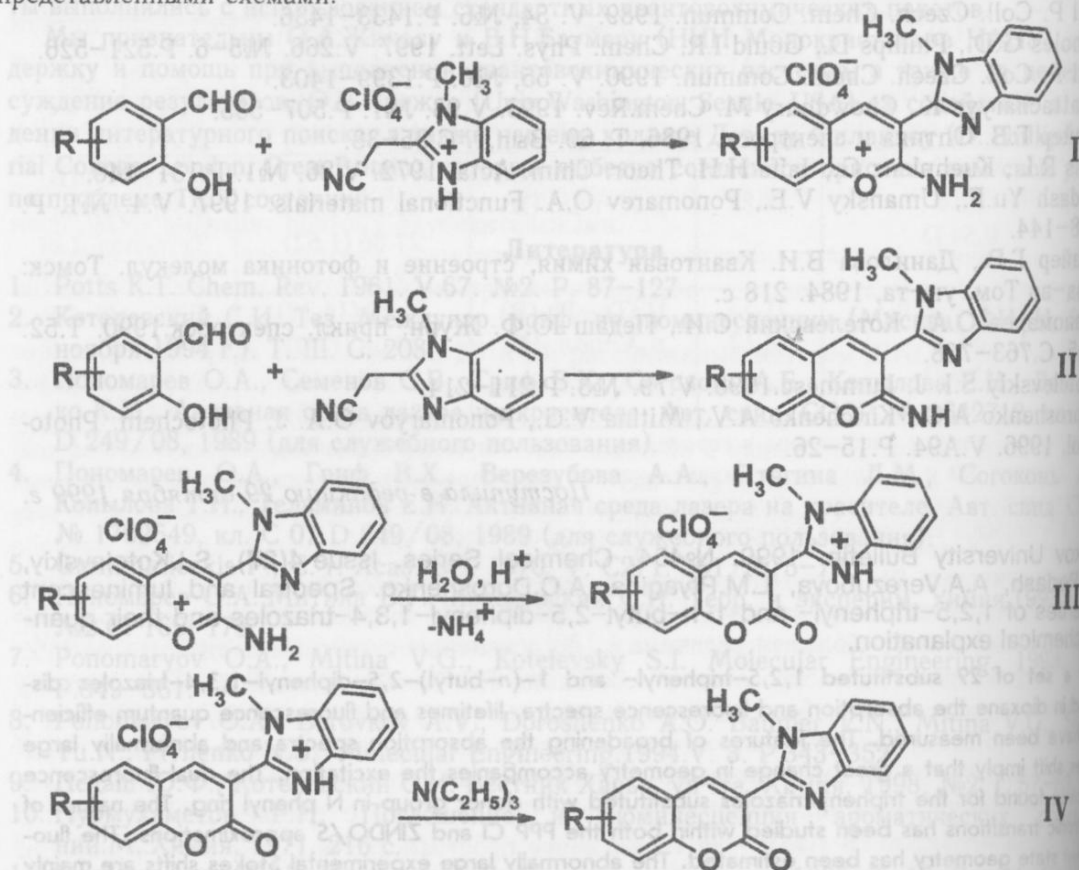
УДК 547.814+541.127.4+542.938

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 3-(N-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛИЛ-2)КУМАРИНА

© 1999 А.А.Карасёв, Л.Л.Лукацкая, М.И.Рубцов, З.А.Сизова, А.О.Дорошенко

Взаимодействием производных салицилового альдегида с 2-цианометил-N-метилбензимидазолом или его перхлоратом синтезированы систематические ряды иминокумаринов и кумаринов, содержащих N-метилбензимидазольный заместитель в положении 3, а также их соли с хлорной кислотой. Отмечено, что синтезированные соединения по спектральным свойствам в значительной степени отличаются от ранее исследованных неметилированных аналогов вследствие выведения бензимидазольного фрагмента из плоскости молекулы.

Производные кумарина характеризуются высокими квантовыми выходами флуоресценции в растворах, благодаря чему они широко используются в качестве флуоресцентных зондов и меток в биологии, а также активных сред жидкостных лазеров [1]. В продолжение наших исследований спектрально-люминесцентных характеристик 3-(2-бензимидазолил)-производных кумарина и иминокумарина [2] в данной работе изучены спектрально-люминесцентные характеристики 3-(2-N-метилбензимидазолил)-кумаринов и иминокумаринов, а также их перхлоратов, синтез которых проводили в соответствии с представленными схемами:



R = H (а); 7-OCH₃ (б); 7-OH (в); 7-Et₂N (г); 6-Br (д)

Для синтеза солей 2-амино-3-(2-N-метилбензимидазолил)-1-бензопирилия (I) был использован метод, предложенный нами для солей аналогичного строения, содержащих не-

метилованный бензимидазольный фрагмент [2]. Соли I получены с относительно высокими выходами (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики синтезированных соединений

	R	Выход, %	T _{пл} , °C	ИК (KBr), ν̃, см ⁻¹	Поглощение		Флуоресценция	
					ν̃ _{макс} , см ⁻¹	ε·10 ⁻³ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	ν̃ _{макс} , см ⁻¹	φ
Ia	H	50	215	1669 (C ⁺ -NH ₂)	30120	22.8	23220	0.15
Iб	7-OCH ₃	51	265	1669 (C ⁺ -NH ₂)	25740	33.0	20440	0.02
Iв	7-OH	50	220	1669 (C ⁺ -NH ₂)	25860	17.2	22220	0.12
Iг	7-N(C ₂ H ₅) ₂	50	208	1662 (C ⁺ -NH ₂)	21460	53.1	19320	0.12
Iд	6-Br	53	262	1669 (C ⁺ -NH ₂)	26960	19.8	20580	<0.01
IIa	H	24	235	1635 (C=NH)	26620	22.4	20620	<0.01
IIб	7-OCH ₃	47	186	1642 (C=NH)	28640	21.6	21900	0.02
IIв	7-OH	63	275	1649 (C=NH)	28860	-	20440	0.13
IIг	7-N(C ₂ H ₅) ₂	21	234	1655 (C=NH)	23420	45.8	19180	0.18
IIд	6-Br	36	248	1649 (C=NH)	27560	-	19260	0.01
IIIa	H	58	326	1715 (C=O)	26960	26.9	22840	0.48
IIIб	7-OCH ₃	63	255	1715 (C=O)	27240	31.6	22280	0.83
IIIв	7-OH	65	307	1715 (C=O)	27180	29.0	22340	0.96
IIIг	7-N(C ₂ H ₅) ₂	60	224	1729 (C=O)	21960	55.0	19500	0.10
IIIд	6-Br	71	300	1722 (C=O)	31780	19.6	22660	<0.01
IVa	H	54	283	1697 (C=O)	27040	18.8	22760	0.33
IVб	7-OH	40	319	1709 (C=O)	28760	-	20440	0.61
IVг	7-N(C ₂ H ₅) ₂	50	212	1682 (C=O)	24540	39.3	20520	0.88
IVд	6-Br	66	254	1700 (C=O)	28860	14.20	19240	0.19

Анализ спектральных характеристик синтезированных соединений показал, что с увеличением донорной способности заместителей в положении 7 наблюдается bathochromный сдвиг длинноволновой полосы поглощения (ДВПП) в электронных спектрах и увеличение её интенсивности. Смещение ДВПП в рядах соединений I, II, IV при переходе от бромпроизводных (д) к диэтиламинопроизводным (г) составляет ≈ 5000 см⁻¹, а для солей ряда III ≈ 10000 см⁻¹. При переходе от 7-диэтиламинокумаринов к соответствующим иминокумаринам и солям 1-бензопирилия (рис. 1) также наблюдается существенный, но меньший по величине bathochromный сдвиг ДВПП ($\Delta\tilde{\nu} \approx 3000$ см⁻¹).

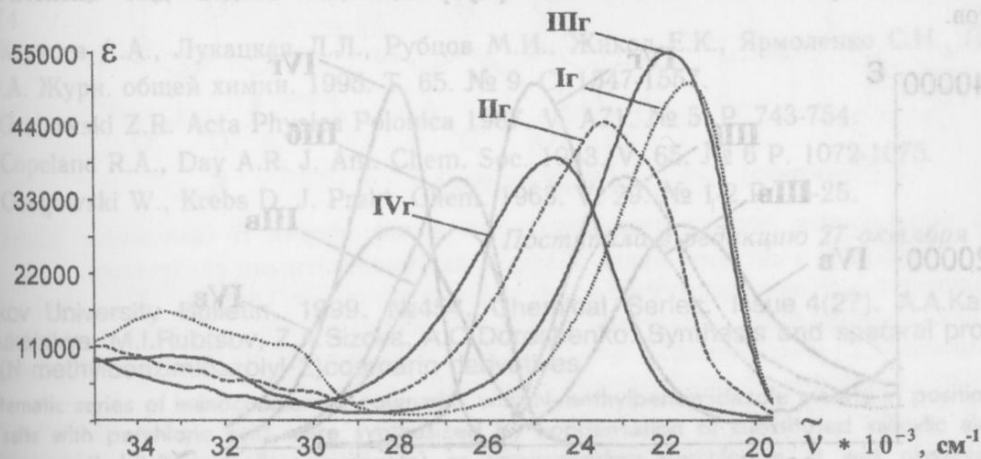


Рис. 1. Спектры поглощения 7-диэтиламинопроизводных в ацетонитриле

В спектрах флуоресценции зависимость положения полосы от структуры молекулы проявляется в меньшей степени, чем в спектрах поглощения. Общим свойством для большинства соединений является наличие большого сдвига Стокса ($4100 - 9600 \text{ см}^{-1}$). Исключение составляют диэтиламинопроизводные, характеризующиеся относительно небольшими величинами сдвига Стокса ($2100 - 4200 \text{ см}^{-1}$). По-видимому, усиление внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия при введении сильных электронодонорных заместителей приводит к уплощению и увеличению жесткости их молекул, что и является причиной уменьшения сдвига Стокса.

Квантовые выходы флуоресценции иминокумаринов II и соответствующих им солей I, как правило, невелики. Зависимость интенсивности флуоресценции от природы заместителя в положении 7 кумаринового фрагмента выражена слабо. В противоположность иминокумаринам II и их солям I, производные кумарина проявляют себя как эффективные органические люминофоры. По мере усиления электронодонорных свойств заместителя квантовый выход флуоресценции возрастает, достигая у соединения IIIв значения 0.96.

Исключением из этой закономерности выглядит соединение IIIг, для которого можно предположить механизм тушения флуоресценции с участием возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом заряда. Уменьшение квантовых выходов флуоресценции при увеличении полярности растворителя часто наблюдается для соединений, содержащих диалкиламиногруппу в прямом полярном сопряжении с акцепторным заместителем [3]. Аналогичное тушение флуоресценции было зарегистрировано нами ранее для производных кумарина, содержащих неметилированный бензимидазольный заместитель [2].

В целом, наиболее характерным отличием спектрально-люминесцентных характеристик изучаемых соединений от ранее исследованных аналогов, содержащих неметилированный бензимидазольный заместитель [2], является незначительный гипсохромный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения ($1000 - 2000 \text{ см}^{-1}$). Это можно объяснить ослаблением электроноакцепторного влияния бензимидазольного фрагмента как вследствие нарушения планарности молекулы из-за стерических затруднений, создаваемых метильной группой, так и незначительным электронодонорным влиянием самой метильной группы.

Анализ спектральных характеристик исследуемых соединений позволяет сделать заключение, что соединения IIIб, IIIв, IVв (рис. 2), обладающие высокими квантовыми выходами флуоресценции, являются наиболее перспективными для использования в качестве органических люминофоров и компонентов активных сред жидкостных лазеров наряду с известным лазерным красителем – кумарином 30 (IVг). Особый интерес с нашей точки зрения представляет гидроксикумарин IVв, характеризующийся также относительно большим стоксовым сдвигом (8320 см^{-1}), что является ценным качеством при использовании красителей в качестве флуоресцентных зондов для биологических объектов.

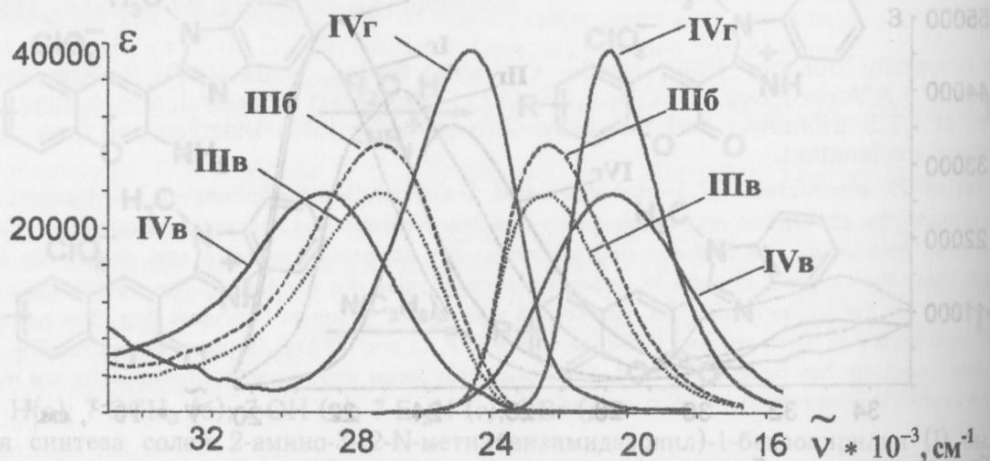


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции наиболее интенсивно люминесцирующих соединений в ацетонитриле

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений Ia-д – IVa-д в кристаллическом состоянии измерялись в таблетках в KBr на спектрофотометрах Spesord M80, и Spesord 75 IR. Электронные спектры поглощения и спектры люминесценции растворов соединений в ацетонитриле при 20 °C измеряли на спектрофотометре Hitachi U-3210 и спектрофлуориметре Hitachi F-4010, соответственно.

1-Метил-2-цианометилбензимидазол получен метилированием 2-цианометилбензимидазола [4] диметилсульфатом в водном растворе NaOH [5]. Продукт очищали хроматографически на колонке с Al_2O_3 (элюент CCl_4), и перекристаллизовывали из октана. Выход 20%. $T_{пл}$ 118 °C. ИК (KBr): 2150 cm^{-1} ($C\equiv N$), 2950 cm^{-1} (CH_3).

Перхлорат 1-метил-2-цианометилбензимидазолия получали обработкой раствора 1-метил-2-цианометилбензимидазола в ацетонитриле эквимолярным количеством 70% хлорной кислоты. После упаривания растворителя получали перхлорат 1-метил-2-цианометилбензимидазолия. Выход 94%. $T_{пл}$ 140 °C. ИК(KBr): 1100 cm^{-1} (ClO_4^-).

Синтез перхлоратов 7-*R*-2-амино-3-(*N*-метилбензимидазол-2)-1-бензопирилия. К раствору 0.01 моля замещенного салицилового альдегида в 20 мл пропанола-2 добавляли 2.7 г (0.01 моля) перхлората 1-метил-2-цианометилбензимидазолия и нагревали до полного растворения. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила.

Синтез 3-(*N*-метилбензимидазол-2)иминокумаринов. К раствору 2.7 г (0.01 моля) 1-метил-2-цианометилбензимидазола и 0.01 моля замещенного салицилового альдегида в 20 мл пропанола-2 добавляли 1 мл пиперидина и выдерживали при комнатной температуре до прекращения выпадения осадка. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила.

Синтез перхлоратов 2-(7-*R*-кумаринил-3)-*N*-метилбензимидазолия. Перхлорат 7-*R*-2-амино-3-(*N*-метилбензимидазол-2)-1-бензопирилия (Ia-д, 0.01 моля) помещали в смесь пропанола-2 и 50%-ной хлорной кислоты (1:1 по объему) и кипятили с обратным холодильником 0.5 часа. Затем раствор охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила.

Синтез 3-(*N*-метилбензимидазол-2)кумаринов. К взвеси 0.01М перхлората 7-*R*-2-(3-кумаринил)-*N*-метилбензимидазолия в 20 мл пропанола-2 добавляли 2 мл триэтиламина и кипятили с обратным холодильником 5 минут. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила.

Литература

1. Грандберг И.И., Денисов Л.К., Попова О.А. Химия гетероцикл. соед. 1987. № 2. С. 147-174
2. Карасев А.А., Лукацкая Л.Л., Рубцов М.И., Жикол Е.К., Ярмоленко С.Н., Пономарев О.А. Журн. общей химии. 1995. Т. 65. № 9. С. 1547-1557.
3. Grabowski Z.R. Acta Physica Polonica 1987. V. A71. № 5. P. 743-754.
4. Copeland R.A., Day A.R. J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 6 P. 1072-1075.
5. Ozegowski W., Krebs D. J. Prakt. Chem. 1965. V. 29. № 1-2 P. 18-25.

Поступила в редакцию 27 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). A.A.Karasyov, L.L.Lukatskya, M.I.Rubtsov, Z.A.Sizova, A.O.Doroshenko. Synthesis and spectral properties of 3-(*N*-methylbenzimidazolyl-2)coumarin derivatives.

Systematic series of iminocoumarins, coumarins with *N*-methylbenzimidazole moiety in position 3 and their salts with perchloric acid were synthesized by condensation of substituted salicylic aldehydes with cyanomethyl-2-(*N*-methylbenzimidazole) or corresponding perchlorate. It was observed, that spectral properties of the synthesized compounds are influenced considerably by the sterical effect of methyl group introduced into benzimidazole cycle.

УДК 547.7/8

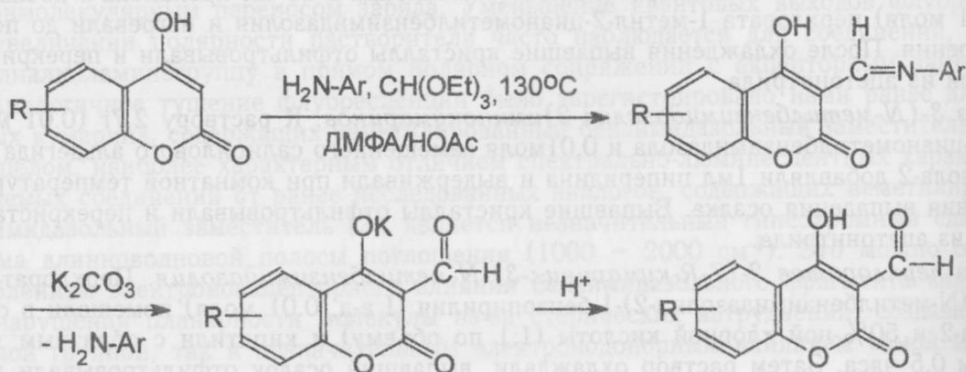
ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.

IV. 3-(N-АРИЛФОРМИМИДОИЛ)-4-ГИДРОКСИ-R-КУМАРИНЫ

© 1999 А.П.Шкумат

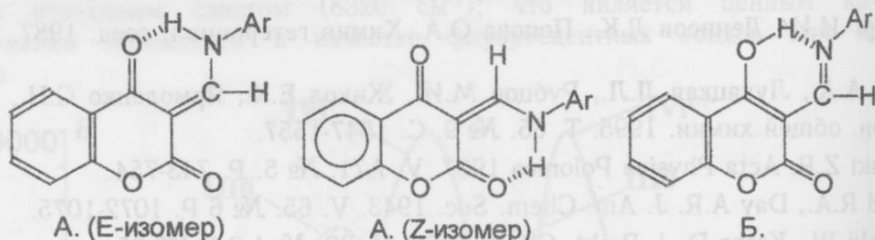
Синтезирован и исследован систематический ряд 3-(N-арилформимидоил)-4-гидрокси-R-кумаринов. Обсуждены данные спектров поглощения и люминесценции.

Ранее нами [1] был синтезирован перегруппировкой алкиловых эфиров хромон-3-карбоновых кислот и подробно изучен систематический ряд 4-гидрокси-3-формил-R-кумаринов. Исследуя альтернативный путь получения 4-гидрокси-3-формил-R-кумаринов [2, 3]



мы обратили внимание на то, что 3-(N-арилформимидоил)-4-гидрокси-R-кумарины проявляют люминесцентные свойства.

Следует отметить, что Олинжер и соавторы [3] с использованием данных ЯМР и ИК спектроскопии показали, что указанные соединения в растворах ДМСО могут находиться в виде двух форм: форма А [3-анилинометил-2,4-хромандионы] и форма Б [3-(N-арилформимидоил)-4-гидроксикумарины].



Анализ приведенных формул показывает, что только форма Б (основание Шиффа), имеющая достаточную π -систему, будет обладать люминесцентными свойствами.

Для получения 3-(N-арилформимидоил)-4-гидроксикумаринов (соед. I - XI) в реакцию с 4-гидроксикумарином были введены: анилин, 4-метилаанилин, 4-метоксианилин, 4-диэтиламиноанилин, 4-хлоранилин, 4-броманилин, 4-нитроанилин, 1-аминонафталин, 2-аминопиридин, 4-аминопиридин, 3-амино-1,5-дифенил-2-пиразолин.

Реакция 4-гидроксикумарина с замещенными анилинами и триэтиловым эфиром ортомуравьиной кислоты, производилась в смеси равных объемов диметилформамида и ледяной уксусной кислоты. За ходом реакции следили с помощью тонкослойной хроматографии микропроб реакционной среды. Полученные нами 3-(N-арилформимидоил)-4-гидроксикумарины представляют собой окрашенные кристаллические вещества, при ультра-

рафиолетовом освещении интенсивно люминесцирующие в твердом состоянии от синего до желтого цвета, а также люминесцирующие в растворах ДМСО и очень слабо — в других апротонных полярных растворителях. Все они ограниченно растворимы в бензоле, *o*-, *m*-, *p*-ксилоле, хорошо растворимы в ацетонитриле, ДМФА, ДМСО, в смеси толуола и диметилформамида, ксилола и диметилформамида.

Основания Шиффа, как известно, можно получить взаимодействием соответствующих альдегидов и аминов. Для соединения III был проведен встречный синтез: взаимодействием 4-гидрокси-3-формилкумарина с *p*-аниридином в этаноле получен идентичный продукт (см. таблицу). Замещенные 3-(*N*-арилформимидоил)-4-гидрокси-*R*-кумарины (соед. XII — XVII) были получены аналогично, так как более доступными для нас были 4-гидрокси-3-формил-*R*-кумарины.

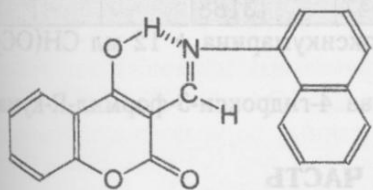
Пираны-2, к которым относятся и кумарины, в соответствии с литературными данными [4], в ИК-спектрах имеют ряд характеристических частот: частоту валентных колебаний группы $>C=O$ ($\tilde{\nu}_{C=O}$) — $1695-1730\text{ см}^{-1}$, ряд характеристических частот, связанных с колебаниями гетероцикла ($\tilde{\nu}_{\text{гет}}$): $1612-1667\text{ см}^{-1}$, $1530-1570\text{ см}^{-1}$, около 1250 см^{-1} .

На основании литературных данных поглощение в области $1580-1660\text{ см}^{-1}$ можно связать также с поглощением $>C=N$ - группы ($\tilde{\nu}_{C=N}$), хотя данное отнесение и не может считаться однозначным, так как в этой области наблюдается еще поглощение, обусловленное арилами и гетероциклами.

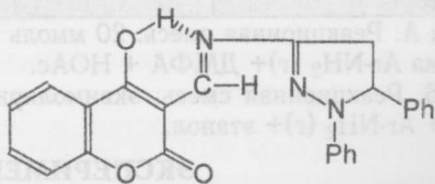
Для доказательства строения полученных 3-(*N*-арилформимидоил)-4-гидрокси-*R*-кумаринов, кроме выше указанных частот поглощения могут быть приняты во внимание частоты структурированных полос поглощения ассоциированной гидроксильной группы ($\tilde{\nu}_{OH}$) в области $3050-3300\text{ см}^{-1}$.

Значения найденных частот в ИК-спектрах 3-(*N*-арилформимидоил)-4-гидрокси-*R*-кумаринов — $\tilde{\nu}_{C=N}$, $\tilde{\nu}_{C=O}$ и $\tilde{\nu}_{O-H}$ (таблица 1) не противоречат предполагаемой структуре Б, а с учетом наличия люминесценции у синтезированных соединений — подтверждают ее.

Электронные спектры поглощения изучены для растворов в ацетонитриле. Спектры люминесценции синтезированных 3-(*N*-арилформимидоил)-4-гидрокси-*R*-кумаринов измерялись в твердом состоянии, путем нанесения их на стеклянные пластинки. Введение различных донорных и акцепторных заместителей в пара-положение фенильного радикала синтезированных 3-(*N*-арилформимидоил)-4-гидрокси-*R*-кумаринов вызывает смещение максимумов поглощения, однако только введение сильных электронодонорных заместителей [CH_3O- , $(C_2H_5)_2N-$] и электроноакцепторной нитрогруппы в пара-положение фенила (соед. III, IV, VII), а также замена фенила на 1-нафтил и 3-(1,5-дифенил-2-пиразолин)ил, удлиняющие цепь сопряжения (соед. VIII, XI), приводят к батохромному смещению полосы поглощения.



VIII



XI

Заместители в кумариновом ядре (соединения XII — XVII), не удлиняют и заметно не поляризуют основную хромофорную систему, а поэтому, как и следовало ожидать, не оказывают заметного изменения в положении максимумов поглощения.

Соединения I — XVII в твердом состоянии интенсивно люминесцируют в области $455 - 626\text{ нм}$ с вполне объяснимым влиянием заместителей и в полном соответствии с положениями максимумов длинноволновых полос поглощения. При батохромном смещении последних наблюдается адекватное батофлорное смещение полос люминесценции.

Таблица 1. Синтез 3-(N-арилформимидаил)-4-гидрокси-R-кумаринов взаимодействием 4-гидроксикумарина с анилинами и ортомуравьиным эфиром (метод А) и взаимодействием 4-гидрокси-3-формил-R-кумаринов с анилинами (метод Б), ИК-, электронные спектры поглощения и спектры люминесценции.

№ соед	R	Ar	Данные по синтезу *					ИК спектры (см ⁻¹) (табл. KBr)			ЭСП CH ₃ -CN		Люм. в тв. сост.
			Ме- тод	Ar- NH ₂ , г.	Время реак- ции, ч	Вы- ход, %	Т пл., °C	$\tilde{\nu}$ C-N, $\tilde{\nu}$ гет	$\tilde{\nu}$ C=O	$\tilde{\nu}$ O-H	λ_{ex} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
I	H	Фенил-	A	1.86	0.3	77	206	1650	1735	3120	364	2.77	455
II	H	4-толил-	A	2.14	0.2	65	198	1652	1690	3180	369	2.74	489
III	H	4-анизил-	A	2.46	0.3	67	167	1630	1715	3065	375	2.73	518
IV	H	4-диэтиламино- фенил-	A	3.28	0.3	80	178	1645	1710	3055	432	2.20	567
V	H	4-хлорфенил-	A	2.55	0.2	96	250	1625	1692	3055	367	2.59	471
VI	H	4-бромфенил-	A	3.44	0.2	90	252	1650	1690	3180	368	3.20	475
VII	H	4-нитрофенил-	A	2.76	0.5	72	310	1645	1705	3180	381	4.52	489
VIII	H	1-нафтил-	A	2.86	0.3	75	226	1640	1720	3060	377	2.13	491
IX	H	2-пиридил-	A	2.12	0.4	80	216	1622	1696	3183	363	3.03	463
X	H	4-пиридил-	A	2.12	0.4	78	241	1660	1690	3107	359	2.40	428
XI	H	3-(1.5-дифенил- 2-пиразолин)ил-	A	4.74	0.5	80	246	1611	1691	3275	442	2.32	626
XII	6-F	4-хлорфенил-	B	0.12	0.05	75	189	1648	1690	3154	367	3.02	475
XIII	7- CH ₃	4-анизил-	B	0.12	0.25	65	204	1635	1714	3090	371	2.63	527
XIV	6-Cl	4-хлорфенил-	B	0.11	0.05	79	215	1625	1696	3071	364	-	539
XV	6- CH ₃	4-хлорфенил-	B	0.125	0.1	69	201	1625	1714	3067	360	2.20	492
XVI	7-Cl	4-хлорфенил-	B	0.11	0.1	73	228	1645	1694	3076	361	2.60	475
XVII	7- CH ₃	4-хлорфенил-	B	0.125	0.12	62	219	1626	1696	3066	362	3.04	464

* Метод А. Реакционная смесь: 20 ммоль (3.4г) 4-гидроксикумарина + 12 мл CH(OC₂H₅)₂ + навеска Ar-NH₂ (г) + ДМФА + HOAc.

Метод Б. Реакционная смесь: эквимольные количества 4-гидрокси-3-формил-R-кумаринов (0.2 г) + Ar-NH₂ (г) + этанол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры поглощения 3-(N-арилформимидаил)-4-гидрокси-R-кумаринов (в таблетках KBr) измеряли на ИК-спектрометре IR-75. Электронные спектры поглощения 3-(N-арилформимидаил)-4-гидрокси-R-кумаринов измеряли в растворе ацетонитрила на спектрометре «Hitachi U-3210», а спектры флуоресценции этих соединений — в твердом состоянии на спектрометре «Hitachi F-4010» (длина волны возбуждения — 350 нм).

Синтез 3-(N-арилформимидаил)-4-гидрокси-R-кумаринов.

3-(N-Арилформимидаил)-4-гидроксикумарины (соед. I — XI) получали исходя из 4-гидроксикумарина и эквимольных количеств ароматических (гетероциклических) аминов в растворе триэтилового эфира ортомуравьиной кислоты. Реакция проводилась в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, помещенной в глицериновую баню в соответствии со следующей процедурой:

Метод А. Навеску 4-гидроксикумарина (20 ммоль) растворяли в горячей смеси диметилформамид-ледяная уксусная кислота (1:1). Образующийся раствор смешивали с раствором 20 ммоль ароматического (гетероциклического) амина в 12 мл триэтилового эфира толуомавиной кислоты. Смесь выдерживали 0.2 – 0.5 часа при температуре 130°C. Осадок, выпавший при охлаждении, отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из оксидола, а труднорастворимые – из смеси диметилформамид-ксилол или из диметилформамида. Об индивидуальности полученных веществ судили по результатам тонкослойной хроматографии микропроб на пластинках «Silufol UV-254».

3-(N-Арилформимидаил)-4-гидрокси-R-кумарины получали (соед. III, XII – XVII) исходя из 4-гидрокси-3-формил-R-кумаринов [1] и соответствующих замещенных анилинов.

Метод Б. Навеску 4-гидрокси-3-формил-R-кумарина (0,2 г) растворили при нагревании в минимальном количестве этилового спирта (3-8 мл), добавляли эквимолярное количество замещенного анилина и реакционную массу нагревали с обратным холодильником в течение нескольких минут – до выпадения осадка. Отделенный осадок перекристаллизовывали из спирта, этилацетата или толуола.

Результаты элементного анализа на содержание азота, выполненного по методу Дюма, соответствуют расчетным данным.

Литература

1. Шкумат А.П., Бабич Ю.П., Пивненко Н.С., Казаров А.Э., Поляков В.К., Лаврушин В.Ф., Безуглый В.Д. Журн. общей химии. 1989. Т.59. Вып. 11. С.2618-2625.
2. Bobarevic B., Trkovnik M., Knez V. Bull. Soc. Chem. & Technolog., Sarajevo (Yugoslavia). 1968. V.16. P. 97 – 102.
3. Ollinger P., Wolfbeis O.S., Junek H. Monatsh. Chem. 1975. Ed. 106/4. S. 963 – 971
4. Физические методы в химии гетероциклических соединений /Под ред. А.Катрицкого Л.-Л., Химия, 1966. С. 554 – 555.

Поступила в редакцию 7 октября 1999 г.

Markov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). A.P.Shkumat. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. 3-(N-arylformimidoyl)-4-hydroxy-R-coumarins.

The systematic series of 3-(N-arylformimidoyl)-4-hydroxy-R-coumarins have been synthesized and researched. The data of the absorption and luminescence spectra are discussed.

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.13

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА НАТРИЯ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

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

При температурах 25, 35, 45 и 55 °С измерена электрическая проводимость (ЭП) растворов перхлората натрия в диметилсульфоксиде (0.0003–0.006 моль/л). Определены предельные молярные ЭП и константы ассоциации NaClO_4 в ДМСО. Рассчитаны предельные молярные ЭП ионов и параметры, характеризующие влияние температуры и сольватации на ионную подвижность и ассоциацию. Показана корреляция этих параметров с величинами, характеризующими сольватирующую способность растворителей.

Перхлорат натрия синтезировали по известной методике [1], трижды перекристаллизовывали из воды и сушили до постоянной массы под вакуумом. Диметилсульфоксид (ДМСО) выдерживали в течение недели над оксидом бария и дважды перегоняли под вакуумом. Чистоту растворителя контролировали по величине удельной электропроводности ($2.6 \cdot 10^{-7}$ См/см (25 °С)). Физико-химические свойства ДМСО (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость) взяты из литературных данных [2]. Методика эксперимента и математическая обработка концентрационной зависимости электрической проводимости описаны ранее [3].

Таблица 1. Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости NaClO_4 в ДМСО ($\text{C} \cdot 10^4$ (моль/л), $\Lambda \cdot 10^4$ (См·м²/моль)).

T=298.15K		T=308.15 K		T=318.15 K		T=328.15 K	
С	Λ	С	Λ	С	Λ	С	Λ
3.257	37.25	3.226	44.84	3.197	52.87	3.166	61.32
5.149	36.97	5.100	44.55	5.054	52.56	5.005	61.11
6.084	36.99	6.027	44.53	5.972	52.48	5.914	60.80
7.982	36.84	7.907	44.30	7.835	52.25	7.759	60.60
10.618	36.53	10.519	43.91	10.423	51.81	10.322	60.16
12.932	36.03	12.810	43.39	12.693	51.26	12.571	59.60
17.551	36.03	17.386	43.41	17.227	51.23	17.060	59.39
22.919	35.59	22.704	42.88	22.497	50.62	22.279	60.97
30.202	35.38	29.918	42.61	29.645	50.29	29.358	58.27
39.997	35.11	39.621	42.28	39.260	49.86	38.880	57.85
51.804	34.75	51.317	41.85	50.849	49.35	50.357	57.23
66.962	34.33	66.333	41.34	65.728	48.73	65.092	56.56

В результате обработки были определены значения предельных молярных электрических проводимостей Λ_0 и констант ассоциации K_A NaClO_4 в ДМСО (табл. 2). Для сравнения в табл.2 приведены значения констант ассоциации, рассчитанных по уравнению Эбелинга [4] для модели контактных (КИП) и сольваторазделенных ионных пар (СРИП). Различие между величинами констант ассоциации можно объяснить с двух позиций [3]:

- 1) неучетом в теории Эбелинга близкодействующих некулоновских взаимодействий, мерой которых является межйонный короткодействующий потенциал d_{+-} [5];
- 2) наличием равновесия между контактными и сольваторазделенными ионными парами (X —доля контактных ионных пар).

Таблица 2. Константы ассоциации (л/моль) и параметры ассоциации.

T, K	эксперимент	КИП	СРИП	X	d_{+-}/kT
298.15	2.0	4.61	1.44	0.28	1.7
308.15	2.0	4.51	1.41	0.30	1.7
318.15	2.2	4.45	1.39	0.39	1.3
328.15	2.4	4.43	1.38	0.47	1.1

Положительная кулоновская сольватации. Ка...
ется с повыше...
 $d_{+-} \cdot N_A = \Delta G^*$...
го взаимодействи...
ные значения Δ ...
что ион натрия к...
дается вытеснени...
величин d_{+-}/kT ...
хлората натрия в...
числом DN по Гу...

Таблица 3.

Растворитель
Гексаметилфосфор
Диметилсульфоксид
Тетрагидрофуран
Метанол
Пропиленкарбонат
Сульфолан (303.15)
Ацетонитрил
Ацетон

Второй подход к...
экспериментально с...
константы ассоциа...
ионных пар возрас...
дипольных взаимоде...
Молярная электр...
 $\lambda_{\text{ClO}_4}^{298} = 24.12$
 $\Lambda_{\text{NaBPh}_4}^{298} = 24.74$
 $\lambda_{\text{Bu}_4\text{NBPh}_4}^T \cdot \eta^T = c$
 $\lambda_{\text{Na}^+}^T = \Lambda_{\text{NaBPh}_4}^T - \lambda$

Результаты расчет...
стандартные отклонен...

Таблица 4. Предел

T, K	Λ_0
298.15	38.20±0.06
308.15	45.97±0.07
318.15	54.23±0.06
328.15	62.94±0.06

Предельные молярн...
ростом температуры, ...
Произведение Вальдена...
вале температур велич...

Положительное значение d_{+-}/kT можно объяснить наличием дополнительного (исключая кулоновское взаимодействие) отталкивания между ионами, обусловленного влиянием сольватации. Как и для большинства электролитов в ДМСО [2], значение d_{+-}/kT уменьшается с повышением температуры. Из температурной зависимости d_{+-}/kT по уравнению $N_A = \Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ оценены энтальпийный и энтропийный вклады некулоновского взаимодействия ($\Delta H^* \approx 20$ кДж/моль, $\Delta S^* \approx 50$ Дж/моль·К). Полученные положительные значения ΔH^* и ΔS^* типичны для солей щелочных металлов. Это связывают [6] с тем, что ион натрия координирует молекулы растворителя и образование ионной пары сопровождается вытеснением молекул растворителя из сольватной оболочки. Сопоставляя значения d_{+-}/kT рассчитанные по экспериментальным константам ассоциации [7] для перхлората натрия в ряду растворителей, можно проследить некоторую корреляцию с донорным числом DN по Гутману [8], в которую не вписывается лишь ацетон (табл.3).

Таблица 3. Донорные числа DN [9] и параметры ассоциации $NaClO_4$ в неводных растворителях при 298.15 К.

растворитель	X	d_{+-}/kT	DN
гексаметилфосфортриамид	0.32	1.75	38.8
диметилсульфоксид	0.28	1.7	29.8
тетрагидрофуран	0.97	0.31	20.0
этанол	0.86	0.25	19.1
пропиленкарбонат	0.99	0.01	15.1
сульфолан (303.15 К)	—	-0.33	14.8
ацетонитрил	—	-0.50	14.1
ацетон	—	-0.96	17.0

Второй подход является менее общим и применим только в случае, когда значение экспериментально определенной константы ассоциации не превышает рассчитанного для константы ассоциации контактных ионных пар. С ростом температуры доля контактных ионных пар возрастает, что, вероятно обусловлено относительным ослаблением ион-ионных взаимодействий по сравнению с ион-ионными.

Молярная электрическая проводимость Λ_0 разделена на ионные составляющие по схеме:

$$\lambda_{ClO_4}^{298} = 24.12 \quad [10] \quad (1) \quad \lambda_{Na^+}^{298} = \Lambda_{NaClO_4}^{298} - \lambda_{ClO_4}^{298} \quad (2)$$

$$\Lambda_{NaBPh_4}^{298} = 24.74 \quad [11] \quad (3) \quad \lambda_{BPh_4^-}^{298} = \Lambda_{NaBPh_4}^{298} - \lambda_{Na^+}^{298} \quad (4)$$

$$\lambda_{NaBPh_4}^T \cdot \eta^T = const \quad [11] \quad (5) \quad \lambda_{BPh_4^-}^T \cdot \eta^T = \lambda_{BPh_4^-}^{298} \cdot \eta^{298} \quad (6)$$

$$\lambda_{Na^+}^T = \Lambda_{NaBPh_4}^T - \lambda_{BPh_4^-}^{298} \cdot \frac{\eta^{298}}{\eta^T} \quad (7) \quad \lambda_{ClO_4}^T = \Lambda_{NaClO_4}^T - \lambda_{Na^+}^T \quad (8)$$

Результаты расчета приведены в табл. 4 (в качестве оценки погрешности приведены стандартные отклонения).

Таблица 4. Предельная молярная электрическая проводимость $\Lambda_0 \cdot 10^4$ (См·м²/моль) и числа переноса аниона $NaClO_4$ в ДМСО.

t , К	Λ_0	$\lambda_0(Na^+)$	$\lambda_0(ClO_4^-)$	t_+
298.15	38.20±0.06	14.08	24.12	0.631
308.15	45.97±0.07	17.01	28.96	0.630
318.15	54.23±0.06	20.12	34.11	0.629
328.15	62.94±0.06	23.41	39.54	0.628

Предельные молярные электрические проводимости ионов монотонно увеличиваются с температурой, что во многом обусловлено изменением вязкости растворителя. Приведение Вальдена-Писаржевского ($\lambda_i \eta$) для перхлорат-иона в исследуемом интервале температур величина практически постоянная, тогда как для иона натрия несколько

увеличивается с повышением температуры. Абсолютное значение $\lambda_i \eta$ для иона натрия ($\approx 28 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{Н} \cdot \text{с} / \text{моль}$) меньше, чем для перхлорат-иона ($48.0 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{Н} \cdot \text{с} / \text{моль}$), что свидетельствует о более сильном влиянии сольватного окружения на подвижность иона Na^+ . Увеличение значения $\lambda_i \eta$ для этого иона с температурой в рамках простой гидродинамической теории означает уменьшение радиуса движущейся частицы (радиуса Стокса), что можно связать с ослаблением ион-дипольных взаимодействий. Как известно, произведение Вальдена-Писаржевского или величина обратно пропорциональная ей (радиус Стокса) служит количественной оценкой сольватации.

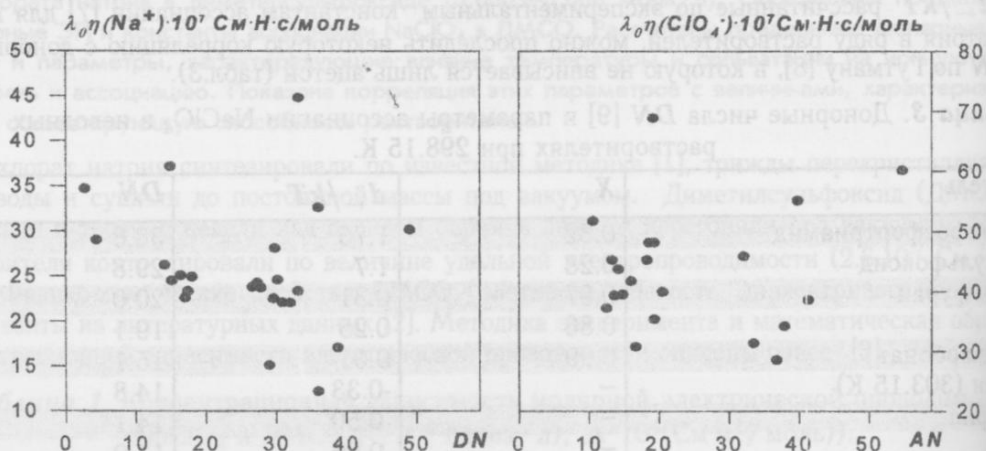


Рис.1 Зависимость произведения Вальдена -Писаржевского ионов от параметров DN [9] и AN [9]

Можно было бы ожидать корреляцию $\lambda_i \eta$ для катионов и анионов с параметрами, характеризующими сольватирующую способность растворителей, в частности с донорными (DN) и акцепторными (AN) числами [8], соответственно. Однако, как видно из рис.1 подобная корреляция не прослеживается.

Более интересно проследить относительную подвижность ионов, что позволяет исключить из рассмотрения влияние динамической вязкости растворителя. На рис.2 представлены зависимости чисел переноса аниона для NaClO_4 от температуры в различных растворителях, рассчитанные по литературным данным [12-16].

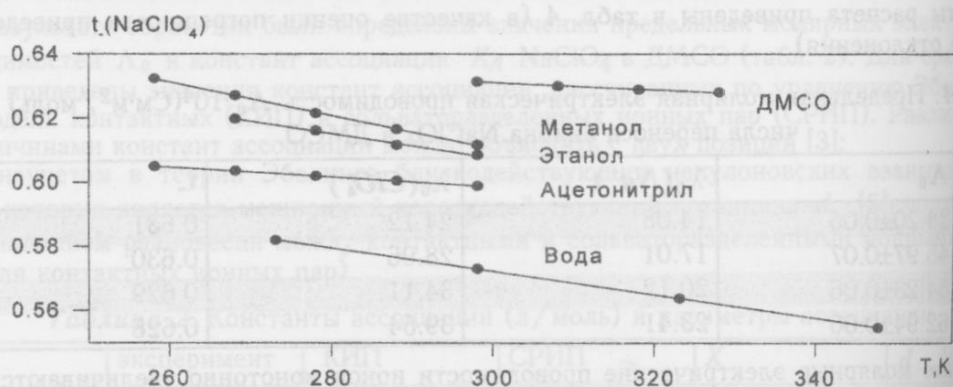
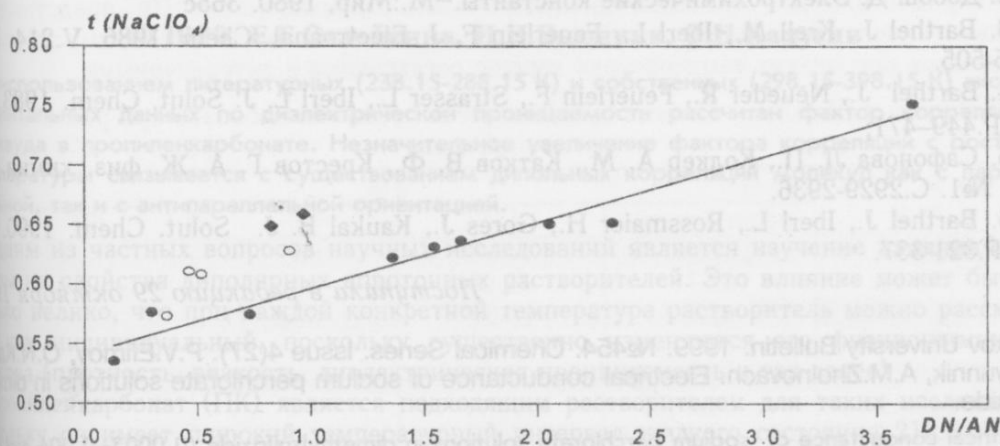


Рис. 2 Температурная зависимость числа переноса аниона для перхлората натрия.

Во всех рассмотренных случаях величина t практически линейно (коэффициент корреляции не менее 0.985) уменьшается с ростом температуры, причем в протонных растворах более значительно, чем в апротонных. Очевидно, что на величину t оказывает влияние сольватация как аниона, так и катиона соли.



Зависимость числа переноса аниона перхлората натрия при 298.15K от отношения параметров сольватации (обозначения см. в тексте).

В качестве количественной меры влияния сольватации в данном случае удобно выразить отношение донорного числа к акцепторному (DN/AN). Зависимость t от DN/AN представлена на рис.3. Наблюдается корреляция t с DN/AN для апротонных растворителей (отмечены черными кружками в порядке возрастания DN/AN : нитрометан, нитробензол, ацетонитрил, ацетон, ДМСО, N,N-диметилформамид, N-метил-2-пирролидон, пиридин, гексаметилфосфортриамид), которая может быть представлена линейной зависимостью:

$$t(\text{NaClO}_4) = 0.54 + 0.055 \frac{DN}{AN} \quad (9)$$

Несколько выше лежат значения для протонных растворителей (белые кружки на рис.3: вода, метанол, этанол, формамид), для пропиленкарбоната и γ -бутиролактона (черные ромбы). Подобные корреляции наблюдаются и для других пар ионов, например, KCl (коэффициент корреляции 0.89), KNO₃ (0.96), KPh₄ (0.86), AgNO₃ (0.91).

Таким образом, число переноса может служить количественной оценкой сольватирующей способности растворителя, учитывающей его донорные и акцепторные свойства. Можно также предположить, что изменение чисел переноса с температурой характеризует изменение сольватирующей способности растворителя.

Литература

1. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
2. Калугин О.Н., Нурэддин Исам, Вьюнник И.Н., Губский С.М. Ж.структ.хим. 1992. № 2. С.88-94.
3. Ефимов П.В., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н., Жолновач А.М. Вестник Харьковского университета. 1999. № 437. Химия. Вып. 3(26) С.129-132.
4. Ebeling W., Z. phys. Chem.(DDR). 1968. V.238. H 5/6. P. 400-402.
5. Rasaiah J. C., Friedman H.L. J. Phys. Chem. 1968. V.72. P. 3352-3353.
6. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256с.
7. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов: Справочник / ред. Г.М. Полторацкого. -Л.: Химия, 1984. 304с.

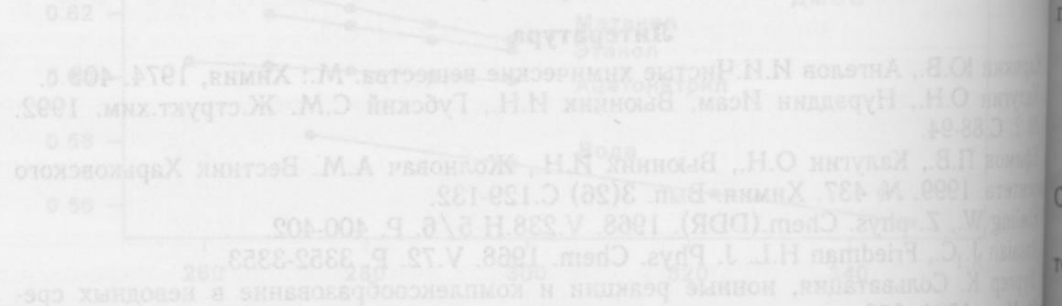
8. Гутман В. Химия координационных соединений в растворах. — М.: Мир, 1971. 220 с.
9. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
10. Della Monica M., Masciopinto D., Tessari G. Trans. Faraday Soc. 1970. V.66. P. 105-114.
11. Калугин О.Н., Нурэддин Исам, Вьюнник И.Н. Ж.структ.хим. 1992. Т.33. С.105-114.
12. Добош Д. Электрохимические константы. — М.: Мир, 1980. 365 с.
13. Barthel J., Krell M., Iberl L., Fenerlein F. J. Electroanal. Chem. 1986. V.214. P. 485-505.
14. Barthel J., Neueder R., Feuerlein F., Strasser L., Iberl L. J. Solut. Chem. 1983. №7. P.449-471;
15. Сафонова Л. П., Колкер А. М., Катков В. Ф., Крестов Г. А. Ж. физ. химии. Т.61. №1. С.2929-2936.
16. Barthel J., Iberl L., Rossmäier H., Gores J., Kaukal B. J. Solut. Chem. 1990. №4. P.321-337.

Поступила в редакцию 29 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). P.V.Efimov, O.N.Kalugin, I.N.Vyunnik, A.M.Zholnovach. Electrical conductance of sodium perchlorate solutions in dimethylsulfoxide.

Electrical conductance of sodium perchlorate solutions in dimethylsulfoxide (0.0003–0.006 mol/l) at temperatures 25, 35, 45 and 55 °C was measured. Limiting molar conductance and association constant of NaClO_4 in DMSO were obtained. Limiting molar conductances of ions were calculated well as parameters characterizing the influence of temperature and solvation on ionic mobility. Correlation of these parameters with quantities that characterize solvating ability of solvents was shown.

Измерены электропроводности растворов перхлората натрия в диметилсульфоксиде (ДМСО) при температурах 25, 35, 45 и 55 °C. Получены предельные молярные электропроводности и константы ассоциации NaClO_4 в ДМСО. Рассчитаны предельные молярные электропроводности ионов, а также параметры, характеризующие влияние температуры и сольватации на ионную подвижность. Показано, что эти параметры коррелируют с величинами, характеризующими способность растворителей сольватировать ионы.



ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 238.15 - 398.15 К

© 1999 Е.Г.Отлейкина, И.Н.Вьюнник, О.Н.Калугин

С использованием литературных (238.15-288.15 К) и собственных (298.15-398.15 К) экспериментальных данных по диэлектрической проницаемости рассчитан фактор корреляции Фурюда в пропиленкарбонате. Незначительное увеличение фактора корреляции с ростом температуры связывается с существованием дипольных корреляций молекул как с параллельной, так и с антипараллельной ориентацией.

Одним из частных вопросов научных исследований является изучение влияния температуры на свойства дипольных апротонных растворителей. Это влияние может быть настолько велико, что при каждой конкретной температуре растворитель можно рассматривать как индивидуальный, поскольку существенно изменяются его физико-химические свойства (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и так далее)

Пропиленкарбонат (ПК) является подходящим растворителем для таких исследований, поскольку он имеет широкий температурный интервал жидкого состояния 218.62-514.9 К. Кроме того, интерес к исследованию этой жидкости обусловлен относительно высоким значением диэлектрической проницаемости $\epsilon=64.92$ при 298.15 К и дипольного момента 4.94 D [1], а также перспективой применения ПК в химических источниках тока [2].

Макроскопические свойства, как и собственная структура жидкости определяются молекулярным строением, характером движения и взаимодействия частиц. Современная теория молекулярных взаимодействий построена на учете сил, действующих между молекулами как на длинных, так и на коротких расстояниях. Количественная оценка последних может быть осуществлена как с помощью методов квантовой химии, так и экспериментальным путем. Среди экспериментальных методов, позволяющих получить такую информацию, особое место занимает диэлькометрия. Кроме того, анализ литературных данных показал, сведения о диэлектрической проницаемости ПК выше 333.15 К отсутствуют.

Диэлектрическая проницаемость пропиленкарбоната была измерена на частоте 10 кГц с помощью мостовой установки переменного тока Р5083 в температурном интервале 215-398.15 К (шаг 10 К).

Пропиленкарбонат очищали по известной из литературы методике [1]. ПК квалификации «for synthesis» (MERCK) в течение двух часов кипятили под вакуумом с безводным оксидом кальция, а затем перегоняли. Для диэлькометрического эксперимента отбирали среднюю фракцию. Чистоту ПК контролировали по электропроводимости ($\kappa=3 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 298.15 К), что хорошо согласуется с литературным значением $2 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [1].

Диэлькометрическая ячейка представляла собой цилиндрический конденсатор, состоящий из двух коаксиальных платиновых цилиндров. Если радиусы цилиндров равны соответственно R_1 и R_2 , то при заполнении пространства между цилиндрами диэлектриком с диэлектрической проницаемостью ϵ , емкость конденсатора C с высотой цилиндра L определяется уравнением [3]:

$$C = \frac{2\epsilon\epsilon_0\pi L}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \quad (1)$$

Измеренная емкость ячейки $C_{\text{изм}}$ представляет собой сумму истинной емкости ячейки $C_{\text{ист}}$ и емкости, связанной с возможными утечками тока $\Delta C_{\text{ут}}$:

$$C_{\text{изм}} = C_{\text{ист}} + \Delta C_{\text{ут}}, \quad (2)$$

$$C_{\text{изм}} = \epsilon K + \Delta C_{\text{ут}}, \quad (3)$$

где K - постоянная характеристика диэлькометрической ячейки, определяемая ее геометрией и геометрическими параметрами.

Для нахождения постоянной К ячейка была откалибрована при 298.15 К по эталонным жидкостям с известными значениями диэлектрической проницаемости: бензол $\epsilon=2.28$ [4], ацетон $\epsilon=20.56$ [1] и диметилсульфоксид $\epsilon=46.45$ [1]. Диэлектрическую проницаемость воздуха принимали равной единице [4]. После обработки калибровочных данных методом наименьших квадратов были получены следующие коэффициенты уравнения $K = 4.96 \pm 0.06$ и $\Delta C_{yt} = 2.0 \pm 1.8$ (пФ).

Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости ПК представлены в таблице 1 вместе с литературными данными. Как видно из анализа таблицы, полученные нами данные при низких температурах хорошо согласуются с литературными.

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость пропиленкарбоната при различных температурах

T, K	ϵ			
	наши данные	[5]	[6]	[7]
298.15	65.0	64.92	65.1	64.98
308.15	62.7	62.58	62.7	62.52
318.15	60.3	60.27	60.5	-
328.15	58.1	58.05	-	-
338.15	55.9	-	-	-
348.15	54.0	-	-	-
358.15	52.0	-	-	-
368.15	50.1	-	-	-
378.15	48.4	-	-	-
388.15	46.9	-	-	-
398.15	45.2	-	-	-

Полученные экспериментальные данные по диэлектрической проницаемости были использованы для расчета корреляционного фактора Кирквуда g_k , характеризующего ближний порядок в жидкости [8]:

$$g_k = \frac{1}{\mu_V^2} \frac{9kTV_M(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{4N_A \pi \epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2},$$

где ϵ и ϵ_∞ — статическая диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая проницаемость на бесконечно большой частоте, μ_V — дипольный момент молекул в вакууме, V_M — молярный объем жидкости. Отличие g_k от единицы связано с наличием коррелирующих ориентационных взаимодействий диполей. Согласно Фрелиху [8], значение $g_k > 1$ указывает на преобладающую параллельную ориентацию диполей в жидкости, $g_k < 1$, преобладает тенденция к антипараллельной ориентации диполей. При $g_k = 1$ имеет место хаотическое распределение ориентаций дипольных моментов молекул. Последний случай соответствует возможному существованию нескольких различных типов ориентации диполей в жидкости, которые взаимно компенсируют друг друга.

Диэлектрическую проницаемость на бесконечно большой частоте ϵ_∞ вычисляли по уравнению Клаузиуса-Моссоти, считая деформационную поляризацию P независимой от температуры [9]:

$$P = \frac{(\epsilon_\infty - 1) M}{(\epsilon_\infty + 2) d}$$

Деформационную поляризацию можно рассчитать как сумму деформационной поляризации связей: $P_{C-C} = 1.16 \text{ см}^3$, $P_{C-H} = 1.72 \text{ см}^3$, $P_{C-O} = 2.10 \text{ см}^3$, $P_{C=O} = 7.46 \text{ см}^3$ [9]. Полученным таким образом деформационная поляризация для ПК равна $P = 28.50 \text{ см}^3$.

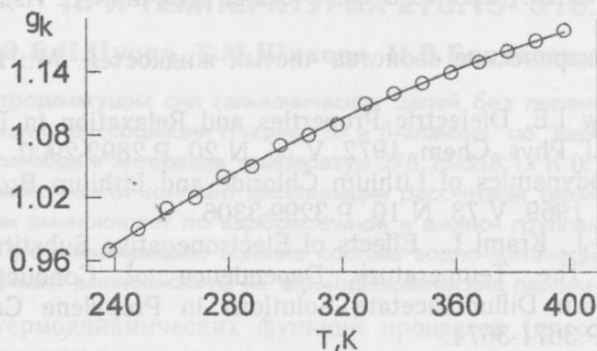
Плотность ПК в интервале температур 238.15-398.15 К рассчитывали по уравнению [10]:

$$d = 1.22637 - 1.0718 \times 10^{-3} t + 7.71 \times 10^{-8} t^2$$

расчета диэлектрической проницаемости ПК в интервале температур 238.15-398.15 К использовали полином, предложенный Бартелем с сотр. [11]:

$$\epsilon = -33.09 + 3.665 \times 10^4 / T - 2.210 \times 10^6 / T^2 \quad (7)$$

на рисунке представлена зависимость фактора Кирквуда от температуры.



1. Политерма фактора Кирквуда g_K в пропиленкарбонате

Как видно из рисунка, с ростом температуры g_K увеличивается и его значение близко к единице, что свидетельствует о наличии в ПК дипольных корреляций как с параллельной, так и с антипараллельной ориентацией. К аналогичному выводу пришли авторы [12], считав фактор Кирквуда для ПК при температурах до 293.15 К. Полученные ими значения g_K также находились в пределах единицы и с ростом температуры увеличивались.

Температурная зависимость и значения g_K , полученные нами для ПК, хорошо согласуются с результатами, опубликованными ранее для диметилсульфоксида и ацетона [13].

Простейшие типы ассоциатов, реализующиеся в жидкостях, молекулы которых обладают значительным дипольным моментом, это циклические и цепочечные структуры, из которых наиболее вероятны циклические димеры с антипараллельным расположением диполей и цепочечные димеры, в которых молекулярные диполи расположены в одном направлении. В работе [14] выполнен полуэмпирический расчет молекулярных орбиталей для получения распределения электронной плотности в молекуле пропиленкарбоната. Предполагалось, что кольцевая система молекулы ПК является планарной с двойной связью в плоскости кольца. Вывод о таком строении молекулы ПК в жидком состоянии был сделан Файнголдом на основании анализа ЯМР спектра пропиленкарбоната [15]. Поскольку наибольшая плотность положительного заряда (+0.503e) согласно [14], сосредоточена на атоме углерода карбонильной группы, а отрицательного (-0.301e) - на атоме кислорода, не входящем в кольцо, то можно предположить, что циклические димеры являются более устойчивыми в ПК, поскольку в них в межмолекулярном взаимодействии участвуют оба атома карбонильной группы, в то время как в цепочечном димере взаимодействие осуществляется только через один из них [16].

При повышении температуры упорядоченные структуры всегда разрушаются, поэтому значительное увеличение фактора Кирквуда в интервале температур 238.15-398.15 К свидетельствует о наличии в пропиленкарбонате значительной доли ассоциатов с антипараллельной ориентацией диполей. Эти выводы подтверждаются спектральными данными. Фини и Мироне [17] исследовали колебательную область карбонильной группы $C=O$ в температурном интервале 223.15-393.15 К в чистом ПК и при различных концентрациях в бензоле методами ИК- и КР-спектроскопии. По результатам спектральных исследований авторами [17] был сделан вывод, что в ПК дипольные силы обуславливают коротковолновые взаимодействия, которые делают возможным спаривание между диполями соседних молекул. Это спаривание ослабляется с увеличением температуры и разрушается при разбавлении в инертном растворителе.

Литература

1. Riddick J., Bunger W.B., Sakano D. Organic Solvents. Physical properties and Methods of purification. 4-edition. New York. Wiley. 1986. 1325 p.
2. Barthel J., Beustrich R., Carl E., Gores H.-J. A New Class of Electrochemically Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes. J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. N 11. P.3565-3571.
3. Бурдун Г.Д., Базакуца В.А. Единицы физических величин. Х.: Изд-во при Харьков. те. 1984. 208 с.
4. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов. 1972. 412 с.
5. Payne R., Theodorow I.E. Dielectric Properties and Relaxation in Ethylene Carbonate and Propylene Carbonate. J. Phys. Chem. 1972. V.76. N 20. P.2892-2900.
6. Salomon M. Thermodynamics of Lithium Chloride and Lithium Bromide in Propylene Carbonate. J. Phys. Chem. 1969. V.73. N 10. P.3299-3306.
7. Barthel J., Gores H.-J., Kraml L. Effects of Electronegative Substituents of Anions on Ion-Pair Formation. 2. The Temperature Dependence of Conductivity of Lithium Trifluoroacetate and Lithium Difluoroacetate Solutions in Propylene Carbonate. J. Phys. Chem. 1996. V.100. N 9. P.3671-3674.
8. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1960. 252 с.
9. Любимов Ю.А., Набоков О.А. Определение деформационной поляризации жидкостей и диэлектрической постоянной на «бесконечно большой частоте». В кн. «Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей». М.: 1986. С.99-120.
10. Casteel J.F., Angel J.R., McNeeley H.B., Sears P.G. Conductance-Viscosity Studies of Some Moderately Concentrated Nonaqueous Electrolyte Solutions from -50 to 125°C. Solutions of Pr_4NBr and Bu_4NI in Propylene Carbonate J. Electrochem. Soc. 1975. V.122. N 3. P.319-324.
11. Barthel J., Feuerlein F. Dielectric Properties of Propylene Carbonate and Propylene Carbonate Solutions. J. Solut. Chem. 1984. V.13. N 6. P.393-417.
12. Simeral L., Amey R.L. Dielectric Properties of Liquid Propylene Carbonate. J. Phys. Chem. 1970. V.74. N 7. P.1443-1446.
13. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Губский С.М., Бескровный В.Н., Нуреддин И. Некулоновские параметры межчастичных взаимодействий в неводных растворах 1-1 электролитов в широком диапазоне температур. Вестн. Харьк. ун-та. 1993. N 337. С.15-32.
14. Yeager H.L., Fedyk J.D., Parker R. J. Spectroscopic Studies of Ionic Solvation in Propylene Carbonate. J. Phys. Chem. 1973. V.77. N 20. P.2407-2410.
15. Finegold H. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Weak Intermolecular Forces in Medium Effects in Saturated Heterocyclic Rings. J. Phys. Chem. 1968. V.72. N 9. P.3333-3350.
16. Перельгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. Ассоциация молекул жидкого пропиленакарбоната по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света. Ж. физ. химии. 1992. Т.66. N 2. С.573-575.
17. Fini G., Mirone P. Evidence for Short-range Orientation Effects in Dipolar Aprotic Liquids from Vibrational Spectroscopy. Pt.1. Ethylene and Propylene Carbonates. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1973. V.16. N 8. P.1243-1248.

Поступила в редакцию 27 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). E.G.Otleikina, I.N.Vyunnik, O.N.Kalugin. Dielectric properties of propylene carbonate in the temperature range 238.15-398.15 K.

The Kirkwood correlation factor in propylene carbonate was calculated by using the literature data (238.15-288.15 K) and own experimental data (298.15-398.15 K) of dielectric constants. Slight growth of correlation factor with temperature increase is connected with existence of molecule dipole correlation both with parallel orientation and with anti-parallel orientation.

541.8:541.13

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИССОЦИИИ ГЛИЦИНА, α - и β - АЛАНИНА В СРЕДЕ ВОДА-МЕТАНОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 278.15- 318.15 К

© 1999 Е.Н.Цурко, Т.М.Шихова, Н.В.Бондарев, Н.В.Денисенко

Методом электродвижущих сил гальванических цепей без переноса определены термодинамические константы диссоциации глицина, α - и β -аланина по карбоксильной и аминогруппе в системе метанол-вода в интервале температур 278.15-318.15 К (с шагом 5 К). На основании температурной зависимости констант диссоциации рассчитаны термодинамические характеристики диссоциации аминокислот по карбоксильной и амино- группам: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии. Проанализировано влияние состава водно-метанольного растворителя и углеводородного радикала аминокислоты на термодинамические параметры диссоциации.

Взаимосвязь термодинамических функций процессов (диссоциации, ассоциации, комплексообразования ионов металлов с электронодонорными лигандами) и сольватации реагентов в растворах [1] позволяет оценить количественные вклады различных видов взаимодействия (растворитель-лиганд, ион-растворитель, ион-ион) в изменение силы биохимически активных веществ (карбоновые кислоты и их производные, аминокислоты и т.п.) и устойчивости комплексов на их основе. Термодинамическая интерпретация молекулярного комплексообразования требует систематического сравнительного анализа свойств водных и неводных растворов электролитов и неэлектролитов.

Аминокислоты являются хорошими модельными электролитами для изучения влияния строения молекулы (структуры, каркаса, длины углеводородной цепи, распределения зарядов) на эффекты среды. Термодинамическое изучение растворов аминокислот представляет интерес для расшифровки механизма диссоциации бидентатного лиганда, выявления влияния природы растворителя и гидрофобности алкильного радикала кислоты на энергетику процессов с участием аминокислот. С точки зрения биоинорганической, биоорганической и биофизической химии аминокислоты представляют особый интерес, так как являются природными биологически активными органическими соединениями, способными к комплексообразованию с ионами металлов, что дает возможность выяснить биологическую роль металлов. Таким образом, актуальными на сегодняшний день представляются исследования энергетики диссоциации и сольватации аминокислот, что позволяет в дальнейшем перейти к изучению термодинамики их комплексообразования с металлоионами.

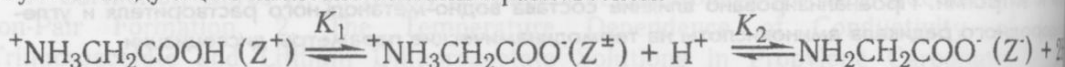
Более полно изучены свойства аминокислот в водных растворах. К последним наиболее систематическим исследованиям диссоциации аминокислот в водно-органических растворах следует отнести исследование кислотно-основных равновесий глицина в водных растворах ДМСО на фоне NaClO_4 ($I=0.3$) при 298 К [2], в водных растворах ацетона и метанола [3]; DL- α -аланина, L-валина, DL-лейцина, DL-валина [4], а также L-изолейцина, пролина, L- и DL- серина [5] в растворителе вода-диоксан, но лишь для двух составов в трех температурах. В этих работах использован метод потенциометрического титрования. В работах Лахири с соавторами исследована растворимость α - аминокислот в смеси вода-метанол [6], вода-этанол [7, 8], диссоциация аминокислот в этих смесях при 298 К [9], скорость ультразвука в водно-этанольных растворах аминокислот [10]. Таким образом, в научной литературе представлен материал, относящийся, главным образом, к определению константы диссоциации при одной температуре и при фиксированной ионной силе раствора. При изучении межчастичных взаимодействий в растворах представляет интерес анализ величин термодинамических констант при различных температурах, позволяющих отыскать стандартные термодинамические характеристики диссоциации. Целенаправленное систематическое политемпературное исследование диссоциации и сольватации заряженных и нейтральной форм аминокислот позволит выявить количественные

вклады сольватации отдельных частиц в изменение силы кислот по амино- и карбоксильной группам.

В данной работе с целью изучения влияния состава смешанного водно-спиртового растворителя и структуры молекулы аминокислоты на термодинамические функции диссоциации аминокислот потенциометрическим методом с использованием гальванических элементов без переноса определены константы и термодинамические параметры диссоциации аминокислот по карбоксильной группе и аминогруппе в системе метанол-вода с содержанием 0, 20, 40, 60, 80, 95; 20, 40; 0, 20, 40, 60, 80, 95 мас. % спирта соответственно в интервале температур 278.15-318.15 К (с шагом 5 К). В качестве объектов исследования выбраны аминокислоты, демонстрирующие закономерно постепенное усложнение структуры (длины и изомерии гидрофобного радикала): глицин, α - и β -аланин.

Экспериментальная часть

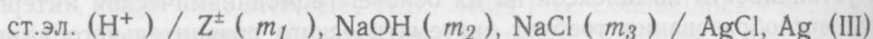
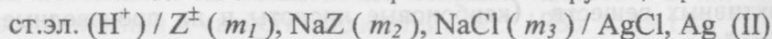
Состояние аминокислоты, например, глицина $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$, в растворе характеризуется следующим кислотно-основным равновесием:



Константы диссоциации определены из измерения ЭДС цепей:



для определения константы диссоциации по карбоксильной группе, K_1 и

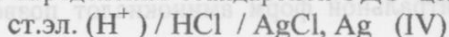


для определения константы диссоциации по аминогруппе, K_2 .

Измерения ЭДС гальванических элементов проведены на потенциометре Р-37-1 с точности 0.01 с рН-метром-милливольтметром рН-121 в качестве нуль-инструмента.

Для приготовления водно-метанольных смесей использовали дважды перегнанный метиловый спирт (исходный реактив «хч», ГОСТ 6995-77), подготовленный к работе по методике [11]. Смешанные растворители готовили весовым методом на основе дважды перегнанной воды. Глицин (исходный реактив «ч») перекристаллизовывали из метанола по методике [12, 13] и сушили при 100 °С. Хлорид натрия использовали «осч», осушенный в вакууме при 120 °С. Глицинат натрия перекристаллизовывали из воды (исходный реактив «осч») и сушили при 100 °С. В работе использовали продажные реактивы L- α -аланина (Reanal, 4255492. С. 010894) и β -аланина (Reanal, Budapest, 37081283) марки «хч», предварительно осушенные на воздухе при 100-101 °С. Растворы соляной кислоты готовили из фиксированного 0.1 НСl («хч»). Концентрацию приготовленных растворов кислот устанавливали титрованием раствором NaOH точно известной концентрации. Щелочные растворы были защищены от доступа CO₂ системой защиты, содержащей натронную известь и аскарит.

ЭДС цепей определяли для 5-8 растворов в каждом смешанном растворителе. Интервал концентраций растворов в элементе (I) составлял при работе с глицином $m_2 \approx 0.01 \pm 0.1$ моль/кг в водных растворах, 0.005 ± 0.08 моль/кг - в 20%, 40 и 60% смеси, 0.004 ± 0.02 моль/кг в 80% смеси, 0.0005 ± 0.015 моль/кг в 95% смеси; при работе с α -аланином - 0.005 ± 0.1 ; при работе с β -аланином - 0.001 ± 0.1 моль/кг в водных растворах, 0.001 ± 0.07 моль/кг в 20% смеси, 0.001 ± 0.05 моль/кг в 40 и 60% смеси, 0.001 ± 0.02 моль/кг в 80% смеси, 0.0005 ± 0.01 моль/кг в 95% смеси; в элементе (II) - $m_1 \approx m_2 \approx 0.005 \pm 0.1$ моль/кг при работе с глицином и α -аланином в водных растворах, 20, 40, 60, 80% смеси; 0.002 ± 0.1 моль/кг в 95% смеси; 0.005 ± 0.06 моль/кг при работе с β -аланином в 0, 20, 40, 60% смеси, 0.01 ± 0.02 моль/кг в 80, 95% смеси (те же интервалы концентраций для элемента (III), где $m_2 \approx m_3 \approx 0.5 m_1$). Измерения проводили параллельно двумя стеклянными электродами. Для каждого раствора проводили 2-3 заполнения ячейки. Воспроизводимость значений ЭДС составляла 0.1-0.5 мВ. Предварительно в каждом растворителе проводили определение стандартной ЭДС цепи, E^0 :



по растворам HCl 5-8 концентраций. Расчет констант диссоциации вели согласно [14, 15]. В расчетах использованы литературные данные по физико-химическим свойствам водно-спиртовых смесей [16-19]. Значения термодинамических констант диссоциации определяли экстраполяцией значений концентрационных констант на нулевую ионную силу (использовано расширенное уравнение Дебая-Хюккеля для ионных коэффициентов активности в виде

$$\lg \gamma_i = -\frac{A I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}} + b I, \quad (1)$$

$$\text{где } A = \frac{e_0^3 (2 \cdot 10^3 N_A \rho)^{1/2}}{8 \pi (\epsilon \epsilon_0 k T)^{3/2}}, \text{ кг}^{1/2} \text{ К}^{3/2} \text{ моль}^{-1/2}, B = \frac{e_0 (2 \cdot 10^3 N_A \rho)^{1/2}}{(\epsilon \epsilon_0 k T)^{1/2}}, \text{ кг}^{1/2} \text{ м}^{-1} \text{ К}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2}, b -$$

эмпирический коэффициент, значение a принимали равным 0.45 нм; ионная сила определяется m_2 для раствора в элементе (I) и $(m_2 + m_3)$ для раствора в элементе (II) и (III)). Значения ионного произведения среды для смесей вода-метанол найдены интерполяцией литературных данных. В литературе имеются значения pK^w для чистых воды [20], метанола [21] в широком интервале температур и для смесей вода-метанол при 25 °C [22]. Температурная зависимость pK^w для воды и низших алифатических спиртов в исследуемом температурном интервале описывается полиномом второй степени:

$$pK^w = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (2)$$

Установлено, что эта зависимость для воды и метанола имеет близкие значения коэффициентов a_1 и a_2 . Тогда температурные зависимости ионного произведения для смесей вода-метанол могут быть описаны полиномами с теми же a_1 и a_2 . Свободный член полинома найден на основании имеющихся литературных данных для смесей при 298 К. Стандартные термодинамические константы диссоциации представлены в табл. 1-3.

Таблица 1. Термодинамические константы диссоциации глицина по карбоксильной группе, $pK_1 (\pm 0.007)$, и по аминогруппе $pK_2 (\pm 0.009)$ в смесях метанол-вода (моляльная шкала)

Т, К	мас. % метанола											
	0	20	40	60	80	95	0	20	40	60	80	95
	pK_1						pK_2					
278.15	2.718	2.719	2.932	3.215	3.831	5.003	10.342	10.108	10.037	9.951	9.899	10.924
283.15	2.407	2.672	2.917	3.184	3.799	5.008	10.193	9.953	9.898	9.797	9.795	10.794
288.15	2.383	2.634	2.886	3.162	3.781	4.953	10.049	9.817	9.751	9.663	9.671	10.685
293.15	2.371	2.605	2.851	3.140	3.762	4.936	9.910	9.616	9.610	9.526	9.575	10.554
298.15	2.351	2.593	2.828	3.125	3.753	4.903	9.780	9.562	9.472	9.403	9.471	10.395
303.15	2.341	2.564	2.800	3.111	3.736	4.876	9.652	9.431	9.350	9.272	9.363	10.303
308.15	2.323	2.551	2.783	3.098	3.727	4.852	9.530	9.299	9.224	9.178	9.277	10.233
313.15	2.318	2.542	2.770	3.086	3.721	4.821	9.412	9.182	9.111	9.053	9.174	10.133
318.15	2.315	2.528	2.762	3.081	3.709	4.805	9.299	9.068	9.003	8.963	9.101	10.070

Таблица 2. Термодинамические константы диссоциации α -аланина по карбоксильной группе, $pK_1 (\pm 0.006)$ и аминогруппе, $pK_2 (\pm 0.01)$ в смесях метанол-вода (моляльная шкала)

Т, К	мас. % метанола			
	20	40	20	40
	pK_1		pK_2	
278.15	2.917	3.084	10.426	10.116
283.15	2.916	3.072	10.307	10.103
288.15	2.896	3.033	10.185	9.892
293.15	2.882	3.019	9.892	9.707
298.15	2.871	3.013	9.783	9.578
303.15	2.837	3.000	9.715	9.446
308.15	2.836	2.986	9.588	9.337
313.15	2.837	2.964	9.445	9.222
318.15	2.837	2.952	9.333	9.109

Таблица 3. Термодинамические константы диссоциации β -аланина по карбоксильной группе, pK_1 (± 0.004), и по аминогруппе, pK_2 (± 0.009), в смесях метанол-вода (моляльная шкала)

Т, К	мас. % метанола											
	0	20	40	60	80	95	0	20	40	60	80	95
	pK_1						pK_2					
278.15	3.620	3.903	4.198	4.550	5.388	6.423	10.724	10.773	10.459	10.281	10.380	12.84
283.15	3.596	3.885	4.157	4.529	5.358	6.402	10.539	10.599	10.328	10.152	10.254	12.66
288.15	3.577	3.852	4.127	4.502	5.312	6.316	10.412	10.464	10.214	10.005	10.098	12.52
293.15	3.559	3.834	4.102	4.486	5.289	6.311	10.268	10.297	10.103	9.897	9.965	12.40
298.15	3.546	3.816	4.079	4.461	5.260	6.237	10.121	10.126	9.933	9.768	9.764	12.31
303.15	3.534	3.791	4.059	4.401	5.211	6.213	9.971	10.002	9.782	9.636	9.635	12.20
308.15	3.529	3.776	4.040	4.403	5.187	6.187	9.850	9.870	9.655	9.478	9.512	12.08
313.15	3.523	3.754	4.024	4.376	5.154	6.151	9.729	9.750	9.525	9.345	9.405	11.94
318.15	3.520	3.735	4.008	4.369	5.138	6.124	9.605	9.623	9.405	9.228	9.319	11.94

Температурная зависимость pK диссоциации кислот аппроксимирована уравнением Харнеда-Робинсона:

$$pK = A_1/T + A_2 + A_3T \quad (3)$$

что позволило рассчитать термодинамические параметры диссоциации по формулам:

$$\Delta G_d^0 = 2.303 R (A_1 + A_2T + A_3T^2) \quad (4)$$

$$\Delta S_d^0 = -2.303 R (A_2 + 2 A_3T) \quad (5)$$

$$\Delta H_d^0 = 2.303 R (A_1 - A_3 T^2) \quad (6)$$

Термодинамические функции диссоциации α -аланина в воде рассчитаны по литературным данным. Стандартные термодинамические характеристики диссоциации представлены в табл. 4.

Таблица 4. Термодинамические функции диссоциации глицина по карбоксильной группе в смесях метанол-вода

Т, К	мас. % метанола																	
	0	20	40	60	80	95	0	20	40	60	80	95	0	20	40	60	80	95
	$\Delta G^0_{d,1}$, кДж/моль						$\Delta H^0_{d,1}$, кДж/моль						$-\Delta S^0_{d,1}$, Дж/(моль К)					
278.15	12.90	14.46	15.66	17.11	20.39	26.83	6.3	12.9	10.3	8.6	7.6	12.0	24	6	19	31	46	51
283.15	13.02	14.50	15.76	17.27	20.62	27.10	5.9	11.6	9.7	7.9	6.9	11.5	25	10	22	33	49	53
288.15	13.15	14.56	15.88	17.44	20.87	27.38	5.5	10.3	9.0	7.1	6.2	11.0	27	15	24	36	51	57
293.15	13.28	14.64	16.00	17.76	21.13	27.67	5.1	8.9	8.4	6.3	5.5	10.5	28	20	26	39	53	58
298.15	13.28	14.75	16.14	17.83	21.41	27.97	4.7	7.6	7.7	5.5	4.8	9.9	29	24	28	41	56	61
303.15	13.58	14.89	16.28	18.04	21.69	28.28	4.2	6.2	7.1	4.7	4.0	9.4	31	29	30	44	58	63
308.15	13.74	15.04	16.44	18.27	21.99	28.59	3.8	4.8	6.4	3.8	3.3	8.8	32	33	33	47	61	66
313.15	13.90	15.22	16.61	18.51	22.30	28.92	3.3	3.3	5.7	3.0	2.5	8.3	34	38	35	50	63	68
318.15	14.08	15.42	16.79	18.77	22.62	29.25	2.9	1.9	5.0	2.1	1.8	7.7	35	43	37	52	66	71

Таблица 5. Термодинамические функции диссоциации глицина по аминогруппе в смесях метанол-вода

Т, К	мас. % метанола																	
	0	20	40	60	80	95	0	20	40	60	80	95	0	20	40	60	80	95
	$\Delta G^0_{d,2}$, кДж/моль						$\Delta H^0_{d,2}$, кДж/моль						$-\Delta S^0_{d,2}$, Дж/(моль К)					
278.15	55.08	53.81	53.49	52.99	52.72	58.25	45.2	46.1	45.9	45.4	35.0	45.0	36	28	27	27	64	44
283.15	55.26	53.95	53.63	53.13	53.04	58.53	45.0	45.5	45.5	44.5	34.8	43.0	36	30	29	30	64	55
288.15	55.45	54.11	53.78	53.29	53.36	58.84	44.7	44.8	45.0	43.6	34.6	41.0	37	32	30	34	65	62
293.15	55.64	54.27	53.93	53.47	53.69	59.16	44.4	44.1	44.6	42.7	34.5	38.9	38	35	32	37	66	69
298.15	55.83	54.45	54.10	53.66	54.02	59.43	44.1	43.4	44.1	41.8	34.2	36.8	39	37	33	40	66	78
303.15	56.03	54.64	54.27	53.87	54.35	59.72	43.9	42.7	43.7	40.9	34.1	35.7	40	39	35	43	67	79
308.15	56.23	54.85	54.45	54.09	54.69	60.35	43.6	42.0	43.2	39.9	33.8	34.9	41	42	37	46	68	85
313.15	56.44	55.06	54.63	54.33	55.03	60.81	43.3	41.3	42.7	38.9	33.6	34.4	42	44	38	49	68	94
318.15	56.65	55.28	54.83	54.58	55.38	61.39	43.0	40.6	42.2	37.9	33.5	33.8	43	46	40	52	69	107

Таблица 6. Термодинамические функции диссоциации α-аланина по карбоксильной группе (I) и по аминогруппе (II) в смесях метанол-вода

T, К	мас. % метанола					
	I			II		
	ΔG ⁰ _{d,1} , кДж/моль			ΔG ⁰ _{d,2} , кДж/моль		
	0	20	40	0	20	40
278.15		15.58	16.41		55.64	54.16
283.15		15.76	16.60		55.70	54.30
288.15		15.94	16.79		55.79	54.44
293.15	13.18	16.14	16.98	56.13	55.90	54.60
298.15	13.35	16.34	17.17	56.32	56.04	54.75
303.15	13.53	16.55	17.37	56.51	56.21	55.00
308.15	13.72	16.77	17.57	56.70	56.40	55.07
313.15	13.92	16.99	17.78	56.91	56.62	55.24
318.15	14.14	17.23	17.99	57.10	56.87	55.41

ΔH ⁰ _{d,1} , кДж/моль			ΔH ⁰ _{d,2} , кДж/моль		
278.15		5.9	6.2		53.1
283.15		5.5	6.0		51.6
288.15		5.0	5.8		50.1
293.15	3.7	4.5	5.6	45.5	48.5
298.15	2.9	4.0	5.4	45.2	46.9
303.15	2.3	3.5	5.2	44.9	45.3
308.15	1.6	3.1	5.0	44.7	43.7
313.15	0.9	2.5	4.8	44.4	41.9
318.15	0.1	2.1	4.6	44.1	40.3

-ΔS ⁰ _{d,1} , Дж/(моль К)			-ΔS ⁰ _{d,2} , Дж/(моль К)		
278.15		35	37		9
283.15		36	37		14
288.15		38	38.0		20
293.15	32	40	39	36	25
298.15	34	41	39	37	31
303.15	37	43	40	38	36
308.15	39	45	41	39	41
313.15	42	46	41	40	47
318.15	44	48	42	41	52

Таблица 7. Термодинамические функции диссоциации β-аланина по карбоксильной группе в смесях метанол-вода

Т, К	мас. % метанола																	
	0	20	40	60	80	95	0	20	40	60	80	95	0	20	40	60	80	95
	$\Delta G^0_{d,1}$, кДж/моль						$\Delta H^0_{d,1}$, кДж/моль						$-\Delta S^0_{d,1}$, Дж/(моль К)					
278.15	19.26	20.78	22.33	24.25	28.70	34.23	7.4	7.3	10.7	8.6	11.2	15.5	43	49	42	56	63	67
283.15	19.49	21.03	22.54	24.53	29.01	34.58	6.6	7.2	9.9	8.5	11.2	14.9	46	49	45	57	63	70
288.15	19.72	21.27	22.77	24.82	29.32	34.93	5.7	7.2	9.2	8.4	11.7	14.3	49	49	47	57	63	72
293.15	19.97	21.51	23.02	25.10	29.64	35.30	4.9	7.2	8.5	8.4	11.0	13.6	51	49	50	57	64	74
298.15	20.23	21.76	23.27	25.39	29.96	35.67	4.0	7.1	7.7	8.3	11.1	13.0	54	49	52	57	64	76
303.15	20.51	22.01	23.54	25.68	30.28	36.06	3.2	7.1	6.9	8.2	11.1	12.3	57	49	55	58	64	78
308.15	20.81	22.25	23.82	25.97	30.60	36.46	2.3	7.1	6.2	8.1	11.0	11.6	60	49	57	58	64	81
313.15	21.11	22.50	24.11	26.26	30.92	36.87	1.4	7.0	5.4	8.0	11.0	10.9	63	49	60	58	65	83
318.15	21.44	22.75	24.42	26.55	31.24	37.29	0.5	6.7	4.6	7.9	11.0	10.2	66	49	62	59	65	85

Таблица 8. Термодинамические функции диссоциации β-аланина по аминогруппе в смесях метанол – вода

Т, К	мас. % метанола																	
	0	20	40	60	80	95	0	20	40	60	80	95	0	20	40	60	80	95
	$\Delta G^0_{d,2}$, кДж/моль						$\Delta H^0_{d,2}$, кДж/моль						$-\Delta S^0_{d,2}$, Дж/(моль·К)					
278.15	57.05	57.36	56.13	54.81	55.41	68.32	48.0	51.6	48.7	44.1	52.0	47.4	32	21	27	38	13	3
283.15	57.21	57.47	56.26	55.00	55.49	68.72	47.8	50.9	48.6	44.4	50.7	45.1	33	23	27	37	17	8
288.15	57.38	57.60	56.40	55.19	55.59	69.16	47.6	50.2	48.6	44.7	49.5	42.7	34	26	27	36	21	4
293.15	57.55	57.73	56.54	55.37	55.71	69.64	47.3	49.4	48.5	45.0	48.2	40.3	35	28	27	35	26	10
298.15	57.73	57.88	56.68	55.54	55.85	70.15	47.0	48.7	48.5	45.4	47.0	37.8	36	31	28	34	30	16
303.15	57.91	58.04	56.82	55.71	56.01	70.72	46.8	48.0	48.4	45.7	45.6	35.3	37	33	28	33	34	11
308.15	58.10	58.22	56.96	55.87	56.19	71.33	46.5	47.2	48.4	46.0	44.3	32.8	38	36	28	32	39	12
313.15	58.29	58.40	57.10	56.03	56.39	71.97	46.2	46.4	48.3	46.3	43.0	30.2	39	38	28	31	43	11
318.15	58.48	58.60	57.24	56.18	56.62	72.66	46.0	45.6	48.2	46.7	41.5	27.6	39	41	28	30	47	14

Обсуждение результатов

Изменение констант равновесий и других термодинамических функций диссоциации обусловлено эффектом среды, эффектом заместителей и влиянием растворителя на эффект заместителей [23].

Влияние состава растворителя на константу диссоциации

При переходе от воды к спирту уменьшается сила кислот (табл.1-3) по карбоксильной группе, pK_1 увеличивается, что свидетельствует о сдвиге равновесия в сторону образования протонированной формы аминокислоты $^+NH_3CH_2COOH$. Подобная зависимость наблюдается для большинства карбоновых кислот в водно-органических средах и обусловлена снижением диэлектрической проницаемости по мере возрастания содержания органического компонента в системе. При низких температурах (278.15-293.15 К) сила аминокислот по карбоксильной группе зависит как от энтропии, так и от энтальпии процесса (табл. 4-8). Константа диссоциации по аминогруппе контролируется, в основном, энтальпийным вкладом в энергию Гиббса диссоциации кислот, за исключением смесей с большим содержанием метанола (80, 95 мас.%) при высоких температурах (табл.4-8). Зависимость pK_2 от состава смешанного растворителя проходит через минимум, характерный и для других катионных кислот, в частности, аминокислот в водно-органических смесях [24]. Таким образом, состав растворителя существенно влияет на кислотно-основное равновесие в системе.

Зависимость константы диссоциации от природы аминокислоты

Как и в водных растворах [25], в водно-метанольных смесях увеличение длины углеводородного радикала практически не меняет величину pK при различных температурах (глицин, α-аланин). Положение аминогруппы аминокислоты (α-аминокислота, β-аминокислота) существенно влияют на абсолютное значение константы диссоциации. При замещении H-атома в карбоновой кислоте аминогруппой (аминокислота) увеличивает кислотный характер электролита (диссоциация по карбоксильной группе). Перемещение аминогруппы по цепи в сторону удаления от карбоксильной группы (β-аланин) повышает основность аминокислоты по амино- и карбоксильной группам.

Константа диссоциации глицина по карбоксильной группе как функция состава среды коррелирует с pK диссоциации карбоновых кислот. Константа диссоциации по аминогруппе коррелирует с pK диссоциации аминов. Как видно из рис.1, зависимость $pK_1 = f(pK(CH_3COOH))$ и $pK_2 = f(pK(NH_4^+))$ в системе вода-метанол линейна, что может быть использовано для оценки констант диссоциации при других составах. Наличие подобной корреляции свидетельствует об одинаковом механизме диссоциации аминокислоты по карбоксильной группе и карбоновой кислоты; диссоциации аминокислоты по аминогруппе и амина. Сольватационные особенности аминокислот и сложности в их интерпретации связаны с наличием двух взаимодействий: цвиттер-ионной группы и алифатического радикала. Гидрофобная и гидрофильная сольватация вносят индивидуальные вклады в сольватационные эффекты. Раздельное рассмотрение этих вкладов, а также обобщение результатов для аминокислот с раз-

ной структурой и заместителями, необходимо в дальнейшем для трактовки кислотно-основных взаимодействий в растворах аминокислот.

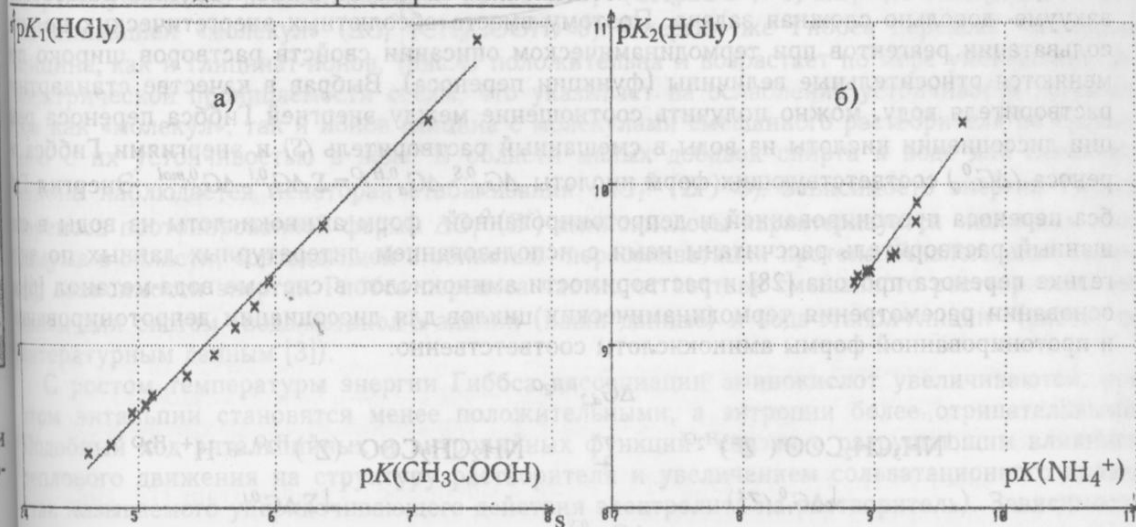


Рис. 1. Корреляция pK_1 глицина (HGly) с константой диссоциации уксусной кислоты (данные [26, 27]) (а) и pK_2 глицина с константой диссоциации иона аммония (данные [27]) (б) в системе вода-метанол, $T=298.15 \text{ K}$

Термодинамические функции диссоциации и переноса

Энергия Гиббса диссоциации по карбоксильной группе, в соответствии с изменением величин pK_1 , монотонно растет с увеличением концентрации спирта в системе, а зависимость энергии Гиббса диссоциации по аминогруппе проходит через минимум (рис.2). Таким образом, для диссоциации цвиттериона ($Z^\pm$) вклад диэлектрической проницаемости растворителя не является определяющим. Для качественной трактовки зависимостей pK_2 и $\Delta G_{d,2}$ от состава смешанного растворителя необходимо рассматривать донорно-акцепторные характеристики среды и специфику сольватации реагентов.

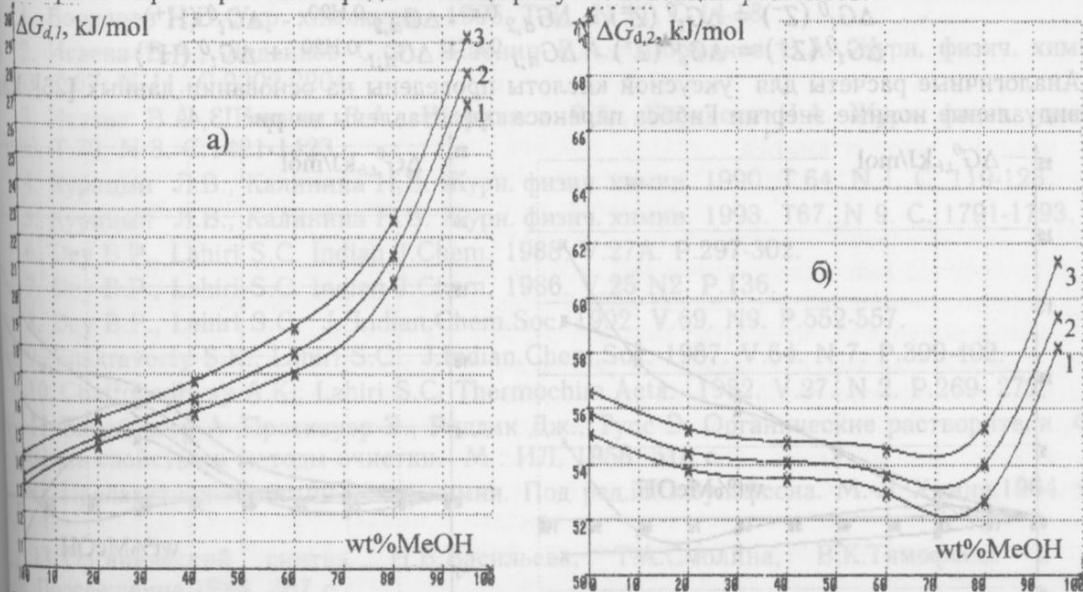
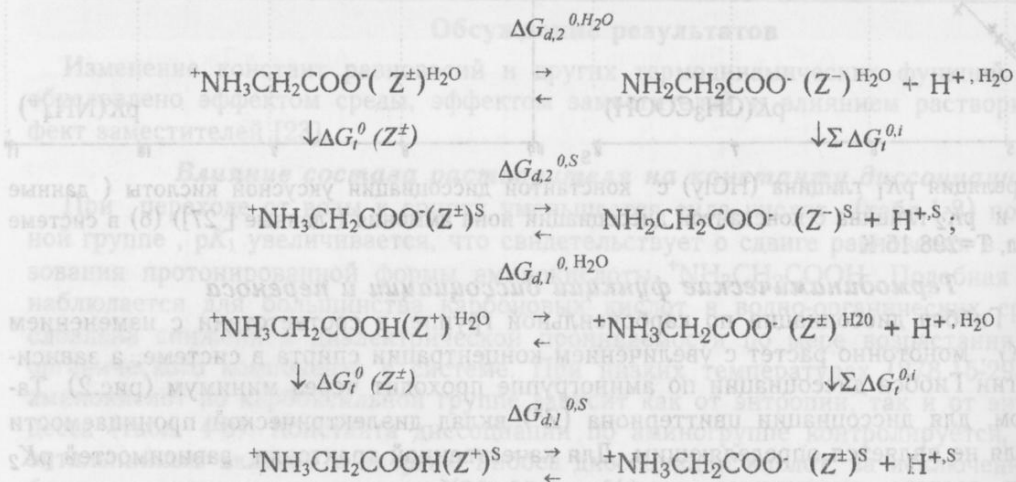


Рис. 2. Энергия Гиббса диссоциации глицина по карбоксильной (а) и по аминогруппе (б) в системе вода-метанол при температурах 278.15 K (1), 298.15 K (2), 318.15 K (3)

В свете единой количественной теории диссоциации, предложенной Н.А.Измайловым, энергия Гиббса диссоциации электролита (ΔG_d^0) определяется энергетикой сольватации ионов ($\Sigma \Delta G_s^{0,i}$) и молекул ($\Delta G_s^{0,mol}$):

$$\Delta G_d^0 = \Delta G_d^{vac} + \sum \Delta G_s^{0,i} - \Delta G_s^{0,mol} \quad (7)$$

Определение константы диссоциации аминокислоты, как и любого другого вещества, в вакууме довольно сложная задача. Поэтому вместо абсолютных энергетических величин сольватации реагентов при термодинамическом описании свойств растворов широко применяются относительные величины (функции переноса). Выбрав в качестве стандартного растворителя воду, можно получить соотношение между энергией Гиббса переноса реакции диссоциации кислоты из воды в смешанный растворитель (S) и энергиями Гиббса переноса (ΔG_t^0) соответствующих форм кислоты $\Delta G_d^{0,S} - \Delta G_d^{0,H_2O} = \sum \Delta G_t^{0,i} - \Delta G_t^{0,mol}$. Энергия Гиббса переноса протонированной и депротонированной форм аминокислоты из воды в смешанный растворитель рассчитаны нами с использованием литературных данных по энергетике переноса протона [28] и растворимости аминокислот в системе вода-метанол [6] на основании рассмотрения термодинамических циклов для диссоциации депротонированной и протонированной формы аминокислоты соответственно:



по соотношениям:

$$\Delta G_t^0(Z^-) = \Delta G_t^0(Z^\pm) + \Delta G_{d,2}^{0,S} - \Delta G_{d,2}^{0,H_2O} - \Delta G_t^0(\text{H}^+) \quad (8)$$

$$\Delta G_t^0(Z^+) = \Delta G_t^0(Z^\pm) - \Delta G_{d,1}^{0,S} + \Delta G_{d,1}^{0,H_2O} + \Delta G_t^0(\text{H}^+) \quad (9)$$

Аналогичные расчеты для уксусной кислоты проведены на основании данных [26]. Индивидуальные ионные энергии Гиббса переноса представлены на рис. 3,4.

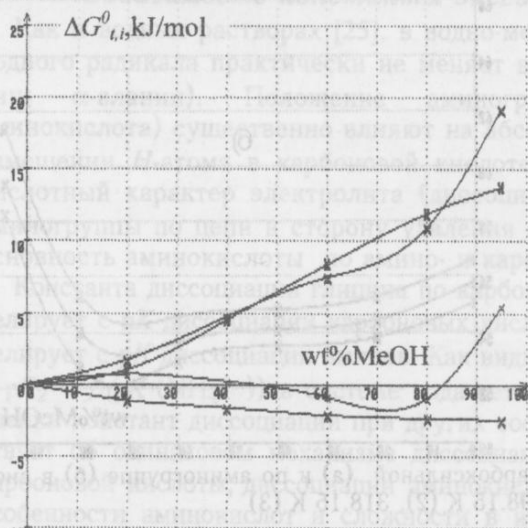


Рис. 3. Энергия Гиббса переноса молекул (1), ионов (2) уксусной кислоты, ацетат-аниона (3) и протона (4) в системе вода-метанол (по данным [26]), T=298.15 K

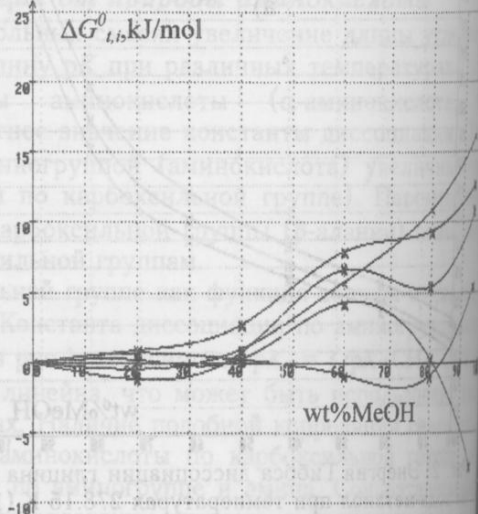


Рис. 4. Энергия Гиббса переноса «молекулы» (Z±) глицина (1), ионов (2), депротонированной (Z=Gly⁻) (3) и протонированной (Z⁺=H₂Gly⁺) (4) форм глицина и протона (5) [28] в системе вода-метанол, T = 298.15 K

(7) Уменьшение силы уксусной кислоты (рис.3) при постепенной замене воды на метиловый спирт обусловлено дестабилизацией ионов ($\Delta G_i^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) > 0$, $\Delta G_i^0(\text{H}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-) > 0$) и стабилизацией «молекул» ($\Delta G_i^0(\text{CH}_3\text{COOH}) < 0$). Энергия же Гиббса переноса «молекул» глицина, как и глицинат-ионов, (рис.4) положительна и возрастает по мере уменьшения диэлектрической проницаемости среды, что указывает на ослабление устойчивости комплексов как «молекул», так и ионов глицина с молекулами смешанного растворителя по сравнению с их устойчивостью в воде. В области малых добавок спирта к воде для глицинат-аниона наблюдается некоторая стабилизация ($\Delta G_i^0(Z^-) < 0$). Зависимость энергии Гиббса переноса протонированной формы $\Delta G_i^0(Z^+)$ аминокислоты характеризуется наличием максимума в области, совпадающей с областью пересольватации протона. Аналогичный характер зависимости энергии Гиббса переноса частиц от состава смешанного растворителя выявлен для систем вода-метанол- α -аланин (наши данные) и вода-этанол-глицин (расчет по литературным данным [3]).

С ростом температуры энергии Гиббса диссоциации аминокислот увеличиваются, при этом энтальпии становятся менее положительными, а энтропии более отрицательными. Подобный ход энтальпийных и энтропийных функций связан с разрушающим влиянием теплового движения на структуру растворителя и увеличением сольватационного вклада (так называемого упорядочивающего действия электролита на растворитель). Зависимости энтальпии и энтропии диссоциации глицина и β -аланина от состава водно-метанольного растворителя при низких температурах проходят через максимум, отвечающий составу $X = 0.1 - 0.2$ мольн.д.

Отмеченные факты свидетельствуют о различных энергетических вкладах сольватации частиц (нейтральная, протонированная, депротонированная формы кислот, протон) в изменение термодинамических параметров процесса диссоциации аминокислот в водно-метанольной среде. Исследования систем вода — органический растворитель-аминокислота методами калориметрии могут быть полезными для выявления энергетических (энтальпийных) и структурных (энтропийных) вкладов в изменение энергии Гиббса сольватации (переноса) частиц.

Литература

- (8) 1. Бондарев Н.В. Укр. хим.журн. 1995. Т.61. N 11. С.14-18.
- (9) 2. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. Журн. физич. химии. 1993. Т.67. N 11. С.2202-2204.
- Инди- 3. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А. Журн. физич. химии. 1996. Т.70. N 8. С.1421-1423.
4. Курицын Л.В., Калинина Н.В. Журн. физич. химии. 1990. Т.64. N 1. С. 119-123.
5. Курицын Л.В., Калинина Н.В. Журн. физич. химии. 1993. Т.67. N 9. С. 1791-1793.
6. Dey B.P., Lahiri S.C. Indian J.Chem. 1988. V.27A. P.297-302.
7. Dey B.P., Lahiri S.C. Indian J.Chem. 1986. V.25 N2. P.136.
8. Dey B.P., Lahiri S.C. J. Indian.Chem.Soc. 1992. V.69. N9. P.552-557.
9. Chakravorty S.K., Lahiri S.C. J.Indian.Chem.Soc. 1987. V.64. N 7. P.399-402.
10. Chattopadhyay A.K., Lahiri S.C. Thermochim.Acta. 1982. V.27. N 2. P.269- 272.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: ИЛ, 1958. 518 с.
12. Препаративная органическая химия. Под ред.Н.С.Вульфсона. М.-Л.:Химия,1964. 907 с.
13. Органический синтез. Н.В.Васильева, Т.А.Смолина, В.К.Тимофеева и др. М.:Просвещение,1986. 367 с.
14. King E.J. J.Amer.Chem.Soc. 1945. V.67, N 12. P.2178-2182.
15. King E.J. J.Amer.Chem.Soc. 1951. V.73, N 1. P.155-159.
16. Справочник химика /Под ред. Б.П.Никольского. М.-Л.: Химия, 1964. Т.3. 255 с.
17. Гранжан В.А. Плотность и вязкость бинарных жидких систем, образованных метанолом, уксусной кислотой и водой. М.:1973. 11 с. Деп. в ВИНТИ.21.12.73, N 7670-7673.

18. Хименко М.Т., Литинская В.В. Вестн. Харьк. ун-та. 1980. N 202. С.3-7.
19. Akerlof G. J. Am. Chem. Soc. 1932. V.54. N11. P.4125-4139.
20. Covington A.K., Isabel M., Ferra A., Robinson R.A. J.Chem.Soc., Faraday.Trans.(1) 1977. N11. P.1721-1730.
21. Briere G., Srochon B., Felici N. Autoprotoluse du methanol et de' ethanol. Compt.Rend. 1962. T.254. N26. S.4458-4460.
22. Koskikallio J. Suomen Kem. 1957. 30.B. P.111.
23. Лебедь В.И. Термодинамика растворов кислот в водно-органических растворителях. Дисс. ... докт.хим.наук. Харьков,1991. 333 с.
24. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. Журн. физич. химии 1995. T.69. N 11. С.994-996.
25. Martell A.E., Smith R.M.-Critical Stability Constants. Vol.1. Amino Acids.- N.Y.: Plenum Press, 1974. 469 p.
26. Лебедь В.И., Бондарев Н.В. Журн. физич. химии . 1982. T.56. N1. С.30-33.
27. Rorabacher D.B., Mackellar W.J., Shu F.R., Bonavita S.M. Anal. Chem. 1971. V.43. N4. P.561-573.
28. Abraham M.H., Hill T., Ling H.C. et al. J.Chem.Soc., Faraday.Trans.(1). 1984. V.80. P.489-505.

Поступила в редакцию 11 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). E.N.Tsurko, T.M.Shihova, N.V.Bondarev, N.V.Denisenko. The thermodynamic functions of dissociation glycine, α - and β -alanine in water-methanol mixtures at temperatures 278.15-318.15 K.

The dissociation constants of glycine, α - and β -alanine have been established by investigation of the EMF of galvanic cell in water-methanol mixtures in the region 278.15-318.15 K (with the step 5 K). Proceeding from the obtained temperature dependences of the dissociation constants the standard thermodynamic functions of dissociation: ΔG^0_d , ΔS^0_d , ΔH^0_d by carboxylic and aminogroups, have been obtained. The influence of water-methanol ratio and hydrocarbon radical of the aminoacid on the thermodynamic functions of dissociation have been analysed.

УДК 541.8; 681.3

ЕДИНЫЙ ПОДХОД К ПРОЕКТИРОВАНИЮ СИСТЕМ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

© 1999 Л.С.Смидович, Е.Н. Цурко

Рассмотрена методика проектирования систем автоматизации физико-химических расчетов, в частности, обработки экспериментальных данных. Предложено унифицированное описание исходных данных и результатов расчета. Система строится по модульному принципу, в составе подсистем выделяются стандартные подсистемы, которые могут настраиваться на решение конкретной задачи. Разработаны стандартные подсистемы и интерактивное средство для их настройки - конфигуратор. Предложенная методика включает создание расчетных(ой) подсистем(ы) и настройку стандартных подсистем. Рассмотрена система расчета констант диссоциации аминокислот, созданная с использованием предложенного подхода.

Введение

Первостепенной задачей физикохимии растворов является статистическая обработка, анализ и обобщение потенциометрических, калориметрических, кондуктометрических и спектрофотометрических экспериментальных данных (ЭД) с целью получения самосогласованных термодинамических параметров многокомпонентных систем, описание их адекватными теоретическими моделями. Часто требуется реализация расчетов с большим объемом фактического материала и описание его сложными математическими и статистическими моделями. В настоящее время не существует теории для описания свойств растворов заданной концентрации, термодинамические характеристики рассчитываются из экспериментальных данных либо моделируются машинными методами. Требуется пересчет свойств для концентраций, недоступных для экспериментального исследования, получение дополнительных фактов и эмпирических правил о зависимостях свойств растворов и методов расчета. Для оценки адекватности модели нужна статистическая обработка. Расчет термодинамических функций из экспериментальных данных и их стандартизация содержит единую логическую процедуру: обработка первичных данных (выборка данных, интерполяция, пересчет по формулам), расчет теоретических функций, стандартизация (пересчет и экстраполяция теоретических функций), расчет констант равновесий (итерационная процедура, решение систем уравнений). Всегда решается серия задач, связанных с обобщением результатов: факты - логическая модель - математические расчеты. Такие расчеты требуют использования системы программного обеспечения, включающего банк данных, банк расчетных методов и систему управления.

Решение указанных задач осуществляется путем написания программ или адаптации существующих систем для конкретной задачи. Программы различных авторов оказываются несовместимыми по данным, что осложняет их совместное использование при проведении комплексных исследований. По той же причине затруднено повторное использование программы другими исследователями. Зачастую интерфейс с пользователем не соответствует современным требованиям и не всегда удобен в работе, отсутствует возможность наглядного представления результатов расчетов. Различия в интерфейсе отдельных программ и систем затрудняют освоение их пользователями. Указанные недостатки делают невозможным решение перечисленных задач на современном уровне. В литературе практически отсутствуют публикации о надежных узкоспециальных программных продуктах и особенно о существующих обобщенных подходах [1-6]. Ежедневно появляется большое число новых моделей, которые необходимо привлекать для совершенствования расчетов. Вместе с тем, основой фундаментальных расчетов должны оставаться накопленные ранее базы физико-химических свойств и моделей, повторяющиеся стандартные модули обработки. Одним словом, вряд ли целесообразно сегодня стремиться к созданию некой универсальной системы обработки физико-химических данных. Напротив, для исследователя представляет интерес возможность самостоятельно готовить программные продукты, ис-

ходя из конкретных экспериментальных и теоретических задач, дополнять и модернизировать их, опираясь на стандартизованный банк данных и моделей.

Исходя из вышесказанного, возникает необходимость в разработке методики проектирования систем автоматизированной обработки экспериментальных данных (САОЭД) и программного комплекса, реализующего такую методику. Методика должна позволять разрабатывать САОЭД специалисту-химику, не являющемуся профессиональным программистом. За счет использования стандартных модулей объем программирования сводится к минимуму - при разработке конкретной системы кодируются только расчетные модули. Созданная по данной методике САОЭД соответствует современным требованиям - имеет удобный интерфейс, возможность обмена данными с другими системами, легко модернизируется, имеется возможность повторного использования ранее созданных подсистем и так далее. В зависимости от включаемых расчетных модулей разрабатываемые системы могут решать широкий круг задач, что определяет универсальность подхода.

Необходимо подчеркнуть, что в данной работе не ставится задача разработки определенной (и тем более универсальной) системы автоматизации физико-химических расчетов. Нами разработано средство, обеспечивающее **поддержку проектирования** систем для решения различных физико-химических задач.

Рассмотренная в статье методика проектирования основана на унифицированном описании и представлении данных (информационная модель) и обобщенной структурно-функциональной схеме САОЭД [7-9]. Рассмотрена система расчета констант диссоциации аминокислот из потенциометрических измерений, созданная с применением предложенной методики.

Описание информационной модели

Исходными данными для САОЭД являются экспериментальные данные, представляемые в виде массивов переменной размерности (разное число опытов и характеристик). Задаются параметры модели, определяющие способ обработки данных, точность результата и так далее и различные константы. Результатами расчетов являются вид и коэффициенты аппроксимирующих функций, статистические характеристики данных. Таким образом, имеются следующие базовые типы данных - знаковые и беззнаковые целые числа, действительные числа, интервалы (пара чисел, причем первое не превосходит второе), строки, наименования (принимает одно из нескольких predetermined значений), множества целых чисел и множества наименований, массивы и так далее. Накладываются ограничения на величину значения параметров и на число символов для отображения значения. Предложен формат, позволяющий единым образом описывать различные наборы ЭД и результаты их обработки.

При комплексной обработке ЭД необходимо совместное использование целого ряда взаимосвязанных моделей. Для обеспечения взаимодействия между различными подсистемами нужно согласовывать описания используемых в них данных. Это достигается путем разработки соответствия описаний, которые определяют способ отображения одного описания в другое. Возможны следующие соответствия:

- выделение - результирующее описание является подмножеством исходного;
- включение - исходное описание является подмножеством результирующего;
- дополнение - часть параметров исходного описания содержится в результирующем;
- более сложные соответствия, являющиеся суперпозицией перечисленных (отображения типа многие к одному и так далее).

Соответствия могут устанавливаться между такими типами параметров:

- между различными числовыми параметрами. Значения числовых параметров могут быть связаны функциональной зависимостью. Массивы отображаются с учетом размерности и количества элементов;
- между целочисленными параметрами и параметрами типа наименование;
- между числовыми множествами и множествами наименований;
- любой параметр может быть преобразован в строку.

Унифицированное описание позволяет единым образом описывать различные наборы данных, а также задавать соответствие между ними. Это обеспечивает возможность совместного использования различных систем обработки ЭД и позволяет унифицировать подсистемы, входящие в состав САОЭД.

Структура системы автоматизированной обработки экспериментальных данных

В результате анализа задач обработки экспериментальных данных и методов их решения определены основные функции САОЭД:

- автоматизация обработки ЭД;
- автоматизация ввода исходных данных;
- отображение результатов расчетов;
- автоматизация ведения базы данных и банка моделей;
- обеспечение взаимодействия частных моделей;
- обеспечение удобного интерфейса с пользователем.

Структурно САОЭД делится на отдельные составные части, которые обладают всеми признаками систем - подсистемы [10, 11]. По назначению подсистемы делятся на **расчетные** - выполняющие обработку ЭД и **обслуживающие** - предназначенные для организации взаимодействия с пользователем, технологической подготовки данных, обеспечения отображения результатов расчетов, документирования и т.д.

Функции обслуживающих подсистем являются общими для различных САОЭД и инвариантными к специфике решаемой задачи, что делает возможным стандартизировать такие подсистемы. **Стандартные** подсистемы могут использоваться при автоматизации обработки различных ЭД и должны быть достаточно гибкими, чтобы обеспечить возможность легкой настройки на использование с различными моделями. Интерфейс с пользователем должен быть удобным и единым для всех подсистем. К стандартным можно отнести и подсистемы, выполняющие статистическую обработку данных (регрессионный анализ, проверка адекватности по критериям Фишера и Стьюдента и тому подобным) [12].

Нами разработаны стандартные подсистемы, реализующие следующие функции:

- интерфейс с пользователем и ведение базы экспериментальных данных;
- ввод данных и просмотр результатов в табличном виде;
- графическое отображение функциональных зависимостей;
- автоматический обмен данными между подсистемами (транслятор данных);
- статистическую обработку, интерполяцию и аппроксимацию ЭД;
- настройку остальных стандартных подсистем на конкретную задачу (конфигураторы подсистем).

Методика проектирования САОЭД

Нами разработана методика проектирования САОЭД, для поддержки которой создана программная система «Технология» [9], позволяющая в интерактивном режиме описывать структуру САОЭД, файловую базу данных (БД), состав данных. Предлагаемая методика состоит в следующем:

1. На основе анализа задачи и метода ее решения исследователь определяет требования к системе, формирует ее структурную и функциональную схемы - разбиение на подсистемы, их функциональную и информационную взаимосвязь, определяет набор стандартных подсистем и функции САОЭД, реализуемые подсистемами, разрабатываемыми пользователем.

2. Описание структуры базы данных. Определяются типы файлов, входящих в файловую БД (файлы экспериментальных данных и параметры модели, файлы результатов).

3. Ввод описания структуры системы. В интерактивном режиме формируется главное меню системы, производится привязка пунктов меню к вызовам подсистем. Пункт меню может быть связан с одним или несколькими следующими действиями: вызовом меню более низкого уровня; вызовом стандартной подсистемы; вызовом подсистемы пользователя; записью определенных данных в файл обмена данными.

4. Ввод описаний экспериментальных данных, промежуточных и окончательных результатов обработки. Описания составляются для каждой расчетной подсистемы. Разработчик может проверить работу программы ввода данных и внести необходимые изменения. При необходимости вводятся соответствия между различными описаниями для обеспечения автоматического обмена данными между подсистемами. Автоматически формируются спецификации на форматы файлов данных для расчетных подсистем.

5. Разработка расчетных подсистем, реализующих обработку данных. Подсистемы должны поддерживать принятые форматы файлов. Если используется разработанная ранее программа, нужно написать перекодировщик для приведения данных к требуемой форме.

6. Формирование файлов помощи для подсистем пользователя, использующих стандартную систему помощи. Вводится текст справок и задаются идентификаторы справки. Для стандартных подсистем файлы помощи существуют, но в них могут быть внесены изменения, отражающие особенности проектируемой системы.

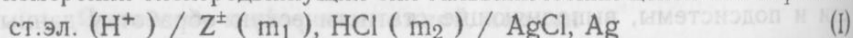
7. Сборка системы. В указанный разработчиком раздел копируются созданные файлы конфигурации подсистем (файлы описаний) и необходимые стандартные подсистемы.

8. Проверка работоспособности системы. Процедура создания САОЭД носит итеративный характер: если при проверке найдены ошибки или несоответствия решаемой задаче, корректируются соответствующие описания (переход на 1.6).

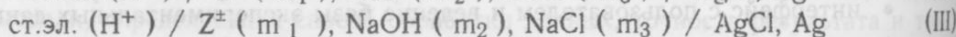
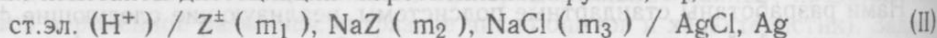
Предлагаемая технология сводит к минимуму программирование при автоматизации обработки ЭД и не требует от пользователя профессионального владения компьютером. Разработка системы сводится к разработке расчетных(ой) подсистем(ы) и конфигурации (настройке) стандартных подсистем.

Применение унифицированного подхода при автоматизации расчета константы диссоциации аминокислот

Описанный подход использован при создании системы расчета констант диссоциации аминокислот ($Z^{\pm}$) из измерений электродвижущих сил гальванических цепей без переноса:



для определения константы диссоциации карбоксильной группы, K_1 , и



для определения константы диссоциации аминогруппы, K_2 , соответственно.

В состав системы входят пять стандартных подсистем с соответствующими файлами конфигураций и расчетная подсистема. Структура системы представлена на рис. 1, меню (основные функции) – на рис. 2.

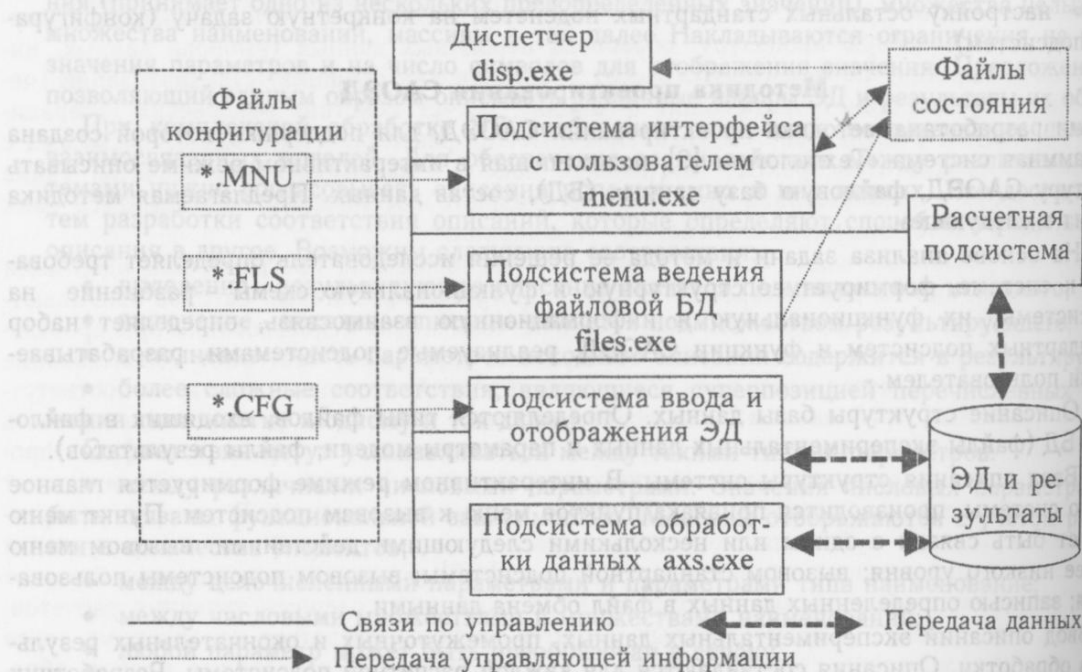


Рис 1. Структура системы расчета констант диссоциации

Файлы	Ввод данных	Расчет	Результаты	Система
Данные Вызов DOS Конец работы Alt+X	Ввод Q Ввод данных 1 Ввод E0 Ввод A1 Ввод B1 Ввод данных 2 Ввод данных 3 Ввод A2 Ввод B2 Ввод K_w Ввод постановки	Расчет E0 Ввод E0	Просмотр E'' Просмотр E0 Просмотр K1 Просмотр K2 Просмотр Apr. K1/K2 График E0 График K1 График K2	

Рис 2. Меню системы расчета констант диссоциации

Система позволяет ввести массивы экспериментальных значений ЭДС электрохимической цепи при ее калибровке и при измерении в среде буферного раствора, дебаевских A и B , $k = RT \ln 10 / F$, ионных произведений среды K^w , рассчитать вспомогательную функцию E'' для определения стандартной ЭДС цепи, E^0 :

$$\text{ст.эл. (H}^+) / \text{HCl} / \text{AgCl, Ag} \quad (IV)$$

из измерений ее ЭДС по растворам HCl 7-8 концентраций в каждом растворителе, экстраполировать E'' на нулевую ионную силу по МНК (отыскание E^0), осуществить вывод графических и численных данных по E^0 и статистике обсчета, рассчитать вспомогательную функцию для расчета константы диссоциации по карбоксильной группе из концентрационной зависимости ЭДС цепи (I):

$$pK_1' = -\frac{E^0 - E}{k} - \lg \frac{(m_1 - m_2 + m_{H^+})}{(m_2 - m_{H^+}) \cdot m_2}, \quad (1)$$

$$\text{где } m_{H^+} = \exp\left[2.3026\left(\frac{E^0 - E}{k} - \lg m_2 + \frac{2A\sqrt{m_2}}{1 + Ba\sqrt{m_2}}\right)\right];$$

для расчета константы диссоциации по аминогруппе из ЭДС цепи (II) или (III) соответственно:

$$pK_2' = -\frac{E^0 - E}{k} + \lg \frac{(m_1 + m_{OH^-})}{(m_2 - m_{OH^-})} \cdot m_3; \quad (2)$$

$$pK_2' = -\frac{E^0 - E}{k} + \lg \frac{(m_1 - m_2 + m_{OH^-})}{(m_2 - m_{OH^-})} \cdot m_3, \quad (3)$$

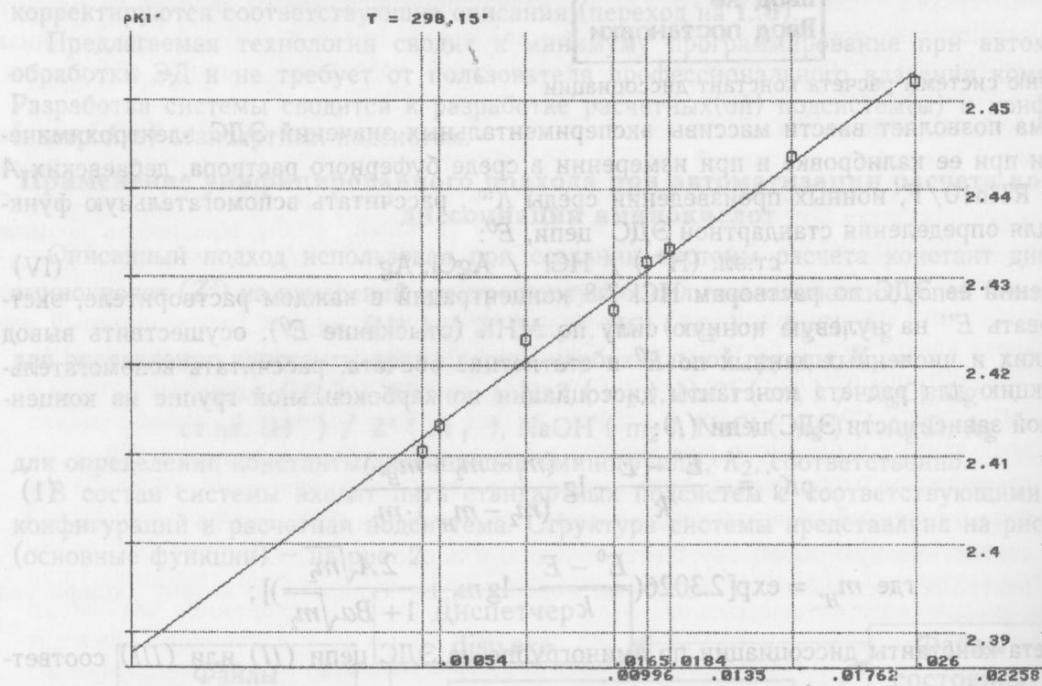
$$\text{где } m_{OH^-} = \frac{K^w}{m_{H^+} \cdot \gamma_{\pm}^2};$$

$$m_{H^+} = \exp\left[2.3026\left(\frac{E^0 - E}{k} - \lg m_3 + \frac{2A\sqrt{m_2 + m_3}}{1 + Ba\sqrt{m_2 + m_3}}\right)\right],$$

$k = RT \ln 10 / F$; A , B , a - параметры уравнения Дебая-Хюккеля, модуль экстраполяции pK' , вывести графические и численные результаты обсчета термодинамических констант со статистикой обсчета. Методика расчета подразумевает варианты обработки данных: расчет коэффициентов активности по уравнению Дебая-Хюккеля или ввод готовых значений коэффициентов активности, расчет или ввод значений E^0 , расчет pK по различным формулам, ввод ЭДС цепи с положительно или отрицательно заряженным стеклянным электродом. Примеры ввода данных и вывода экспериментальных и графических результатов приведены на рис. 3-5.

Файлы	Ввод данных			Расчет	Результаты			Система				
[■]					dat\T.2							
Состав					20 % MeOH							
Кол-во точек по T								9				
[■]					(1)M1	(2)M2	(3..)Значения					
	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	
1	.0037	.00302	63.6		64.65	65.43	66.4	67.4	68.3	69.5	70.7	
2	.00948	.00503	81.2		82.7	84	85.3	86.9	88.1	89.6	91.2	92.9
3	.01916	.01016	104.2		106.2	107.9	109.8	112	113.8	116.15	117.9	120
4	.06145	.0326	137.4		139.7	142.6	144.9	147.3	149.7	152.7	155.1	157.
5	.10123	.05369	149.6		152.45	155.5	158	160.7	163.6	166.6	169.6	172.
6	.11526	.06113	153.1		156.2	158.8	161.8	164.4	167.3	170.1	173	175.
7	.14132	.07496	157.4		160.6	163.5	166.5	169.55	172.5	175.75	178.6	181.

Рис 3. Ввод исходных данных (ЭДС гальванической цепи (I)).

Рис 4. Экстраполяция вспомогательной функции при определении rK_1^0

Файлы	Ввод данных	Расчет	Результаты	Система
[■]			dat\T.k0	
Состав			20% MeOH (аппроксимация)	
Кол-во точек				9
(1)T (2)A0 (3)B (4)Disp				****
[■]	(1)T (2)A0 (3)B (4)Disp			
	1 2 3 4			
1	278.15	2.445	-.272	.01835
2	283.15	2.4184	-.2472	.00762
3	288.15	2.3939	-.2333	.00761
4	293.15	2.3779	-.2299	.00613
5	298.15	2.3608	-.1787	.00587
6	303.15	2.3519	-.2064	.00653
7	308.15	2.3354	-.1818	.0088

Рис 5. Результаты расчета (стандартные термодинамические константы диссоциации)

Применение программы обеспечивает обработку результатов для большого числа опытов (результатом являются E^0 , rK из концентрационной зависимости вспомогательных функций в каждой системе растворителя), наглядность представления результатов (графическое отображение результатов, статистики), что позволило обработать большие массивы данных [13,14].

Заключение

Таким образом, использование унифицированного подхода при создании САОЭД:

- позволяет избежать повторной реализации многих функций САОЭД и, как следст-

вие, значительно сократить затраты и время на разработку новой системы;

- позволяет повысить качество разрабатываемых систем, так как исследователь избавляется от рутинной работы и может уделять больше внимания разработке и реализации моделей обработки ЭД;

- обеспечивает совместимость различных САОЭД, облегчает их совместное использование.
- позволяет облегчить освоение систем пользователем за счет единого интерфейса.

Рассмотренный подход может служить основой для создания банка данных или моделей. Имеющиеся модели реализуются в виде отдельных подсистем, для каждой из которых описываются исходные и результирующие данные, указывается точность, сложность и другие характеристики, дается описание модели. Взаимодействие подсистем осуществляется путем совместного использования данных. Результаты, полученные одними подсистемами являются исходными данными для других подсистем. Исходные данные могут поступать из глобальной базы данных, туда же заносятся результаты расчетов. Все преобразования данных осуществляются автоматически посредством транслятора.

Литература

1. Barthel J., Popp H. Anal. Chim. Acta. 1992. V.265. P.259-266.
2. Barthel J., Popp H., Schmeer G. The Calculation of Electrolyte Solution Properties with the Help of the ELDAR Data and Method Bank, Exemplified by Electrolyte Conductance. In: Gasteiger, J. (ed.): Software-Development in Chemistry. Springer: Berlin. 1990. P.101-113.
3. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. Anal. Chim. Acta. 1991. V.249. P.353-365.
4. Холин Ю.В., Коняев Д.С., Мерный С.А. Вестник Харьковского университета. 1999. N 437. Химия. Вып. 3(26). С.17-35.
5. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. Ж. неорг. хим. 1986. Т.31. N 1. С.10-14.
6. Hohnе В.А., Pierce T.H. Expert System Application in Chemistry. ACS: Washington DC. 1989.
7. Кулик Ю.А., Смидович Л.С., Капелюшник О.Т. 4-я научно-техн. конференция «Новые технологии в машиностроении»: Тез. докладов. Харьков-Рыбачье, 1995. С.100.
8. Скибенко И.Т., Кулик Ю.А., Смидович Л.С. 4-я научно-техн. конференция по радиосвязи, звуковому и телевизионному вещанию: Тез. докладов. Одесса, 19-22 сентября 1995. С.329.
9. Кулик Ю.А., Рева А.А., Смидович Л.С. 3-я Укр. конференция по автоматическому управлению «Автоматика-96»: Тез. докладов. Севастополь, 1996. Т.2. С.115.
10. Николаев В.И., Брук В.М. Системотехника: методы и приложения. - Л.: Машиностроение, 1985. 199 с.
11. Дж. Клар. Системология. Автоматизация решения системных задач: пер. с англ. М.: Радио и связь, 1990. 544 с.
12. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных. М.: МГУ, 1970. 222 с.
13. Tsurko E.N., Shihova T.M., Bondarev N.V., Dszhulani L.O. VII Int.Conf. "Problems of solvation and complex formation in solutions". Reports. Ivanovo, 29 Jun.-2 Jul. 1998. P.173.
14. Цурко Е.Н., Шихова Т.М., Бондарев Н.В., Самарская О.В. XX Всеросс. Чугаевское Собрание по химии комплексных соединений: Тез. докл. Иваново, 21-25 июня 1999. С.296.

Поступила в редакцию 19 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). L.S.Smidovich, E.N.Tsurko. The unified approach to the systems of the experimental data treatment projecting.

The technique of projecting of automation systems of physico-chemical calculations, in particular of experimental data treatment, have been described. The unified description of preliminary data and calculation results have been proposed. The system is built according to modular principle. Subsystems include the standard ones, which can be adapted to the decision of concrete problems. A number of standard subsystems and a tool for their configuration have been developed. The methodic proposed includes the design of calculation system(s) and configuration of the standard subsystems. The system for calculating of aminoacids dissociation constants based on this approach has been considered.

УДК 539.196: 536.758

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДИПОЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

© 1999 Г.Б.Литинский

Вопрос о существовании и природе фазового перехода газ-жидкость в системах с *чистым диполь-дипольным взаимодействием* в настоящее время является открытым. До начала 90-х считалось, что такой переход существует, о чем свидетельствовали как расчеты выполненные методом Монте-Карло (МК) [1] для жидкости дипольных твердых сфер (ДТС), так и теоретические подходы, основанные на методе интегральных уравнений и термодинамической теории возмущений [2]. Полученные на их основе значения критической температуры T_c и плотности ρ_c неплохо согласовывались с данными метода МК, хотя и отличались от аналогичных параметров в неполярных (леннард-джонсовских) жидкостях.

Попытки уточнить данные метода МК [1] путем увеличения числа частиц в машинных экспериментах, предпринятые в последующих работах [3,4] для ДТС и дипольных мягких сфер, однако, не обнаружили фазового перехода в интервале приведенной плотности $\rho = (N\sigma^3/V) = 0.1 \div 0.4$ и приведенной температуры $T = (\sigma^3/\beta\mu^2) > 0.18$ (σ - диаметр, μ - дипольный момент частицы; $\beta = (kT)^{-1}$).

Дальнейшее исследование систем с чисто дипольным взаимодействием [5,6] показало, что при температурах $T < 0.1 \div 0.16$ и низких плотностях $\rho < 0.2$ частицы образуют полимерные ассоциаты различной длины, распадающиеся при повышении температуры на отдельные молекулы и небольшие кластеры из двух или трех частиц, образующих изотропный флюид.

При высоких плотностях $\rho \sim 0.6 \div 0.9$ и низких температурах $T \sim 0.1$ в дипольной жидкости имеют место ориентационные фазовые переходы, соответствующие образованию *нематической и смектической антиферроэлектрических фаз*, в которых дипольные моменты частиц образуют вытянутые цепи с противоположной ориентацией суммарного момента в соседних цепях [6, 7].

Аналогичный переход существует и в еще более простой *решеточной модели диэлектрика*, в которой точечные диполи расположены в узлах кристаллической решетки заданной структуры. МК-расчеты [8,9], выполненные для простой кубической решетки, обнаружили такой переход в антиферроэлектрическую фазу. И хотя результаты этих работ хорошо согласуются между собой, величины критических температур отличаются почти вдвое.

В этом сообщении представлены результаты вычислений критических параметров для модели заторможенного вращения молекул (МЗВМ), предложенной в работе [10], а также проведено сравнение полученной на ее основе внутренней энергии решеточного диэлектрика с данными машинных экспериментов.

Уравнение состояния флюида ДТС, согласно формуле (6) работы [10], имеет вид:

$$\beta P/b = \beta P_{TC}/b + \beta P_d/b = (\eta + \eta^2 + \eta^3 - \eta^4)/(1-\eta)^3 - \eta z L(z) \quad (1)$$

где: P_{TC} - давление флюида твердых сфер, для описания которого использовано уравнение Карнагана-Старлинга, P_d - дипольный вклад в давление жидкости; $b = \pi\sigma^3/6$; $\eta = bN/V = 0.52\rho$ - приведенная (безразмерная) плотность флюида ТС; $z = 2m^2\rho$ и $m^2 = \beta\mu^2/\sigma^3 = 1/T$ - параметры диполь-дипольного взаимодействия, характеризующие интенсивность дипольных взаимодействий; $L(z)$ - функция Ланжевена.

По структуре уравнение (1) напоминает уравнение Ван-дер-Ваальса (ВдВ) с правильным выражением для давления твердых сфер. В высокотемпературном приближении для второго вириального коэффициента ДТС ($B_2(T) \sim -4m^4/3$) уравнение ВдВ имеет вид:

$$\beta P/b = (\eta + \eta^2 + \eta^3 - \eta^4)/(1-\eta)^3 - 4m^4\eta^2/3 \quad (2)$$

Из сравнения (1) и (2) видно их различие: при высоких температурах дипольный вклад в давление ДТС P_d в уравнении (1) $\sim -m^4\eta^3$, в то время как при $T \rightarrow 0$, $P_d \sim -m^2\eta^2$.

Ниже критической температуры T_c на изотермах (1) возникают ван-дер-ваальсовы петли, указывающие на наличие фазового равновесия. Критические параметры - температура, плот-

ть и фактор сжимаемости - уравнения (1) приведены в таблице 1, где они сравниваются с данными метода МК [1], а так же с величинами, полученными из среднесферического приближения (MSA), термодинамической теории возмущений (ТТВ) [2] и уравнения ВдВ (2).

Таблица 1. Критические параметры жидкости ДТС

Крит. параметры	МК[1]	MSA	ТТВ	МЗВМ (1)	ВдВ (2)
T_c	0.25	0.228	0.279	0.27	0.35
ρ_c	0.27	0.106	0.159	0.336	0.251
βU_c	1.4	3.7	3.18	0.608	0.358

параметры диполь-дипольного взаимодействия в критической точке для уравнения (1): $z_c = 3.71$ и $z_c = 2.51$. Этому значению z_c соответствует критическое значение угла $\alpha_c = \pi - \theta_c$ между соседними диполями, поскольку $\langle \cos \theta_c \rangle = L(z_c) = 0.615$ так, что $\theta_c \sim 50^\circ$. На высоких температурах $\theta_\infty \sim 90^\circ$ и $\langle \cos \theta_\infty \rangle \sim 0$, что означает отсутствие ориентационного порядка в системе. Полностью упорядоченному расположению ДТС в цепочке при $T \rightarrow 0$ соответствует $\theta_0 \sim 0$ ($\langle \cos \theta_0 \rangle \sim 1$).

Ввиду того, что надежные МК данные о критических параметрах жидкости ДТС в настоящее время отсутствуют, представляет интерес сравнить результаты уравнения (1) с МК-расчетами дипольной кубической решетки, тем более, что сама модель заторможенного вращения молекул существенно использует представления решеточной (ячеечной) модели жидкости.

Основным параметром решеточной дипольной системы является величина $\chi = \beta \mu^2 / a^3 = T_c$, аналогичная параметру z из уравнения (1), где a - постоянная решетки. В нашей модели $a^3 \sim \rho^{-1} \sim 1$ и, следовательно, $\chi = z/2$ и зависит теперь только от температуры.

В таблице 2 приведены критические параметры (T_c , χ_c и $(\beta U/N)_c$) для решеточных дипольных систем, полученные методом МК [8, 9], в рамках сферической модели (SM) и приближения среднего поля (MF) [9], а так же из уравнения состояния (1) при $\rho = \rho_c = 0.336$.

Таблица 2. Критические параметры решеточной модели диэлектрика

Крит. параметры	МК[8]	МК[9]	SM	MF	МЗВМ (1)
T_c	0.95	0.95	0.46	1.78	0.27
χ_c	1.05	1.79	2.2	0.56	1.25
$\beta U/N_c = U_c/T_c$	1.4	3.7	3.18	0.608	0.358

Фазовый переход в решеточных моделях фиксируется по максимуму теплоемкости $C_v = dU/dT$. В то же время в нашей модели, в рассматриваемом здесь приближении взаимодействия ближайших соседей, максимум C_v (а следовательно, и фазовый переход) отсутствует, так как температурная зависимость внутренней энергии $U = 2N\mu^2 L(z)$ не имеет точки перегиба. Эта точка, как нетрудно заметить, должна появиться только при учете взаимодействия соседей, следующих за ближайшими.

Действительно, из простых геометрических соображений следует, что при $\theta > 55^\circ$ ($\chi < 1.1$) эти взаимодействия будут благоприятствовать цис-конфигурации ближайших соседей, эффективно уменьшая средний угол между диполями α , а также средний косинус угла θ и энергию системы, поскольку $\langle \cos \theta \rangle = L(z) \sim U$. При $\theta < 55^\circ$, т.е. при $\chi > 1.1$, напротив, дальние взаимодействия будут благоприятствовать транс-конформациям ближайших диполей и, следовательно, будут способствовать увеличению угла α между ними, что приведет к увеличению $\langle \cos \theta \rangle$ и U по сравнению с энергией в приближении взаимодействия ближайших соседей.

Таким образом, при $\chi_c \approx 1.1$ ($T_c = 0.9$) на кривой $U(T)$ появится точка перегиба, отвечающая фазовому переходу в ориентационно-упорядоченную фазу. Это значение критической температуры, как видно из таблицы 2, хорошо согласуется с данными расчетов МК [8].

Представляет также интерес сравнение выражения для внутренней энергии $\beta U/N$ в нашей модели (формула (2) из [10]) с МК-расчетами внутренней энергии решеточного диэлектрика [8,9]. Соответствующие данные приведены в таблице 3.

Таблица 3. Внутренняя энергия решеточной модели диэлектрика

$\chi = \beta\mu^2/a^3$	0.1	0.5	0.67	1.0	1.25	1.43	1.67	2.0	2.5	3.33	5.0
$-\beta U/N$ (МК)	0.011	0.28	0.52	1.3	2.1	2.5	3.3	4.3	5.7	7.9	12.5
$-\beta U/N$ (МЗВМ)	0.013	0.31	0.53	1.08	1.53	1.88	2.35	3.0	4.0	5.67	9.0

Как видно из таблицы 3, даже в приближении взаимодействия ближайших соседей наша модель приводит к хорошему согласию с имеющимися МК-расчетами вплоть до $\chi \sim 1$.

В низкотемпературной области, при $\chi > 1$, этого приближения уже недостаточно, однако из соображений, изложенных выше, учет взаимодействия удаленных соседей должен улучшить согласие предлагаемой модели с машинным экспериментом.

Литература

1. Ng K.-C., Valleau J., Torrie G., Patey G. Mol. Phys. 1979. V.38. P.781.
2. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980. 372с.
3. Caillol J.-M. J. Chem. Phys. 1993. V.98. N 12. P.9835-9849.
4. van Leeuwen M.E., Smit B. Phys. Rev. Lett. 1993. V.71. N 24. P. 3991-3993.
5. Stevens M.J., GresT G.S. Phys. Rev.(E). 1995. V.51. N 6. P. 5962-5975.
6. Levesque D., Weis J. J. Phys. Rev.(E). 1994. V.49. N 6. P.5131-5140.
7. Weis J.J., Levesque D., Zarragoicoechea G.J. Phys. Rev. Lett. 1992. V.69. N 6. P.913-916.
8. Фаворский И.А., Громова Н.Б. Физика твердого тела. 1979. Т.21. N 11. С.3365-3369.
9. Romano S. Nuovo Cimento. 1986. V.7. N5. P. 717-733.
10. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. ун-та. Химия. 1999. N 3. С. 59-61.

Поступила в редакцию 4 ноября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). G.B.Litinskii. Phase transitions in dipolar systems.

A new theoretical model of the hindered molecular rotation is used for calculating critical points of the liquid of dipolar hard spheres and the lattice model of dielectrics. In the closest-neighbour interaction approximation this model predicts a phase transition in the dipolar hard sphere fluid. For the phase transition in the lattice model of dielectrics this approximation is not sufficient. In this approximation internal energy of the lattice model of dielectrics is in good agreement with monte-Carlo calculations in the range of interaction parameter $\chi = \beta\mu^2/a^3 \leq 1$.

УДК 539.19+541.63+532.783

Р-НЕЧЕТНЫЕ ДИСПЕРСИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХИРАЛЬНЫХ МЕЗОФАЗАХ

© 1999 П. П. Штифанюк*

Основной причиной образования геликоидального упорядочения в жидких кристаллах является молекулярная хиральность. Как показано ранее [1], как это приводит к появлению Р-нечетной составляющей в дисперсионных силах и, далее, к образованию холестерической спирали. Возможны другие формы проявления хиральности [2, 3] и, потому, иные микроскопические механизмы образования геликоидальных структур [4, 5, 6], когда главным фактом считают геометрию молекул и/или конформационную подвижность. Для построения теоретической модели необходимо иметь явный вид энергии анизотропных взаимодействий.

В настоящей заметке кратко представлены дисперсионные взаимодействия и их Р-нечетные компоненты исходя из некоторого разбиения молекул на фрагменты. Более подробные вычисления и результаты будут приведены в других публикациях. В работе используется символика, соглашения о фазах теории углового момента, принятые в монографии Варшаловича и соавторов [7]. Произвольные анизотропные взаимодействия могут быть представлены рядом по инвариантам группы SO(3):

* Институт монокристаллов НАНУ, г.Харьков

$$V_{12} = \sum_{\{R\}} V_{M_1 M_2}^{L_1 L_2 L_3} (R_{12}) Q_{M_1 M_2}^{L_1 L_2 L_3} (\Omega_1 \Omega_2 R_{12}). \quad (1)$$

Здесь $\{R\} = \{L_1, L_2, L_3, M_1, M_2\}$ – индексы суммирования, принимающие значения в интервалах $0 \leq L_i \leq 8, L_i \leq M_i \leq L_i$;

$\alpha_k = (\alpha_k, \beta_k, \gamma_k)$ – углы Эйлера молекулы k ; $\hat{R}_2 = \bar{R}_2 / |\bar{R}_2|$.

$Q_{M_1 M_2}^{L_1 L_2 L_3} (\Omega_1 \Omega_2 \hat{R})$ – сферические инварианты, определенные ранее [8].

Дисперсионные (Лондоновские) силы возникают во втором порядке теории возмущений. В качестве возмущения выступает оператор электростатического взаимодействия между электронами двух молекул. В пределах применимости мультипольного разложения можно воспользоваться нашим подходом [8] и с использованием стандартных методов [7] получить для коэффициентов разложения в (1) формулу:

$$V_{M_1 M_2}^{L_1 L_2 L_3} (R_{12}) = -\frac{2\hbar}{\pi} \sum_{\{R\}} (-1)^{L_1+L_2+L_3} \sqrt{(2L_1+1)(2L_2+1)} \times \\ \times \left[\frac{(l_1+l_2+l'_1+l'_2+L_3+1)(l_1+l_2+l'_1+l'_2-L_3)}{(l_1+l'_1+L_1+1)(l_2+l'_2-L_2)(l_2+l'_2+L_2+1)(l_2+l'_2-L_2)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times C_{l_1+l_2, 0}^{L_3, 0} C_{l_1+l_2, 0}^{L_3, 0} C_{l_1+l_2, 0}^{L_3, 0} C_{l_1+l_2, 0}^{L_3, 0} \times \int_0^\pi d\xi \beta_{M_1}^{L_1} (l_1, l'_1; \xi) \beta_{M_2}^{L_2} (l_2, l'_2; \xi) R_{12}^{-(l_1+l'_1+l_2+l'_2+2)}.$$

Здесь $\{R\} = \{l_1, l_2, l'_1, l'_2\}$.

$\beta_M^{L, l'}(\xi)$ представляет собой двойные тензоры молекулярной поляризуемости мультипольности L . Они конструируются следующим образом. Представим молекулу в виде N фрагментов (атомов, групп атомов). Каждый фрагмент имеет углы Эйлера Ω_i и радиус-векторы $\vec{a}_i$, считываемые из молекулярной системы координат. Используя трансформационные свойства молекулярных тензоров [8] можно получить:

$$\beta_m^j(L, l'; \xi) = \sum_{\{R\}} C_{Lm'+m_a, Lm'+m_b}^{jm} C_{l'm''l_b, m_b}^{Lm'+m_b} C_{l'm'l_a, m_a}^{Lm'+m_a} C_{l'n'l''n''}^{j_0 m_0} \times \\ \times \delta_{l'+l_a, L} \delta_{l''+l_b, L'} \left[\frac{(2L)!(2L')!}{(2l')!(2l_a)!(2l'')!(2l_b)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \quad (3)$$

$$\times \sum_{1 \leq i, j \leq N} \alpha_{m_0}^{j_0} (l', l'', \xi) a_i^{l_a} a_j^{l_b} D_{m_a o}^{l_a} (a_i) D_{m_b o}^{l_b} (a_j) D_{m' n'}^{l'} (\Omega_i) D_{m'' n''}^{l''} (\Omega_j)$$

Здесь $\{R\} = \{l', l'', l_a, l_b, j_0, m', m'', m_a, m_b, n', n''\}$ – индексы суммирования, ограниченные свойствами коэффициентов Клебша-Гордана; $\alpha_{m_0}^{j_0}$ – нелокальная (тензорная) поляризуемость:

$$\alpha_{m_0}^{j_0} (l', l'', \xi) = \frac{1}{\hbar} \sum_v \frac{\omega_{0v}}{\omega_{0v}^2 + \xi_{m', m''}^2} \sum_{m', m''} C_{l'm'l''m''}^{j_0 m_0} \langle 0 | \rho_{l'm'} (a_j) | v \rangle \langle v | \rho_{l''m''} (a_j) | 0 \rangle, \quad (4)$$

$\langle \rho_{lm}(\vec{a}_i) | v \rangle$ – матричный элемент мультипольного момента, ω_{0v} – частота электронного перехода $0 \rightarrow v$.

Формулы (2 – 4) отличаются от полученных ранее [9] соглашениями о фазах и символах.

Как показано ранее [1, 10], холестерическая спираль возникает, если $V_{m_1 m_2}^{221}(R) \neq 0$. При этом шаг спирали P и знак (направление закрутки) пропорциональны интегралу:

$$P \sim \sum_{m_1, m_2} (-1)^{m_1+m_2} \int_0^\infty dr r^3 g(r) U_{m_1 m_2}^{221}(r) \quad (5)$$

$$U_{M_1 M_2}^{221}(r) = -\frac{6\sqrt{5}}{\pi} \cdot \hbar \int_0^\infty d\xi \left\{ \beta_{M_1}^2(1,1;\xi) \cdot [\beta_{M_2}^2(1,2;\xi) + \beta_{M_2}^2(2,1;\xi)] + \beta_{M_2}^2(1,1;\xi) \cdot [\beta_{M_1}^2(1,2;\xi) + \beta_{M_1}^2(2,1;\xi)] \right\}$$

Из формул (2)–(4) видно, что шаг холестерической спирали определяется тензором молекулярной поляризуемости $\beta_m^2(1,1;\xi)$ и диполь-квадрупольной поляризуемостью $\beta_m^2(1,2;\xi)$. Последняя и определяет возможность образования хиральных мезофаз. В явном представлении для диполь-квадрупольной поляризуемости участвуют нелокальные диполь-дипольные и диполь-квадрупольные поляризуемости, но кроме того и тензоры $\alpha_m^1(1,1;\xi)$, имеющие в декартовом базисе структуру векторного произведения, т. е. псевдовектора. Эта константа известна давно [11, 12] и называется векторной поляризуемостью. Представим часть диполь-квадрупольной поляризуемости, $\Delta\beta_m^2(1,2;\xi)$, обусловленную наличием $\alpha_m^1(1,1;\xi)$:

$$\Delta\beta_m^2(1,2;\xi) = \sum_{\{R\}} C_{1m'2m''+m_b}^{2m} C_{1m'1m_b}^{2m''+m_b} C_{1n'1n''}^{1n'+n''} \times \\ \times \sqrt{6} \sum_{1 \leq i, j \leq N} \alpha_{n'+n''}^1(1,1;\xi) a_j D_{m_b o}^1(a_j) D_{m'n'}^1(\Omega_i) D_{m''n''}^1(\Omega_j), \quad (6)$$

где $\{R\} = \{m_b, m', m'', n', n''\}$.

Формула 6 указывает на еще одну форму проявления хиральности и, потому, на иные модели хиральных мезофаз.

Как известно [11, 13], векторная поляризуемость возникает при необходимости учета спин-орбитальных взаимодействий и других релятивистских поправок, а также слабыми взаимодействиями электронов с ядром. Однако в молекулах калибровочные поля возникают естественным образом также и по другим причинам [14, 15]. Их наличие также приводит к появлению фазы у волновой функции молекулы (е комплексности) и, следовательно, к ненулевым $\alpha_m^1(1,1;\xi)$. Соответствующие эксперименты для молекул должны учитывать эту геометрическую фазу наряду с релятивистскими поправками, что усложняет задачи по сравнению с атомами.

Для хиральных молекул не равны нулю не только нелокальные псевдовекторы, но существует полный молекулярный псевдовектор $\beta_m^1(1,1;\xi)$. Из (4) находим его вид:

$$\beta_m^2(1,1;\xi) |_{l'=l''=1} = \sum_{\{R\}} C_{1m'1m''}^{1m} C_{1n'1n''}^{j0m0} \sum_{1 \leq i, j \leq N} \alpha_{m0}^{j0}(1,1;\xi) D_{m'n'}^1(\Omega_i) D_{m''n''}^2(\Omega_j) \quad (7)$$

Как видно из (7) вклад в молекулярный псевдовектор дает как обычные поляризуемости фрагментов (хиральность геометрии), так и псевдовекторы ("молекулярный эффект Ааронова-Бома" [15] и релятивистские поправки [11]). Отсюда следует существование еще одного типа Р-нечетных сил дискриминационного характера. Из формулы (2) находим вид:

$$U_{M_1 M_2}^{110} = R^{-6} \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\xi \left\{ 2\sqrt{3} \cdot \beta_{M_1}^2(1,1;\xi) \cdot \beta_{M_2}^2(1,1;\xi) - \frac{\sqrt{3}}{5} \beta_{M_1}^1(1,2;\xi) \beta_{M_2}^1(1,2;\xi) + \dots \right\}. \quad (8)$$

Второй и следующие члены ряда в (8) меньше первого на несколько порядков. Формула (8) отличается по сути от полученных ранее в [12], так как здесь рассматриваются немагнитноактивные молекулы. В декартовом базисе взаимодействие (8) имеет вид диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов, где в качестве последних имеются в виду $\beta_m^1(1,1;\xi)$ и к тому же другого знака (отталкивание), т. е. это явно дискриминационные силы. Представим молекулу в виде спирали, ось которой ориентирована соответственно псевдовектору $\beta_m^1(1,1;\xi)$. Тогда взаимодействие (8) описывает тенденцию ориентироваться молекулам одного знака параллельно, а разного (например, энантиомерам) — антипараллельно. Отметим, что силы (8) исчезают, если хотя бы одна из пар взаимодействующих молекул не хиральна.

Автор выражает глубокую благодарность Лисецкому Л.Н. и Лузанову А.В. за стимулирующие дискуссии, а также Кутуле Л.А. и Яновскому В.В. за интерес и поддержку данной работы.

Литература

1. Goossens W.J.A. J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 5. P.3271-3289.
2. Buda A.B., Auf der Heyde Th., Mislou K. Angew. Chem. Int. Engl. 1992. V. 31. N 31. 989-1007.
3. Лузанов А.В., Иванов В.В., Миняев Ф.М. Ж. Структ. Химии. 1998. Т.39. N 2. С.319-327.
4. Chilaya G.S., Lisetski L.N. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 140. N. 2/4. P.243-286.
5. Pelkowitz R.A. Liq. Cryst. 1998. V.21. N 3. P.361-364.
6. Stutzer C., Weisslog W., Stegemeyer H. Liq. Cryst. 1996. V. 21. N 4. P.557-563.
7. Варшалавич Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 440 с.
8. Schroeder H. J. Chem. Phys. 1980. V.72. N 5. P.3271-3289.
9. Shtifanyuk P.P., Shramkov A.N. Liq. Cryst. 1992. V.12. N 3. P.477-501
10. Торжков В.Г., Козлов М.Г., Лабзовский Л.Н. ЖЭТФ. 1982. Т.82. С.1807-1819
11. Жижимов О.Л., Хрипович И.Б. ЖЭТФ. 1982. Т. 82. С.1026-1031
12. Хрипович И.Б. Несохранение четности в атомных явлениях. М.: Наука, 1988. 288 с.
13. Tochibana Akimoto, Iwai Toshihiro Phys. Rev. 1986. V.33A, N 4. P.2262-2269
14. Mead C.A. J. Chem Phys. 1980. V.49. P.3839

Поступила в редакцию 29 октября 1999 г.

Shramkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). P.P.Shtifanyuk. Space-odd dispersion interactions in chiral mesophases.

Representation is given for coefficients of SO(3)-invariant expansion of dispersion forces in the non-ordered regime, proceeding from the molecular geometry. Contributions of different nature to space-odd forces and, consequently, to the helical twisting are considered. For the chiral molecules of mesogens the chiral phase is shown to be manifested in discrimination interactions.

ДК 539.19

ЭЛЕМЕНТАРНА ПРОЦЕДУРА ПОБУДОВИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСІВСЬКОЇ ПОРОЖНИНИ МОЛЕКУЛИ В КОНДЕНСОВАНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

© 1999 І.В.Бойченко, А.В.Лузанов

Сучасні теоретичні підходи до розрахунку ефектів неспецифічної сольватації використовують узагальнену теорію реактивного поля, яка бере початок з відомих робіт Френкленда і Онзагера [1,2]. Важливим пунктом усіх подібних побудов є конструювання ван-дер-ваальсівської порожнини, в котру поміщують сольватовану молекулу. В сучасній теорії найбільше поширення отримала модель Томасі і співробітників (огляд [2]), де порожнину утворюють із зачеплених ван-дер-ваальсівських сфер. Однак це не забезпечує диференціальної неперервності поверхні [3]. Ми пропонуємо зовсім елементарну техніку побудови гладкої поверхні, напевно неперервної щодо диференціальних операцій будь-якого порядку, як це необхідно для коректних обчислень властивостей поверхні, наприклад, її інтегральних варіантів. Для цього будуємо поверхню рівня однакової електронної густини молекули $\rho(\vec{r})$, котра апроксимується звичайною сумою густин $\rho^A(\vec{r})$ окремих атомів

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{A=1}^M C_A \rho^A(\vec{r}), \quad (1)$$

де C_A – деякий ваговий множник (обирався для усіх атомів однаковим). Атомні внески $\rho^A(\vec{r})$ брали в явному аналітичному зображенні як певні сильно локалізовані на атомах функції. В конкретних розрахунках використовувалась функція “шапінка” [4], а саме

$$\rho^A(\vec{r}) = \begin{cases} P_A^\Psi \exp\left[\left(\frac{\vec{r} - \vec{A}}{W_A}\right)^2 - 1\right], & |\vec{r} - \vec{A}| < W_A \\ 0, & |\vec{r} - \vec{A}| \geq W_A \end{cases}, \quad (2)$$

де W_A – деякий параметр атома, близький за значенням до ван-дер-ваальсівського радіусу, $\vec{A}$ – координата атома A , P_A^Ψ – нормуючий множник, пропорційний заселеності атома A в електронному стані $|\Psi\rangle$. Далі розв'язували рівняння $\rho(\vec{r}) = \text{const}$ для дискретного набору напрямків $\vec{r} = \vec{R}_i$, що давало набір довжин R_i на шуканій поверхні (як правило обирали значення $\text{const} = 0.01$). Нормаль до поверхні визначали автоматично через $-\nabla\rho(\vec{r})$. Окрім того параметри отриманої поверхні оптимізували по відношенню до енергії ΔU_{L-J} Леннарда-Джонсівської взаємодії молекули в порожнині із деяким усередненим зовнішнім середовищем. Для цього застосовувався метод поверхневого інтегрування [5]. В розрахунках використовувались так значення Леннард-Джонсівських параметрів взаємод атомів з розчинником (конкретно, з бензолом): $\epsilon = 0.002$ еВ, $\sigma = 2.9$ Å для Н $\epsilon = 0.004$ еВ, $\sigma = 3.1$ Å для С.

За інтегральні інваріанти обирали об'єм V , площу S та середній індекс кривини за Мінковським K_{Mink} , з яких відтворювали ефективні радіуси порожнини R_{vol} , R_{surf} , R_{Mink} згідно з співвідношеннями [6]

$$R_{vol} = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}, \quad R_{surf} = \left(\frac{S}{4\pi}\right)^{1/2}, \quad R_{Mink} = \frac{K_{Mink}}{4\pi}. \quad (3)$$

Суттєво, що для опуклих поверхонь ці радіуси задовольняють важливий ізопериметричний нерівності $R_{vol} \leq R_{surf} \leq R_{Mink}$. Розраховані параметри порожнини наведено у табл.1, де також поміщено дані про мінімальну R_{min} і максимальну R_{max} довжини порожнини. Те, що знайдені енергетичні характеристики є задовільними, свідчить порівняння їх з відомими експериментальними енергіями сольватації (ΔU_{solv}): в бензольному розчині $\Delta U_{solv} = -0.35$ еВ для бензолу, $\Delta U_{solv} = -0.58$ еВ для нафталіну і $\Delta U_{solv} = -0.81$ еВ для антрацену [7].

Таблиця.1. Леннард-джонсівська енергія (в еВ) та геометричні параметри (в Å) оптимізованої ван-дер-ваальсівської порожнини молекули в бензольному розчині

Молекула	ΔU_{L-J}	R_{min}	R_{max}	R_{vol}	R_{surf}	R_{Mink}
етилен	-0.286	2.64	4.31	3.66	3.70	3.89
бутадієн	-0.444	2.59	5.56	4.14	4.25	4.18
гексатриєн	-0.593	2.44	6.78	4.51	4.71	4.71
октатетраєн	-0.740	2.42	7.98	4.81	5.11	5.25
декапентаєн	-0.882	2.45	9.18	5.07	5.48	5.82
бензол	-0.500	2.06	5.50	4.52	4.67	4.50
нафталін	-0.628	2.41	6.84	5.26	5.46	5.74
антрацен	-0.807	2.29	8.03	5.65	5.97	6.30
тетрацен	-0.987	2.08	9.21	5.97	6.40	7.01
пентацен	-1.159	2.36	10.43	6.30	6.85	7.65

Власне спектральні ефекти (сольватаційні зсуви) знаходили з так званої діелектричної (поляризаційної) функції Гріна $\gamma^\epsilon(\vec{x}, \vec{y})$, де ϵ визначає діелектричну сталу середовища [8,10]. Поляризаційна енергія $U_{pol}^{(\epsilon)}$ електронного розподілу $\rho(x)$ в такому разі є певним узагальненням кулонівського інтеграла:

$$U_{pol}^{(\epsilon)} = \frac{1}{2} \int \gamma^\epsilon(\vec{x}, \vec{y}) \rho(\vec{x}) \rho(\vec{y}) d\vec{x} d\vec{y}. \quad (4)$$

Для знаходження $\gamma^\epsilon(\vec{x}, \vec{y})$ використовувався метод Грінберга, що зводить розв'язання відповідного рівняння Пуассона до обчислення нескладного поверхневого інтеграла кулонівського типу із деяких зарядів, індукованих на граничній поверхні порожнини

подробіші див. [9,10]). Поруч із (4) для системи із загальним зарядом Q можливі звичайні наближені оцінки за Борном

$$U_{Born}^{(e)}(R) = -\frac{Q^2}{2}(1-\epsilon^{-1})R^{-1} \quad (5)$$

за узагальненим методом Борна (*Born-ext.*), який ми пропонуємо:

$$U_{Born-ext.}^{(e)} = \frac{Q^2}{2}\gamma^e(\vec{0},\vec{0}). \quad (6)$$

А в останньому випадку вважається, що загалом порожнина не є сферичною, а визначається процедурою, даною вище, але весь заряд іона штучно локалізовано в геометричному або електростатичному центрі порожнини.

Таблиця.2. Прямий поляризаційний внесок U_{pol}^e в іонну сольватацію катіонів поліенів в бензолі та борнівські оцінки (5) і (6) (усі величини в eВ)

Молекула	U_{pol}^e	$U_{Born-ext.}^{(e)}$	$U_{Born}^{(e)}(R_{Vol})$	$U_{Born}^{(e)}(R_{Surf})$	$U_{Born}^{(e)}(R_{Mink})$
етилен	-1.112	-1.121	-1.181	-1.167	-1.112
бутадиєн	-0.988	-1.027	-1.044	-1.018	-1.035
гексатриєн	-0.903	-0.991	-0.960	-0.918	-0.919
октатетраєн	-0.834	-0.975	-0.899	-0.845	-0.823
декапентаєн	-0.775	-0.966	-0.854	-0.790	-0.743

Дані табл. 2, які отримано за допомогою π -зарядів в схемі повної конфігураційної взаємодії, свідчать про те, що прості борнівські оцінки (4) на основі ефективних радіусів, знайдених за процедурою (2), дають адекватні значення іонної складової енергії сольватації.

Література

1. Симкин Б.А., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. М.: Химия, 1989. 256с.
2. Tomasi J., Persico M. Chem. Rev. 1994. V.94. №7. P.2027-2094.
3. Grant J.A., Pickup B.T. J. Phys. Chem. 1995. V.99. №11. P.3503-3510.
4. Шилов Г.Е. Математический анализ. Второй спецкурс. М.: Наука, 1965. 328с.
5. Hiron M.-J., Claverie P. J. Phys. Chem. 1972. V.76. №15. P.2123-2133.
6. Поля Г., Сёре Г. Изопериметрические неравенства в математической физике. М.: ФМЛ, 1962. 336с.
7. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др. Журн. общ. химии. 1984. Т.54. №7. С.1622-1632.
8. Newton M.D., Friedman H.L. J. Chem. Phys. 1988.V.87. №7. P.4460-4472.
9. Basilevsky M.V., Chudinov G.E., Newton M.D. Chem. Phys. 1994. V.179. P.263-278.
10. Лузанов А.В. Ковариантные методы и электронные модели молекул. Харьков: Фолио, 1998. 256с.

Поступила в редакцию 12 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). I.V.Boychenko, A.V.Luzanov. Elementary procedure for constructing a van der Waals cavity shape for the solute molecule in the condensed media.

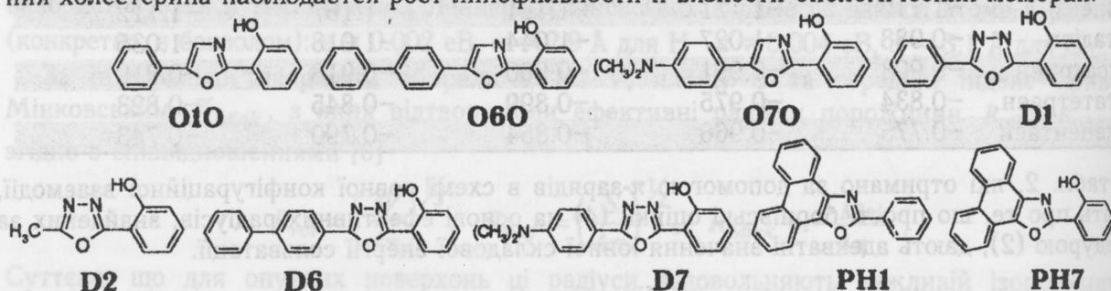
We propose to construct van der Waals cavity of the solute molecule within an isodensity approach using an approximation of total charge density by a sum of the model atomic contributions with a strong localization at the corresponding atoms. Effective radii reproducing some integral invariants such as volume or area and simple Born estimates are calculated for a number of unsaturated hydrocarbons in the benzene solutions. The reliability of the given Born estimates is shown.

УДК 547.787.2+535.33/.34

ОРТО-ГИДРОКСИ ПРОИЗВОДНЫЕ 2,5-ДИФЕНИЛ-1,3-ОКСАЗОЛА И 2,5-ДИФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 1999 Е.А.Посохов, Н.А.Абманова, Т.П.Бойко*, А.О.Дорошенко

В связи с необходимостью поиска новых флуоресцентных датчиков для наблюдения за изменением содержания холестерина в биологических мембранах было решено исследовать возможность использования для этой цели орто-гидроксипроизводных 2,5-дифенил-1,3-оксазола и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола. Выбор этих соединений в качестве флуоресцентных зондов обусловлен их липофильностью и тем фактом, что их флуоресцентные характеристики зависят от полярности и вязкости окружающей среды; известно [1], что по мере увеличения содержания холестерина наблюдается рост липофильности и вязкости биологических мембран.



В возбужденном состоянии для орто-гидроксипроизводных 2,5-дифенил-1,3-оксазола (PPO) и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола (PPD) характерно протекание реакции внутримолекулярного фотопереноса протона (ВМФПП): гидроксильная группа в орто-положении бокового бензольного кольца – выступает в роли протодонора, а атом азота оксазольного (оксадиазольного) цикла – в роли протонаакцептора [2,3]. Результатом реакции ВМФПП является образование фототаутомерной формы, флуоресцирующей в существенно более длинноволновой области по сравнению с исходной формой. Реакция переноса протона протекает очень эффективно, следствием чего является значительное преобладание флуоресценции фототаутомерной формы, характеризующейся аномально большим значением Стоксова сдвига [2,3].

В настоящей работе были проведены измерения флуоресценции исследуемых соединений-зондов в водных растворах, содержащих липидные везикулы размером 40-50 нм, с концентрацией липидов 0.5-2 мг/мл, характеризующиеся различными значениями соотношения холестерина/фосфолипиды (молярная доля холестерина – от 0 до 50%). В качестве фосфолипида использовался фосфатидилхолин. Светорассеяние суспензии частиц (D_{400}) не превышало 0.2-0.4. Концентрация молекул зонда: 10^{-6} моль/литр. Молярное отношение липид/зонд составляло 1000:1. Флуоресцентные измерения проводились через 1 час после прибавления зондов к липидным везикулам (то есть время экспозиции – 1 час). Результаты флуоресцентных измерений представлены в таблице 1.

Как видно из данных таблицы 1, интенсивность флуоресценции зондов в водных растворах, не содержащих биологических мембран, невелика. Вместе с тем, при связывании липофильных зондов **D1**, **D7**, **O10**, **O60**, **O70**, **PH1**, **PH7** мембранами интенсивность флуоресценции резко возрастает. Подобное увеличение интенсивности флуоресценции зондов вызвано их попаданием из водной (амфипротной, полярной, невязкой) среды в апротонную, малополярную и вязкую среду биологической мембраны: интенсивность флуоресценции зондов **O10**, **O60**, **PH7** зависит от водородосвязывающей способности, полярности и вязкости среды [2,4]; интенсивность флуоресценции соединений **D1**, **D7**, зависит от водородосвязывающей способности и вязкости среды [3,4], а соединений **PH1**, **O70** – только от вязкости среды [5].

Зонды **D2**, **D6** не связываются биологическими мембранами за 1 час экспозиции. Возможно, что за такое время экспозиции эти зонды не успевают связаться мембраной. Вместе

тем, можно предположить, что отсутствие связывания зондов **D2** и **D6** обусловлено их структурой: малой липофильностью **D2** и наличием в молекуле **D6** как липофильного бифенильного, так и достаточно полярного оксадиазольного фрагментов.

Увеличение интенсивности флуоресценции зондов при попадании в апротонную среду мембраны (область глицериновых остатков и жирнокислотных цепей) связано с увеличением силы молекул зонда, имеющих внутримолекулярную водородную связь (то есть не связанных ММВС с молекулами воды) и, следовательно, способных к реакции внутримолекулярно-фотопереноса протона (ВМФПП). Последнее обстоятельство приводит к росту интенсивности флуоресценции фототаутомера.

С другой стороны, при уменьшении полярности и росте вязкости среды интенсивность флуоресценции зондов увеличивается вследствие уменьшения эффективности процессов безызлучательной дезактивации в фототаутомерной форме, связанных, как с переносом заряда 2-фенильного фрагмента на остальную часть молекулы [2,3], так и с торсионным вращением 2-фенильного фрагмента относительно плоскости молекулы [4,6].

Таблица 1. Флуоресцентные характеристики исследуемых зондов в фосфолипидных мембранах, содержащих холестерин

Раствор	D1	D2	D6	D7	O7O
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=510$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=420$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=516$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=435$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=446$ нм
Интенсивность флуоресценции, усл. ед					
0% ХС	25.6	6.2	127.5	143.2	749.5
25% ХС	38.0	6.8	184.1	186.2	929.9
50% ХС	42.4	6.2	172.2	208.4	1007.1
Вода	2.84	6.3	221.3	7.1	24.3
Раствор	O1O	O6O	RH1	RH7	
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=486$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=490$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=384$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=425$ нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}=494$ нм
Интенсивность флуоресценции, усл. ед					
0% ХС	918.5	365.0	718.5	69.6	204.1
25% ХС	1288.0	506.3	1259.5	75.7	258.1
50% ХС	1468.0	577.8	1638.2	70.3	282.7
Вода	269.7	56.2	55.1	126.9	169.7

– холестерин (его молярная доля в мембране выражена в процентах).

Предположение о локализации зондов в мембране было сделано на основании результатов флуоресцентных измерений и структурного сходства с зондами, локализация которых известна [1]. Так, положение полос флуоресценции зондов **O7O** и **D7** соответствует полярной среде, равной полярности ацетонитрила [2,3]. Малая интенсивность коротковолновой полосы флуоресценции нормальной формы в случае соединений **D1**, **O1O**, **O6O**, **RH7** свидетельствует о локализации этих зондов в апротонной среде. Форма полосы флуоресценции соединения **RH1** свидетельствует о малой полярности среды в области его локализации [5]. Кроме того, соединения **O7O** и **D7** имеют структурное сходство с ДМХ [1], а соединения **RH1** и **RH7** – с фенантроном [1]. С учетом вышеизложенного, предполагаемая локализация зондов в мембране (вдоль молекул фосфолипидов):

Соединения **D7**, **O7O** – в области полярных головок – остатков орто-фосфорной кислоты; соединения **D1**, **D7**, **O1O**, **O6O**, **O7O** – в области глицериновых остатков; соединения **D1**, **O1O**, **O6O**, **RH1**, **RH7** – в области жирнокислотных цепей; соединения **RH1**, **RH7** – в области концевых метильных групп.

Таким образом, некоторые из изученных соединений могут использоваться в качестве зондов при исследовании биологических мембран.

Литература

1. Владимиров Ю.А., Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран. М.: Наука, 1980. 320 с.
2. Дорошенко А.О., Посохов Е.А., Шершуков В.М., Митина В.Г., Пономарев О.А. Химия высоких энергий. 1997. Т.31. N 6. С. 395-402.
3. Doroshenko A.O., Posokhov E.A., Verezubova A.A., Ptyagina L.M. Journal of Physical Organic Chemistry, 2000, in press.
4. Дорошенко А.О., Посохов Е.А. Теоретическая и Экспериментальная Химия. в печати

5. Дорошенко А.О., Посохов Е.А., Шершуков В.М., Митина В.Г., Пономарев О.А.. Химия гетероцикл. соед. 1995. N 4. С. 558-566.

6. Ormson Sm., Brown Rg. Progress In Reaction Kinetics. 1994. V.19. N.1. P. 45-91.

Поступила в редакцию 30 сентября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. Chemical Series. №454. Issue 4(27). E.A.Posokhov, N.A.Abmanova, T.P.Boyko, A.O.Doroshenko. Ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diphenyl-1,3-oxazole and 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole as fluorescent probes for medical and biological research.

The possibility to use ortho-hydroxy 2,5- diphenyl-1,3-oxazole and 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole as fluorescent probes for detection of cholesterol content in membranes has been investigated. It has been shown that some of the investigated compounds can be used for this purpose. Interrelationship between luminescent properties of the investigated compounds and H-bonding ability, polarity and microviscosity of membranes has been discussed.

УДК 544.351.3-16

ВЛИЯНИЕ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПЕРХЛОРАТА ЦЕЗИЯ В РАСТВОРАХ 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ— ЭТАНОЛ

© 1999 А.П.Красноперова, О.Ю.Сытник

Интерес к исследованию растворимости электролитов в смешанных растворителях связан не только с необходимостью табулирования величин растворимости, а и с возможностью использования этой величины в качестве зонда, позволяющего судить, в некоторой мере, о процессах, происходящих при смешивании двух растворителей. В этом случае информативными оказываются как знания температурной зависимости растворимости, так и данные об изменениях величины растворимости электролита по мере варьирования состава смешанного растворителя [1,2].

В настоящее время существует достаточно данных о растворимости CsClO_4 в растворителях различной природы, в том числе и в спиртах, таких как этанол и 1,2-пропиленгликоль [2-8]. В тоже время, интенсивное использование смешанных растворителей на основе 1,2-пропиленгликоля и этанола в современной фармации делает необычайно актуальными исследования растворимости CsClO_4 в смесях 1,2-пропиленгликоль - этанол.

В данной работе рассматриваются результаты исследования растворимости перхлората цезия в смесях 1,2-пропиленгликоль-этанол по всему составу смешанного растворителя в интервале температур 288.15 K - 328.15 K.

Экспериментальная часть

1,2-Пропиленгликоль и этанол очищали согласно стандартной методике [9]. Чистоту растворителей контролировали по значениям плотности и диэлектрической проницаемости. Растворы 1,2-пропиленгликоль - этанол готовили гравиметрическим методом.

Растворимость CsClO_4 определяли методом изотермического насыщения, а концентрацию насыщенных растворов — с помощью метода радиоактивных индикаторов.

Определение концентрации насыщенного раствора методом радиоактивных индикаторов заключается в сравнении радиоактивности насыщенного раствора с радиоактивностью такого же объема эталонного раствора с известной концентрацией исследуемого вещества.

В качестве радиоактивной метки использовали ^{137}Cs с периодом полураспада 30 лет. Меченый перхлорат цезия готовили согласно методике [10]. Термостатирование растворов осуществлялось с точностью ± 0.1 K.

Время насыщения было установлено экспериментально и составляло 14 суток. Доказательством достижения термодинамического равновесия служило равенство радиоактивности нескольких последовательно отобранных проб. Относительная погрешность определения растворимости при доверительной вероятности 0.95 составляла 2-2.5%.

Обсуждение результатов

Растворимость CsClO_4 (табл.1) монотонно растет по мере увеличения содержания 2-пропиленгликоля в смеси.

Максимальное значение растворимости CsClO_4 наблюдается в чистом 2-пропиленгликоле, а величины растворимости CsClO_4 в этаноле и 1,2-пропиленгликоле различаются на порядок. Следует отметить, что диэлектрические проницаемости исследуемых растворителей близки ($\epsilon^{25} = 24.3$, и 29.0 для этанола и 1,2-пропиленгликоля, соответственно). Этот факт свидетельствует о значительном вкладе специфических взаимодействий растворитель - растворенное вещество в процесс растворения CsClO_4 и о большей склонности 1,2-пропиленгликоля по сравнению с этанолом к донорно-акцепторному взаимодействию катионом электролита за счет наличия в молекуле 1,2-пропиленгликоля двух гидроксильных групп.

На основании температурных данных о растворимости были рассчитаны термодинамические характеристики процесса растворения CsClO_4 в смесях 1,2-пропиленгликоль - этанол при 298.15 К. Средние ионные молярные коэффициенты активности электролита CsClO_4 в насыщенных растворах рассчитывали по уравнению Девис [3].

Таблица 1 Растворимость CsClO_4 в смесях 1,2-пропиленгликоль-этанол в интервале температур 288.15 К - 328.15 К, моль/л

Молярная доля 1,2-пропиленгликоля	Температура, К				
	288.15	298.15	308.15	318.15	328.15
0.000	$3.27 \cdot 10^{-4}$	$5.32 \cdot 10^{-4}$	$6.81 \cdot 10^{-4}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$
0.105	$6.36 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$2.07 \cdot 10^{-3}$	$2.78 \cdot 10^{-3}$
0.196	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-3}$	$3.12 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$
0.292	$1.59 \cdot 10^{-3}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$3.20 \cdot 10^{-3}$	$4.09 \cdot 10^{-3}$	$5.30 \cdot 10^{-3}$
0.393	$2.07 \cdot 10^{-3}$	$3.36 \cdot 10^{-3}$	$4.20 \cdot 10^{-3}$	$5.02 \cdot 10^{-3}$	$6.33 \cdot 10^{-3}$
0.491	$2.94 \cdot 10^{-3}$	$4.19 \cdot 10^{-3}$	$5.29 \cdot 10^{-3}$	$6.44 \cdot 10^{-3}$	$7.60 \cdot 10^{-3}$
0.577	$3.60 \cdot 10^{-3}$	$4.89 \cdot 10^{-3}$	$6.18 \cdot 10^{-3}$	$7.15 \cdot 10^{-3}$	$8.85 \cdot 10^{-3}$
0.651	$4.20 \cdot 10^{-3}$	$5.73 \cdot 10^{-3}$	$6.88 \cdot 10^{-3}$	$8.19 \cdot 10^{-3}$	$9.46 \cdot 10^{-3}$
0.801	$5.33 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$	$8.48 \cdot 10^{-3}$	$9.97 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$
0.898	$6.36 \cdot 10^{-3}$	$7.85 \cdot 10^{-3}$	$9.66 \cdot 10^{-3}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$
1.000	$8.00 \cdot 10^{-3}$	$9.75 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$1.59 \cdot 10^{-2}$

На основании температурных данных о растворимости были рассчитаны термодинамические характеристики процесса растворения CsClO_4 в смесях 1,2-пропиленгликоль - этанол при 298.15 К. Средние ионные молярные коэффициенты активности электролита CsClO_4 в насыщенных растворах рассчитывали по уравнению Девис [3].

Исходя из известного соотношения, связывающего $\Delta G^0_{\text{раств}}$ с активностью насыщенного раствора:

$$\Delta G^0_{\text{раств}} = -nRT \ln a_{\text{нас}}, \quad (1)$$

можно заключить, что величина $\Delta G^0_{\text{раств}}$ может служить характеристикой сольватирующей способности растворителя.

Уменьшение положительных значений $\Delta G^0_{\text{раств}}$ (рис.1) при переходе от этанола к 1,2-пропиленгликолю свидетельствует о росте сольватирующей способности растворителя в этом же направлении. Об этом же свидетельствует ход изотерм $\Delta H^0_{\text{раств}} = f(X_1)$. Процесс растворения перхлората цезия эндотермичен по всему составу смешанного растворителя, а по мере увеличения содержания 1,2-пропиленгликоля в смеси значения $\Delta H^0_{\text{раств}}$ уменьшаются.

На изотермах $\Delta H^0_{\text{раств}} = f(X_1)$ можно выделить две области составов смешанного растворителя — область от 0 до 0.3 м. д. и от 0.3 до 1 м. д. 1,2-пропиленгликоля в смеси. Для первой области характерно значительное уменьшение положительных значений $\Delta H^0_{\text{раств}}$. По видимому, даже небольшие добавки 1,2-пропиленгликоля, взаимодействуя с катионом, изменяют состав его сольватной оболочки, что обуславливает рост энергии взаимодействия катион - растворитель, стабилизацию катиона Cs^+ в растворе [11], а значит и падение значений $\Delta H^0_{\text{раств}}$.

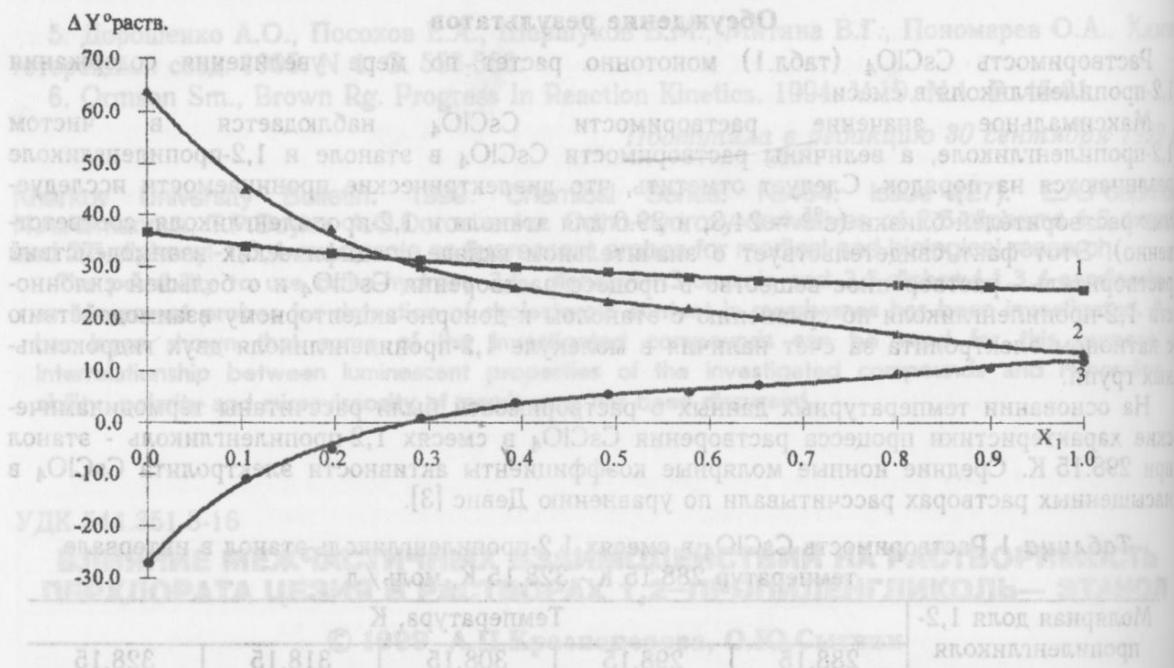


Рис.1 Зависимость стандартных термодинамических характеристик растворения CsClO_4 от состава растворителя в смеси 1,2-пропиленгликоль—этанол, кДж/моль: 1 - $\Delta G^\circ_{\text{раств}}$; 2 - $\Delta H^\circ_{\text{раств}}$; 3 - $-T\Delta S^\circ_{\text{раств}}$; X_1 - молярная доля 1,2-пропиленгликоля

Для второй области составов характерно незначительное уменьшение значений $\Delta H^\circ_{\text{раств}}$ по мере увеличения содержания 1,2-пропиленгликоля в смеси. В этом случае основное влияние на сольватацию CsClO_4 в этой области составов оказывает 1,2-пропиленгликоль, который практически полностью вытеснил этанол из сольватной оболочки иона цезия.

Литература

1. Красноперова А.П., Панаева Т.Д., Рубцов В.И. Журнал физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С.2246-2248.
2. Панаева Т.Д., Красноперова А.П. Журнал физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 593-598.
3. Danil de Namor A.F., de Ponce H. Berroa. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987. Pt. 1. V. 83. № 5. P.1569-1577.
4. Красноперова А.П., Юхно Г.Д., Барабаш Н.А., Казаров А.Э.. Журнал структ. химии. 1987. Т. 28. № 1. С. 68-72.
5. Карапетян Ю. А., Эйчис В. Н., Смирнова Л. Л. Растворимость электролитов различной природы в неводных растворителях. Киев. 1988. Деп. в УкрНИИТИ. № 2519. 38 с.
6. Абакин В. А., Крестов Г. А. Докл. АН СССР. 1986. Вып. 291. № 5. С.1135-1137.
7. Шумахер И. Перхлораты. Свойства, производство и применение. М.: Гос. науч.-техническое из-во хим. лит-ры, 1963. 55 с.
8. Справочник по растворимости. М: Из-во Академии наук СССР. 1961. Т. 1. 960 с.
9. Лабораторная техника органической химии. Под ред. Кейла. М.: Мир, 1966. 720 с.
10. Герфорт Л., Кох Х., Хюнер К. Практикум по радиоактивности и радиохимии. М.: Мир, 1984. 504 с.
11. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.

Поступила в редакцию 7 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). A.P.Krasnopyorova, O.Yu.Sytnik. Influence of interpartial interactions on solubility of perchlorate of caesium in solutions 1,2-propyleneglycol - ethanol.

Radioactive tracer method with the use of caesium isotope-137 makes it possible to investigate the solubility of CsClO_4 in mixtures 1,2-propyleneglycol - ethanol within the entire concentration range under the temperature interval of 288.15 - 328.15 K. On the basis of the temperature dependence data of CsClO_4 solubility the thermodynamic characteristics of the dissolution process in pure and mixed solvents have been determined.

УДК 541.134

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ СРЕДЫ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ВОЛЬТОВЫХ РАЗНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛОВ

1999 Н.Ф. Шевченко

Одной из важных задач физической химии растворов является изучение явления сольватации. Следует отметить что значительная часть литературных данных по термодинамическим характеристикам сольватации ионов относится к электролиту в целом, гораздо меньше работ посвящено исследованию сольватации отдельного вида ионов.

Несмотря на то, что попытки разделения суммарных термодинамических характеристик сольватации на ионные составляющие предпринимаются уже давно, к настоящему времени нет единого мнения не только о выборе метода деления, но и о возможности деления. Некоторые авторы пришли к мысли, что деление на ионные составляющие вообще не имеет смысла [1], но большинство исследователей считают, что решение этой проблемы имеет не только теоретическое, но и практическое значение. Принципиальная возможность разделения подтверждается тем, что в стандартных состояниях термодинамические характеристики сольватации ионов не зависят от ионов - партнеров.

В литературе встречается ряд методов разделения на ионные составляющие не только абсолютных значений термодинамических характеристик сольватации, но и их изменений с растворителем, так называемых первичных эффектов среды $lg\gamma_{oi}$.

Обзор литературы, посвященной различным методам разделения суммарных термодинамических характеристик сольватации на ионные составляющие сделан в диссертации Н. М. Феоктистовой [2].

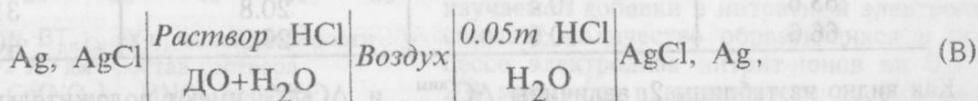
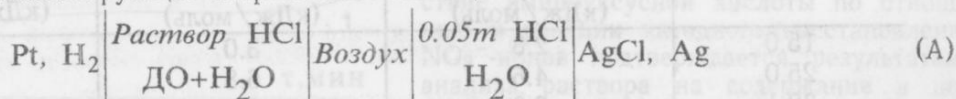
Химические нулевые коэффициента активности, а также химические энергии Гиббса переноса одного вида ионов можно определить на основании реальных характеристик.

Метод вольтовых разностей потенциалов позволяет определить непосредственно из эксперимента строго термодинамическую величину – реальный нулевой коэффициент активности отдельного вида ионов γ_{oi}^p . Его величина связана с химическим нулевым коэффициентом активности γ_{oi}^x следующим соотношением

$$lg\gamma_{oi}^p = lg\gamma_{oi}^x \pm \frac{\Delta\chi}{9}, \quad (1)$$

где $\Delta\chi$ – величина изменения поверхностного потенциала на границе раздела неводный растворитель / воздух / вода. Из уравнения (1) следует, что при $\Delta\chi = 0$ реальные нулевые коэффициенты активности равны химическим. Таким образом, определение химических эффектов среды отдельного вида ионов с помощью данного метода связано с определением величины изменения поверхностного потенциала раствора.

Данная работа посвящена определению первичных эффектов среды отдельного вида ионов в смесях 1,4-диоксана (ДО) с водой при 298 К с помощью метода измерения вольтовых разностей потенциалов. Подробно эта методика была описана ранее [3]. Методом Кенрика [4] определены компенсирующие напряжения вольта-цепей



которые были использованы для расчета реальных эффектов среды для водородных и хлорид-ионов по формуле

$$lg\gamma_{o,i}^p = \frac{\Delta_i}{\theta} = \frac{\Delta E_{o,i} \pm \Delta\chi}{\theta}, \quad (2)$$

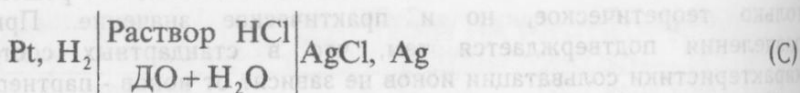
где $\theta = \frac{2.3RT}{F}$, а $\Delta E_{o,i}$ - изменение стандартных ЭДС цепей (А) или (В), индекс i относится к ионам водорода или хлорид-ионам.

Величины $\Delta_i = (\epsilon_{A или B}^{DO} - \epsilon_{A или B}^{H_2O})$ при $lgm = 0$ определены путем графической экстраполяции зависимостей компенсирующих напряжений цепей (1) и (2) от $-lgm$ на $-lgm=0$, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения Δ_{H^+} и Δ_{Cl^-} в системе диоксан-вода.

Содержание ДО (мольн. доля %)	0	2.0	5.0	15.0	25.0	32.1	53.6	66.6
Δ_{H^+} , (мВ)	0	248	326	342	324	306	264	258
Δ_{Cl^-} , (мВ)	0	260	345	400	415	432	477	500

Из данных по ЭДС цепи



были рассчитаны

$$lg \gamma_{oi} = \frac{E_{oi}^{DO} - E_{oi}^{H_2O}}{29} \quad (3)$$

Известно, что реальные нулевые коэффициенты активности связаны с химическими следующим соотношением

$$lg \gamma_{oi}^p = lg \gamma_{oi}^{хим} \pm \frac{\Delta \chi}{\theta} \quad (4)$$

Используя значения $lg \gamma_{oi}^p$ и $\Delta \chi$, которые были определены в данной работе путем графической экстраполяции зависимости Δ_i от состава растворителя на нулевую концентрацию диоксана, были рассчитаны химические эффекты среды ионов водорода и хлорид-ионов по формуле

$$lg \gamma_{oi}^{хим} = \frac{\Delta_i \pm \Delta \chi}{\theta}, \quad (5)$$

а также химические энергии Гиббса переноса ионов водорода и хлорид-ионов по формуле

$$\Delta G_{ii}^{хим} = 2.303RT lg \gamma_{oi}^{хим} \quad (6)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения $\Delta G_{i,H^+}^{хим}$, $\Delta G_{i,Cl^-}^{хим}$ и $\Delta G_{i,HCl}$ в системе диоксан - вода

Мольная доля диоксана, %	$\Delta G_{i,H^+}^{хим}$, (кДж/моль)	$\Delta G_{i,Cl^-}^{хим}$, (кДж/моль)	$\Delta G_{i,HCl}$ (кДж/моль)
15.0	2.8	3.0	5.8
25.0	4.6	6.8	11.4
32.1	6.3	9.3	15.6
53.6	10.4	20.8	31.2
66.6	10.9	29.9	40.8

Как видно из таблицы 2, величины $\Delta G_{i,H^+}^{хим}$ и $\Delta G_{i,Cl^-}^{хим}$ имеют положительные значения и увеличиваются с ростом содержания неводного компонента. Причем это увеличение гораздо больше для хлорид-ионов по сравнению с ионами водорода.

На основании этих данных можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания диоксана ухудшается сольватация ионов водорода с меньшей степени, чем хлорид-ионов, что хорошо согласуется с общепринятыми представлениями.

Литература

1. Guggenheim E.A. J. Phys. Chem., 1929, V. 33. N 6. P. 842-849.
2. Феоктистова Н.М. Исследование энергетического состояния ионов в растворах методом вольтовых разностей потенциалов: Дисс. . . . канд. хим. наук. // Харьк. гос. ун-т им. А.М. Горького. Харьков, 1983. с.36.
3. Шевченко Н.Ф., Рыбкин Ю.Ф., Александров В.В. Журн. аналит. хмии. 1965. Т. 20. С.26.
4. Kenrick F.B. Z. phys. Chem. 1896. Bd.19. N 4. S.625-656.

Поступила в редакцию 15 ноября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). N.F.Shevchenko. Determination of the primary medium effects by means of the measurements of the Volta potential differences.

Real primary effects of medium and changes in the solvation energies of hydrogen and chloride ions in the dioxan-air-water mixtures with dioxane content up to 66.6 mol. % at 298 K have been obtained by means of the measurements of the Volta potential differences. The chemical zero activity coefficients and changes in the solvation energies of these ions have been calculated by using the real zero activity coefficients and the values of changes in the surface potential at an interphase boundary dioxane / air / water.

621.357.7:669.387

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ НИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА СТАЛЬ И СПЛАВЫ МЕДИ

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

В данном сообщении приводятся результаты исследования процесса электроосаждения меди из нитратного электролита на сталь и сплавы меди (латунь и бронза) в присутствии аминокислоты (глицина). Выбор ее обоснован тем, что по сравнению с ранее изученными добавками [1,2] она обеспечивает наиболее прочную сцепляемость медных покрытий со сталью. Изучено ингибирующее действие глицина по отношению к реакции катодного восстановления нитрат-ионов и влияние на структуру поверхности и другие свойства электролитических осадков меди. Методика определений была такой же, как ранее [3].

Из представленных на рис. 1 данных видно, что повышение значения pH от 1.0 до 1.3 (кривые 1,2) в растворе нитрата без добавок приводит к повышению $ВТ_{К,Сu}$, но качество покрытий остается при этом неудовлетворительным. $ВТ_{К,Сu}$ в растворах нитрата с добавкой глицина достигает 40 – 50% (кривые 3,5), уменьшается выделение газа на катоде и получаются равномерные блестящие покрытия. Ингибирующее действие аминокислоты по отношению к реакции катодного восстановления NO_3^- -ионов подтверждается результатами анализа раствора на содержание в нем NO_2^- -ионов после электролиза. Введение изучаемой добавки в нитратный электролит снижает количество образующихся в процессе электролиза нитрит-ионов на 0.5 – 2.0 ммоль/л, в зависимости от величины pH раствора (рис.2, кривые 2,3 и 1,5). Полное элиминирование реакции восстановления нитрат-ионов не достигается, о чем можно судить по величине $ВТ_{К,Сu}$ (кривые 3,4,5 на рис. 1).

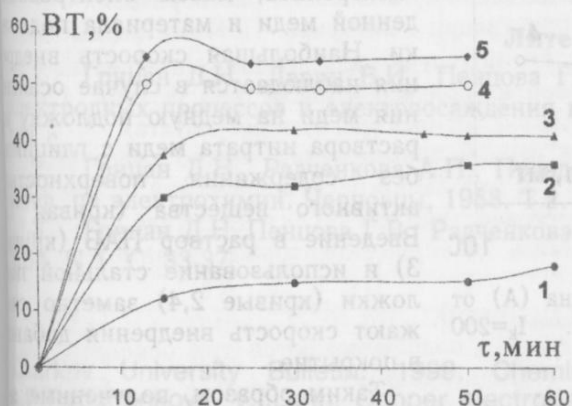


Рис.1 Зависимость $ВТ_{К,Сu}$ от продолжительности электролиза. $I_k=2$ А/дм² Состав раствора (моль/л): 0.125 $Cu(NO_3)_2$; HNO_3 ; добавка: 1-6/д, pH=1.0; 2-6/д, pH=1.3; 3-0.15 глицин, pH=1.0; 4-0.25 глицин, 0.1г/л ОП-10; pH=1.8; 5-0.25 глицин, pH=1.8

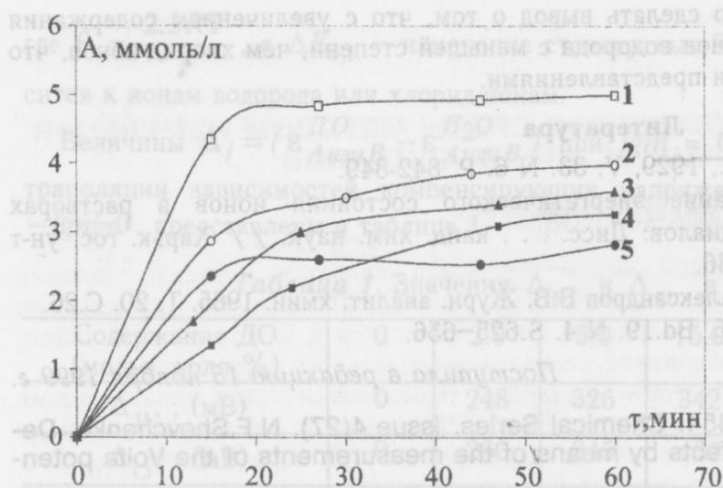


Рис.2 Зависимость количества образующегося в процессе электролиза NO_2^- -иона в растворе (А) от продолжительности электролиза. $I_k=2 \text{ А/дм}^2$. Состав раствора (моль/л): $0.125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$; HNO_3 ; добавка: 1-6/д; $\text{pH}=1.0$; 2-6/д, $\text{pH}=1.3$; 3-0.25 глицин, $\text{pH}=1.3$; 4-0.25 глицин, 0.1г/л ОП-10; $\text{pH}=1.0$; 5-0.25 глицин, $\text{pH}=1.0$

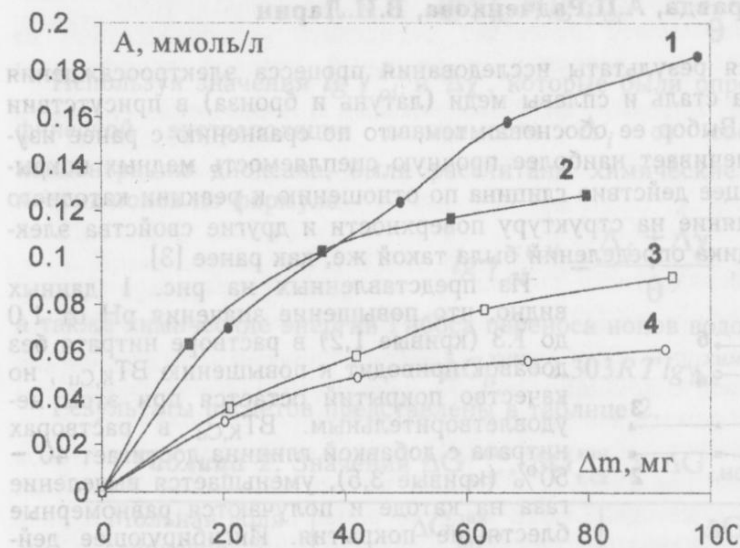


Рис.3 Зависимость количества включений глицина (А) от состава электролита и материала катода. $I_k=200 \text{ А/м}^2$. Состав раствора (моль/л): 1,2 - $0.125 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$; 0.12 HNO_3 ; 0.25 глицин ; 3,4 - $1 + 0.1\text{г/л ОП-10}$; 1,2 - медь; 2,4 - сталь

Ранее [3] показано, что осаждаемые в присутствии посторонних анионов плотные слои меди содержат включения NH_4^+ - и Cu^{2+} - ионов. Изучение полученных электролитически в присутствии глицина осадков меди методом жидкостной экстракции позволило установить, что они не содержат NH_4^+ ионов. А содержание NO_2^- - ионов в них больше, чем в осадках, выделенных из раствора без добавок. Как видно из таблицы 1, соли меди, осажженные из растворов с композицией глицин + ОП-10 (неионогенное ПАВ) содержат NO_2^- -, NH_4^+ -, Cu^{2+} - ионы. Исходя из экспериментальных данных сделано предположение что в присутствии глицина и композиции глицин+ПАВ изменяется механизм электроосаждения меди из нитратного раствора. Наличие в экстрактах ионов Cu^{2+} позволяет говорить о включении купрокомплексов в электроосажденный металл, что является одним из доказательств непосредственного участия комплексов в катодном процессе.

Другим доказательством можно считать обнаружение включений глицина в медные покрытия при помощи метода радиоактивных индикаторов. Как видно из рис.3, получаемые металлические покрытия содержат различные количества глицина в зависимости от состава электролита, массы электроосажденной меди и материала подложки. Наибольшая скорость внедрения наблюдается в случае осаждения меди на медную подложку из раствора нитрата меди с глицином без содержания поверхностно-активного вещества (кривая 1). Введение в раствор ПАВ (кривая 3) и использование стальной подложки (кривые 2,4) заметно снижают скорость внедрения добавки в покрытие.

Таким образом, полученные результаты показывают, что ПАВ частично вытесняет глицин из двойного слоя за счет его преимуще-

ственной адсорбции. Уменьшение количества включений при переходе от медной подложки к стальной можно, очевидно, объяснить влиянием строения поверхностных слоев на структуру получаемого медного покрытия, поскольку количество включений тесно связано со структурой осадка.

Таблица 1. Влияние состава электролита и массы электроосажденной меди на количество экстрагированных включений. $I_k = 2 \text{ А/дм}^2$

№ п/п	Состав раствора, моль/л				рН раствора		Масса, мг	Количество экстрагированных включений, ммоль		
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	HNO_3	Глицин	ОП-10, г/л	До	После электролиза		NO_2^-	NH_4^+	Cu^{2+}
1	0.125	0.12	-	-	1.30	1.35	47.6	1.0×10^{-3}	Следы	Нет
2	0.125	0.12	-	-	1.30	1.45	202.2	1.3×10^{-3}	Следы	Нет
3	0.125	0.2	-	-	1.10	1.35	48.9	0.9×10^{-3}	Нет	Нет
4	0.125	0.2	-	-	1.10	1.64	204.1	Нет	Нет	Нет
5	0.125	0.2	0.15	-	1.35	1.45	52.0	Следы	Нет	Нет
6	0.125	0.2	0.15	-	1.35	1.70	203.8	1.0×10^{-3}	Нет	Нет
7	0.125	0.12	0.25	-	1.88	1.93	49.0	Следы	Нет	Нет
8	0.125	0.12	0.25	-	1.90	2.0	199.8	1.9×10^{-3}	Нет	Нет
9	0.125	0.12	0.25	0.1	1.82	1.85	49.9	7.5×10^{-4}	Нет	Следы
10	0.125	0.12	0.25	0.1	1.85	1.90	200.1	3.0×10^{-3}	6.4×10^{-3}	1.6×10^{-3}

Опыты по получению качественных покрытий из нитрата меди, содержащего в качестве добавки глицин, позволили установить, что электрохимической стабильностью обладает раствор: $0.125 \text{ М Cu}(\text{NO}_3)_2$; 0.12 М HNO_3 ; $0.25 \text{ М NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; 0.1 г/л ОП-10 . Этот электролит требует корректировки по рН через 20-30 А·ч/л, так как за это время рН достигает значения 3.1, при котором начинается пассивация анодов, и значение $\text{ВТ}_{\text{а, Cu}}$ падает от 115 до 80%. В отличие от анодных, катодные выходы по току меди с увеличением рН растут от 50 до 100%.

Характер покрытий определяется материалом катода, значением рН электролита, величиной катодной плотности тока, а также толщиной покрытия. Блестящие и полублестящие покрытия с хорошей адгезией на бронзе и латуни можно получать при плотности тока $1-2 \text{ А/дм}^2$ и $\text{рН} = 0.6-3.0$. На стальной подложке в интервале $\text{рН} = 1-2.7$ блестящие и полублестящие покрытия получают при $I_k = 1.5-2.6 \text{ А/дм}^2$, а матовые – при $I_k = 0.7-1.0 \text{ А/дм}^2$. Рассеивающая способность данного электролита, измеренная в ячейке Хулла, равна 21%.

В результате проведенного исследования показано, что аминокислотная кислота может быть использована в качестве добавки к нитратному электролиту, обладающей ингибирующим действием по отношению к реакции восстановления нитрат-ионов, и, как следствие этого, способствующей выделению меди в виде плотных мелкокристаллических слоев. Рекомендован электролит и оптимальные условия электроосаждения блестящих и матовых медных покрытий на сталь и сплавы меди.

Литература

1. Грицан Д.Н., Ларин В.И., Пенцова Г.В., Шatrovский Г.Л. Исследования в области электродных процессов и электроосаждения металлов. Кадмий. Харьков: Вища школа, 1974. 144 с.
2. Грицан Д.Н., Радченкова А.П., Правда А.А., Ларин В.И. Тез. Докл. VII Всесоюзной конф. по электрохимии. Черновцы, 1988. Т.2. С. 351-352.
3. Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Правда А.А. Журн. Прикл. Химии. 1989. Т.62. N 1. С. 33-37.

Поступила в редакцию 11 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. Chemical Series. №454. Issue 4(27). A.A.Pravda, A.P.Radchenkova, V.I.Larin. Copper electrodeposition onto steel and copper alloys from nitrate electrolyte.

The influence of aminoacetic acid on cathode processes in nitrate electrolyte for copper plating has been investigated. A composition of the nitrate electrolyte is suggested for lustrous and lusterless copper plating of steel and copper alloys.

УДК 541.8

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ 18-КРАУН-6 ЭФИРА В СМЕСЯХ ВОДА-МЕТАНОЛ, ВОДА-ПРОПАНОЛ-2, ВОДА-АЦЕТОНИТРИЛ

© 1999 Т.В.Ларина, А.П.Керн, О.В.Ларина, Н.В.Бондарев

Энтальпийная составляющая энергии Гиббса процесса растворения, определяемая прямым калориметрическим методом, относится к числу важнейших термодинамических параметров, характеризующих энергетику межчастичных взаимодействий в растворах. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по термодинамике смешения неэлектролитов, обобщены данные по энтальпиям растворения неэлектролитов в воде. Гораздо менее изучены энтальпийные характеристики растворов неэлектролитов, в частности макроциклических соединений, в неводных и смешанных растворителях.

Краун-эфиры являются эффективным рецептором ионов и полярных молекул. При этом сольватное (гидратное) окружение оказывает существенное влияние на конформационные перегруппировки таких молекул [1-3]. Конформационная перестройка полиэфира в растворителях разной природы отражается на термодинамических характеристиках сольватации и оказывает существенное влияние на реакционную способность краун-эфира при образовании комплексов с катионами щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов [4,5].

Целью настоящей работы является термохимическое исследование процессов растворения и сольватации 18-краун-6 эфира в водно-органических растворителях при 298 К.

Количественной характеристикой различий в сольватирующей способности растворителей является энтальпия переноса вещества $\Delta H_{пер}$ из растворителя $S1$ в растворитель $S2$

$$\Delta H_{пер}^0 = \Delta H_{сольв.S2}^0 - \Delta H_{сольв.S1}^0 = \Delta H_{рс.S2}^0 - \Delta H_{рс.S1}^0, \quad (1)$$

где $\Delta H_{сольв}^0$ и $\Delta H_{рс}^0$ — стандартные энтальпии сольватации и растворения вещества.

На калориметре растворения, имеющего изотермическую оболочку, нами измерены энтальпии растворения и рассчитаны энтальпии переноса 18-краун-6 эфира из воды в смеси вода-метанол, вода-пропанол-2, вода-ацетонитрил при 298.15 К. Описание калориметрической установки, методики проведения измерений и расчетов дано в [6]. Калибровку установки проводили измерением теплот растворения хлорида калия в воде при 298.15 К. Полученная величина стандартной энтальпии растворения составляет 17.23 ± 0.09 кДж/моль (литературные данные 17.23 ± 0.10 кДж/моль) [7]. Краун-эфир с содержанием основного вещества 0.99 мас.д. и температурой плавления 309.65 К подвергали тщательной сушке в вакуум эксикаторе. Метанол, пропанол-2 и ацетонитрил квалификации чхчч с содержанием воды не более 0.05 мас. % дополнительной очистке не подвергали.

В исследованных индивидуальных и смешанных водно-органических растворителях энтальпии растворения практически не зависят от концентрации полиэфира. Поэтому первые интегральные энтальпии растворения $\Delta H_{рс}^0$ (табл. 1) получены усреднением интегральных энтальпий со статистической обработкой при доверительной вероятности 0.95 (в табл. 1 представлена погрешность измерений в виде квадратичной ошибки среднего результата).

Энтальпию переноса краун-эфира (рис. 1) в первом приближении можно представить в виде суммы двух энергетических составляющих [8]: энтальпии неспецифической сольватации $\Delta H_{сольв}^0(несп)$ и энтальпии специфических взаимодействий $\Delta H_{сс}^0(сп)$. В случае отсутствия специфических взаимодействий (водородная связь, донорно-акцепторные взаимодействия) справедливо соотношение

$$\Delta H_{сольв}^0 = \Delta H_{сольв}^0(несп), \quad (2)$$

где под неспецифическими (универсальными) обычно подразумеваются три основных типа взаимодействий: дисперсионные, индукционные и ориентационные.

Таким образом, в общем случае

$$\Delta H_{сольв}^0 = \Delta H_{сольв}^0(сп) + \Delta H_{сольв}^0(дисп) + \Delta H_{сольв}^0(инд) + \Delta H_{сольв}^0(ор). \quad (3)$$

Вклад каждого из типов взаимодействий в изменение общей энтальпии сольватации зависит от структурных и химических характеристик краун-эфира и смешанных растворителей.

К. Б. Яцимирский и сотр. [9] на основе изучения зависимости химического сдвига в ПМР спектрах растворенной в хлороформе воды от концентрации дибензо-18-краун-6 одними из первых показали, что сольватация макроциклических полиэфиров осуществляется посредством водородных связей.

Таблица 1. Тепловые эффекты (Q , Дж) растворения навесок 18-краун-6 эфира и рассчитанные на их основе молярные интегральные энтальпии растворения (ΔH_{pc} , кДж/моль) в водно-органических растворителях

Навеска 18C6, г	$m \cdot 10^2$, моль/кг	Q	ΔH_{pc}	Навеска 18C6, г	$m \cdot 10^2$, моль/кг	Q	ΔH_{pc}
Вода – метанол (MeOH)							
H₂O				0.2 мас. д. MeOH			
0.0270	0.10	2.720	-26.63	0.0480	0.18	1.536	-7.47
0.0371	0.14	3.724	-26.53	0.0509	0.21	1.520	-7.89
0.0471	0.18	4.704	-26.40	0.0509	0.21	1.514	-7.88
0.0783	0.30	7.832	-26.52				
$\Delta H_{pc}^0 = -26.52 \pm 0.01$				$\Delta H_{pc}^0 = -7.68 \pm 0.07$			
0.3 мас. д. MeOH				0.4 мас. д. MeOH			
0.0312	0.13	0.0	0.0	0.0304	0.12	-0.297	2.58
0.0339	0.14	0.0	0.0	0.0320	0.13	-0.320	2.64
				0.0322	0.13	-0.322	2.64
$\Delta H_{pc}^0 = 0.0$				$\Delta H_{pc}^0 = 2.61 \pm 0.03$			
0.6 мас. д. MeOH				0.8 мас. д. MeOH			
0.0286	0.12	-0.774	7.16	0.0307	0.14	-1.567	13.49
0.0390	0.16	-1.169	7.92	0.0372	0.16	-1.986	14.11
0.0391	0.16	-1.168	7.54	0.0374	0.17	-1.985	13.81
$\Delta H_{pc}^0 = 7.54 \pm 0.02$				$\Delta H_{pc}^0 = 13.80 \pm 0.04$			
1.0 мас. д. MeOH							
0.0285	0.13	-3.407	31.59				
0.0321	0.15	-3.814	31.40				
0.0325	0.15	-3.900	31.72				
$\Delta H_{pc}^0 = 31.58 \pm 0.09$							
Вода-ацетонитрил (AN)				Вода-пропанол-2 (PrOH-2)			
0.2 мас. д. AN				0.2 мас. д. PrOH-2			
0.0446	0.18	2.183	-12.94	0.0182	0.07	0.144	-2.09
0.0846	0.33	4.083	-12.75	0.0332	0.13	0.231	-2.00
0.1230	0.48	5.913	-12.70	0.0572	0.22	0.431	-1.84
$\Delta H_{pc}^0 = -12.80 \pm 0.03$				$\Delta H_{pc}^0 = -1.98 \pm 0.07$			
0.4 мас. д. AN				0.4 мас. д. PrOH-2			
0.0341	0.13	1.500	-12.63	0.0320	0.13	-0.920	7.60
0.0682	0.27	3.200	-12.93	0.0650	0.26	-1.874	7.62
0.0990	0.40	4.326	-12.88	0.0960	0.36	-1.624	7.67
$\Delta H_{pc}^0 = -12.81 \pm 0.02$				$\Delta H_{pc}^0 = 7.63 \pm 0.02$			
0.6 мас. д. AN				0.6 мас. д. PrOH-2			
0.0344	0.15	0.739	-5.68	0.0314	0.13	-1.359	11.44
0.0862	0.37	1.185	-5.68	0.0639	0.27	-2.878	11.91
0.1500	0.52	3.228	-5.68	0.0956	0.41	-4.262	11.79
$\Delta H_{pc}^0 = -5.68 \pm 0.02$				$\Delta H_{pc}^0 = 11.71 \pm 0.02$			
0.8 мас. д. AN				0.8 мас. д. PrOH-2			
0.0351	0.16	0.821	-6.18	0.0315	0.14	-2.068	17.36
0.0382	0.27	1.260	-6.72	0.0626	0.28	-4.075	17.25
0.1002	0.46	2.208	-6.03	0.0935	0.42	-6.013	17.03
$\Delta H_{pc}^0 = -6.31 \pm 0.02$				$\Delta H_{pc}^0 = 17.21 \pm 0.09$			
1.0 мас. д. AN				1.0 мас. д. PrOH-2			
0.0312	0.14	0.816	-6.92	0.0353	0.16	-4.159	31.14
0.0649	0.30	1.794	-6.98	0.0685	0.32	-8.180	31.52
0.1019	0.47	2.757	-6.95	0.1041	0.49	-12.332	31.28
$\Delta H_{pc}^0 = -6.95 \pm 0.02$				$\Delta H_{pc}^0 = 31.30 \pm 0.10$			

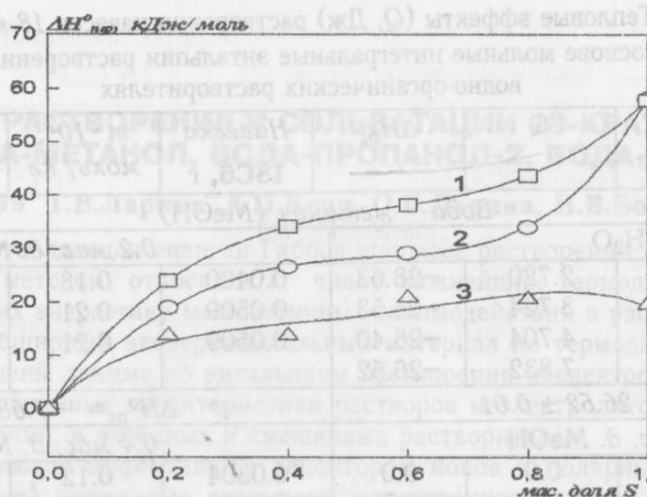


Рис. 1. Зависимость энтальпии переноса $\Delta H^\circ_{\text{пер}}$ 18-краун-6 эфира от состава водно-органического растворителя: 1 – вода-пропанол-2, 2 – вода-метанол, 3 – вода-ацетонитрил

Энергетика сольватации 18-краун-6 эфира в протонодонорных растворителях определяется преимущественно вкладом специфических взаимодействий, а именно, энтальпией Н-связей молекул растворителя с электронодонорными атомами кислорода внутримолекулярной полости макроцикла. По сравнению с метанолом, вода более эффективно гидратирует краун-эфир. Авторами работы [10] показано, что энтальпия гидратации 18-краун-6 на 2 кДж/моль выше, а энтальпия образования сольватов краун-эфира с метанолом на 7 кДж/моль ниже энтальпии взаимодействия растворитель – растворитель (вода – вода и метанол – метанол).

В ацетонитриле сольват 18-краун-6 эфира включает две специфически связанные молекулы ацетонитрила с энтальпией взаимодействия –50 кДж/моль и 12 молекул АН с энтальпией взаимодействия –41.2 кДж/моль. В целом же для сольвата 18-краун-6 с ацетонитрилом вклад специфической сольватации составляет –30.6 кДж/моль, а вклад универсальной сольватации –78 кДж/моль [10].

Различный механизм сольватации краун-эфира в ацетонитриле (специфические и универсальные взаимодействия), по сравнению со спиртами и водой (основной вклад в энергетику сольватации коронанда вносят Н-связи [10]), проявляется в меньшей эндотермичности энтальпии переноса макроцикла из воды в водно-ацетонитрильные смеси по сравнению с энтальпиями переноса 18-краун-6 из воды в смеси вода-спирт.

Литература

1. Lehn J.M., Sauvage J.P. J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 23. P. 6700-6707.
2. Четвериков Н.А., Баранников В.П., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Изв. РАН. Сер. хим. 1991. № 10. С.2262-2264.
3. Ткачев В.В., Атовмян А.О. Коорд. химия. 1994. Т.20. № 4. С.262-269.
4. Tummler B., Maass G., Vogtle F., Sieger H., Heimann U., Weber E. J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 10. P. 2588-2598.
5. Kauffmann E., Lehn J.M., Sauvage J.P. Helv. Chim. Acta. 1976. V. 59. № 4. P. 1099-1111.
6. Бондарев Н.В., Керн А.П., Ларина Т.В., Лебедь В.И., Александров В.В. ЖФХ. 1988. Т.62. №2. С.3339-3341.
7. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 350 с.
8. Антипин И.С., Арсланов Н.А., Палюлин В.А., Коновалов А.И., Зефиоров Н.С. Докл. РАН. 1993. Т.331. №2. С. 173-176.
9. Яцимирский К.Б., Бударин Л.И., Телятник А.И., Гаврилова З.А. Докл. АН СССР. 1979. Т.246. № 3. С.671-673.
10. Зубынин А.В., Баранников В.П., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. ЖФХ. 1993. Т.67. №8. С. 1718-1720.

Поступила в редакцию 3 ноября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). T.V.Larina, A.P.Kern, O.V.Larina, N.V.Bondarev. Enthalpies of dissolution and solvation of 18-crown-6 ether in water-methanol, water-propanol-2, water-acetonitrile mixtures.

Enthalpies of dissolution by calorimetric method have been determined and the enthalpies transfer of 18-crown-6 ether from water in water-methanol, water-propanol-2, water-acetonitrile mixtures were calculated at 298.15 K.

УДК 66.074.5.081.3

РЕКУПЕРАЦІЯ ПАРІВ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГІДУ – ОДОРАНТУ ПРИРОДНОГО ТА ЗРІДЖЕНОГО ГАЗІВ

© 1999 М.О.Добріян, В.І.Ларін, В.І.Холодов

У зв'язку із енергетичною кризою в Україні розширюється добування та постачання власного природного газу. Звичайно в місцях добування природний газ очищується від води та механічних домішок, змішується у певних співвідношеннях з одорантом, і тільки після цього направляється споживачам (населенню чи підприємствам). Через відсутність в Україні виробництва метилмеркаптану, який широко використовується як одорант природного та зрідженого газів, на замовлення АТ "Укргазпром" УкрНДІгаз розробив вітчизняний одорант – кротонний альдегід (АК). В інституті здоров'я та інституті фармакології МОЗ України були проведені комплексні токсиколого-гігієнічні дослідження і розроблено токсиколого-гігієнічний паспорт та технічні умови (на дослідну партію). Гранично допустима концентрація (ГДК) АК у повітрі робочої зони становить 0.5 мг/м^3 , в атмосфері населених пунктів (максимально разова) 0.025 мг/м^3 [1], другий клас небезпечності; у воді об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового використання 0.3 мг/л , 3-й клас небезпечності; у воді рибогосподарських водоймищ 0.01 мг/л .

В Полтавській області було здійснено промислове випробування та впровадження дослідної партії АК як одоранту природного газу, а найближчим часом планується його широке впровадження на підприємствах ДК «Укртрансгаз». Як показали промислові випробування, забруднений парами одоранту (АК^{пар}) азот, який використовується для витиснення із ємкості у дозатори одоранту, при заповненні ємкості новою партією одоранту потрапляє в повітря, що неприпустимо як з токсиколого-гігієнічної, так і з екологічної точок зору. Аналогічна проблема виникає і при розливанні рідкого одоранту внаслідок розгерметизації обладнання або при порушенні технології. В порядку надання науково-технічної допомоги УкрНДІгазу Науково-дослідним інститутом хімії при Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна було розроблено методику рекуперації АК з азоту та з повітря.

Забруднені АК^{пар} технологічний інертний газ (азот) або повітря очищуються в адсорбційних апаратах неперервної дії з адсорберами вертикальної конструкції [2,3] (рис. 1).

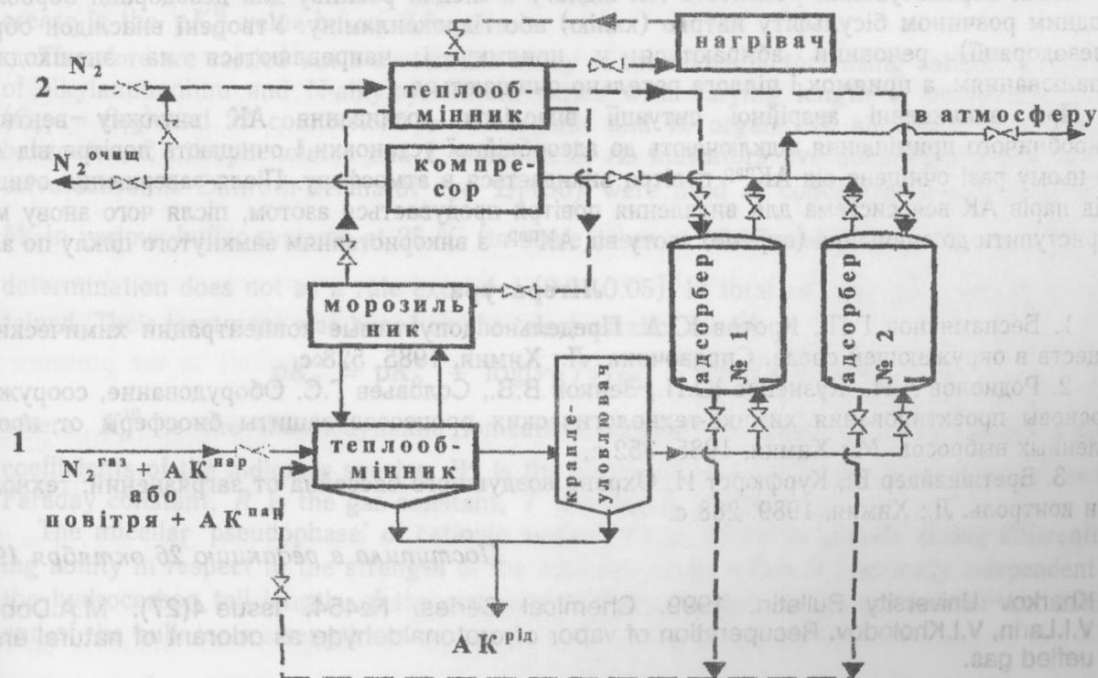


Рис.1. Технологічна схема рекуперації парів одоранту природного та зрідженого газів (кротонного альдегіду)

Газова суміш, яка очищається від АК^{пар}, подається по трубопроводу 1 до теплообмінника, де охолоджується до $-10 \div -20$ °C для конденсації АК, далі до краплеуловлювача – для відділення конденсату АК^{рід} і знизу до адсорбера (1 або 2 в залежності від того, який з них знаходиться в режимі адсорбції), заповнений адсорбентом – активованим вугіллям марки АР-А, АР-Б, АР-В, АР-З, АРТ, СКТ-З (ГОСТ 8703-74). Очищений від АК^{пар} інертний газ (азот) стискують (при необхідності) за допомогою компресора і направляють в газові балони або в технологічний трубопровід для подальшого використання, в тому числі і в трубопровід 2 – для регенерації адсорбенту (десорбції АК).

В адсорбер, який знаходиться в режимі десорбції (регенерації), по трубопроводу 2 зверху подається нагрітий (у підключеному до нагрівача теплообміннику 2) до $180+200$ °C інертний газ (азот). Збагачений внаслідок десорбції парами АК інертний газ (азот) в теплообміннику охолоджується до -10 ± -20 °C для конденсації АК^{пар}, і конденсат АК^{рід} вилучається з теплообмінника і краплеуловлювача, а частково очищений газ направляється для доочистки в адсорбер, який знаходиться в режимі адсорбції.

Після завершення процесу десорбції подача в цей адсорбер нагрітого азоту припиняється, і навпаки, для приведення адсорбера в режим адсорбції його охолоджують до 20 ± 30 °C пропусканням охолодженого в морозильнику азоту. Після охолодження активованого вугілля адсорбер, який знаходився в режимі регенерації (десорбції), можна перевести в режим адсорбції і приступити до операції регенерації активованого вугілля (десорбції) в іншому адсорбері.

Вилучений з інертного газу АК аналізується на відповідність вимогам ТУ-У 6-04687873.021-95 (із змінами 1) і, в разі відповідності цим вимогам, використовується за призначенням – як одорант природного та зрідженого газу.

Коли ж встановлено, що вилучений конденсат АК^{рід} не відповідає цим вимогам, його утилізують, спалюючи у котельнях разом із рідким або газовим паливом. Теплота згорання АК дорівнює 2219 кДж/моль.

При порушенні технологічного циклу виробництва або використання АК, яке приводить до розгерметизації обладнання чи трубопроводів з розливанням АК, його викачують з прямку (в який по підлозі з ухилом стікає АК) спеціально призначеним для цього насосом через фільтри (для вилучення механічних домішок, які могли знаходитись на підлозі) в спеціальні контейнери. Зібраний АК аналізується на відповідність вимогам ТУ-У 6-04687873.021-95 (із змінами 1) і, в разі відповідності цим вимогам, також використовується за призначенням – як одорант природного газу, або (при невідповідності вимогам) як рідке паливо, тобто утилізується.

Після перекачування розлитого АК підлогу в місцях розливу для дезодорації обробляють водним розчином бісульфіту натрію (калію) або гідроксиаміну. Утворені внаслідок обробки (дезодорації) речовини збираються у прямку і направляються на знешкодження спалюванням, а прямку і підлога ретельно очищаються.

При виникненні аварійної ситуації внаслідок розливання АК витягну вентиляцію виробничого приміщення підключають до адсорбційної установки і очищують повітря від АК^{пар}. В цьому разі очищене від АК^{пар} повітря викидається в атмосферу. Після завершення очищення від парів АК вся система для видалення повітря продувається азотом, після чого знову можна приступити до очищення (окремо) азоту від АК^{пар} з використанням замкнутого циклу по азоту.

Література

1. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л.: Химия, 1985. 528 с.
2. Родионов А.И., Кузнецов Ю.П., Зенков В.В., Соловьев Г.С. Оборудование, сооружение, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов. М.: Химия, 1985. 352 с.
3. Бретшнайдер Б., Курфюрст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль. Л.: Химия, 1989. 288 с.

Поступила в редакцию 26 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. Chemical Series. №454. Issue 4(27). M.A.Dobriyan, V.I.Larin, V.I.Kholodov. Recuperation of vapor of crotonaldehyde as odorant of natural and liquefied gas.

The method of the recuperation of crotonaldehyde the odorant of natural and liquefied gas from inert technologycal gas (nitrogen) and air have been elaborated. Realization of the method allows to use the odorant practically without loss and to prevent the pollution of the environment.

PRELIMINARY COMMUNICATION

УДК 547.633.6

BEHAVIOUR OF pK_a - PROBES IN MICELLAR SOLUTIONS: THE INFLUENCE OF THE NATURE AND CONCENTRATIONS OF THE SURFACE-ACTIVE CATION AND COUNTERION

© 1999 N.O. Mchedlov-Petrosyan, A.V. Timiy, N.A. Vodolazkaya, N.A. Pinchukova

The interpretation of the data about equilibria in micellar solutions of colloidal surfactants presents considerable interest to analytical, physical and colloid chemistry. The application of pK_a -probes and solvatochromic reagents is a commonly used method of investigation. In the case of acid-base indicators ($HB^z \rightleftharpoons B^{z-1} + H^+$, K_a) the measured quantity is the so-called 'apparent' ionization constant, K_a^a . As a rule, the pK_a^a values are determined spectrophotometrically; the pH values of the bulk (aqueous) phase are checked by using a glass electrode [see e.g. Zh. Fiz. Khim. (Russian J. Phys. Chem.) 1993. V.67. N8. P.1649-1653].

Notwithstanding quite a lot of literature data on micellar solutions of cationic surfactants, there is no generally accepted opinion about the impact of various factors (the length of the hydrocarbon tail, the nature of the cationic head group, of the counter-ion and co-ion, as well as of the surfactants concentration and bulk ionic strength) on the pK_a^a values of dyes, completely bound to the surface of the micelles.

At the same time this impact may be substantial. So, for the given dye in micellar solutions of cationic surfactants with bulk electrolyte concentration 0.1 M the changing of the head group and counterion from $-NH_3^+$, Cl^- to $-N(CH_3)_3^+$, tosylate $^-$ may lead to increase in the pK_a^a value by ca. 2.5 units.

Therefore we carried out a systematic study of the above factors using cationic surfactants of alkylammonium and N-alkylpyridinium series with varying length of hydrocarbon chain ($C_{11} - C_{18}$) and 27 counterions - 8 inorganic and 19 organic (5 aliphatic carboxylates, 5 benzoates, 2 nitrophenolates and 7 sulfonates). As indicators five sulfonephthaleins and the solvatochromic Dimroth-Reichardt dye $E_T(30)$ were used at concentrations $(0.25-1.6) \cdot 10^{-5}$ M, in various buffer systems at 25 °C (in some cases at 30 °C and 50 °C). The error in pK_a^a determination does not as a rule exceed $\pm(0.04-0.05)$. In total ca. 250 pK_a^a values were obtained. Their treatment was based on the 'electrostatic' model:

$$pK_a^a = pK_a^w + \log(\gamma_B / \gamma_{HB}) - \Psi F / (2.303RT) \quad (1)$$

where K_a^w is the thermodynamic ionization constant in water, γ are transfer activity coefficients of the indicator species, Ψ is the electrical potential of the Stern layer, F is the Faraday constant, R is the gas constant, T is absolute temperature.

The micellar 'pseudophase' of cationic surfactants is shown to possess strong differentiating ability in respect to the strength of the indicator acids, which is practically independent of the hydrocarbon tail length, of the structure of the cationic head group, counter-ion nature and of the bulk ionic strength.

The effect of the surfactant concentration on the pK_a^a values within the micellar region at fixed ionic strength of the bulk (aqueous) phase is shown to be negligible. *E.g.* at KBr concentration 0.1 M the pK_a^a values of Bromophenol Blue remain constant (3.16 ± 0.03) within the $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ concentration range from 0.0001 to 0.005 M.

Variation of the tail length of the surfactants with a given head group and at fixed ionic strength displays practically no effect on the pK_a^a value of a dye, bound by the micelles. However, this conclusion is made principally on using the pK_a^a values at medium ionic strengths, *ca.* (0.1–0.2) mol dm⁻³ Br⁻ or Cl⁻. As the slopes $\{b = d(pK_a^a)/d \log[X_w^-]\}$ somewhat vary along with the variations of the tail length, some deviations may occur both at very low and very high ionic strengths.

Surfactants with different cationic head groups can be disposed in a sequence according to the pK_a^a values of a given dye at fixed bulk ionic strength: $-NH_3^+ < -NC_5H_5^+ < -N(CH_3)_3^+ \approx -N(C_2H_5)_3^+$. Both the pK_a^a values and spectral data give evidence to some specific interactions between the B²⁻ anion of sulfonephthaleins and alkyipyridinium cations in the micelles.

Variation of the co-ion nature also displays some influence on the equilibria state. So, the replacement of Na⁺ ions (0.1–0.5 M) by $N(C_2H_5)_4^+$ markedly (by 0.3–0.2 units) decreases the pK_a^a values of the indicator, the effect being probably connected with the character of micellar surface hydration.

The combination of the electrostatic approach and the pseudophase ion-exchange conception both for a single counter-ion and for counter-ions mixture allows to take into account the influence of both ionic strength and salt composition of the bulk phase:

$$pK_a^a = B + \log \sum_i S_i [X_{i,w}^-]^{b_i}, \quad (2)$$

where S_i are the selectivity parameters of the given type of the counter-ions relative to the standard ion, for which S_i was assumed to be equal to unity; $[X_{i,w}^-]$ are the equilibrium concentrations of counter-ions in aqueous phase, b_i are constants, the values of which are rather close and which reflect the ratio of the number of the counter-ions in micelle to the number of the surfactant ions. The values of B are assumed to be independent of counter-ions nature. The selectivity parameters S_i for different anions approach the constants of ion-exchange equilibria. In the general case the account of all the ionic equilibria in the systems is necessary for $[X_{i,w}^-]$ evaluation; in some cases the ionic activities may be used instead of equilibrium concentrations. The ion-exchange model allows to describe in general terms the salt effects caused by different anions and to interpret the pK_a^a values in the presence of mixture of anions.

The values of the selectivity parameter S_i in the cetylpyridinium and cetyltrimethylammonium systems are statistically undistinguishable. The mean values are: $S_{NO_3^-} = 1.5 \pm 0.2$; $S_{Cl^-} = 0.30 \pm 0.03$; $S_{SO_4^{2-}} = 0.17 \pm 0.01$ (related to Br⁻ as a standard ion: $S_{Br^-} \equiv 1$). For the counter ions $C_5H_11SO_3^-$, $C_6H_{13}SO_3^-$ and tosylate⁻ the S values equals 5.5 ± 0.8 , 14 ± 2 and 23 ± 5 , respectively. The anions studied can be arranged according to their influence on the pK_a^a values of indicators in lyotropic raws, *e.g.*: $Cl^- < BrO_3^- < Br^- \leq ClO_3^-$

$< \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{benzoate}^- \leq \text{tosylate}^- \leq \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- < \text{m-nitrobenzoate}^- < \text{o-hydrophthalate}^- < \text{salicylate}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$.

Aromatic and some other organic anions display a dramatic impact on the pK_a^a values of the indicator. The pK_a^a values of the solvatochromic dye $E_T(30)$ and the values of the E_T^N parameter agree on the whole with this sequence. Thus the position of aromatic counter-ions in the lyotropic row agrees better with the values of the ion-exchange equilibria constants on the ion-exchange resins and with the ionic refractions, than with the data on hydration energies or with Gibbs energies of transfer from water to organic solvents.

The results provide a possibility of comparing the pK_a^a values of indicator dyes or other acids, obtained in micellar solutions of cationic surfactants under different experimental conditions: at different ionic strength, different nature of counter-ions as well as of the head groups, and various hydrocarbon tail lengths.

For the inorganic anions studied the b values lie within the range 0.54-0.83; $b_{\text{Cl}^-} < b_{\text{NO}_3^-} < b_{\text{Br}^-}$. The b parameter for cetyltrimethylammonium systems is 1.25 times higher, than for cetylpyridinium ones. The value $b_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.26 \pm 0.07$ agrees with the charge

of this ion. For hydrophobic enough organic anions, the b values rise up to 1.00, which may reflect both the neutralization of Stern layer and the influence of changes in micellar shape and size on the γ values (eq.1). Thus the limitation of the ion-exchange model may be caused by micellar transitions occurring along with essential variation of counterions' nature.

While the introducing of aromatic counterions (tosylate, benzoate, salicylate *etc.*) causes sharp heightening of the solutions viscosity, the adding of aliphatic sulfonates, especially $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3^-$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-$ and $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^-$, lead to micellar solutions losing their thermodynamic stability. In the latter case some features typical for hydrophobic dispersions become evident.

The results will be published in detail elsewhere.

Поступила в редакцию 28 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. № 454. Chemical Series. Issue 4(27). Н.О. Мчедлов-Петросян, А.В. Тимий, Н.А. Водолазкая, Н.А. Пинчукова. Поведение pK_a - проб в мицеллярных растворах: влияние природы и концентрации поверхностно-активного катиона и противоиона.

Рассмотрено влияние различных факторов (длина углеводородной цепи, природа катионной головки, противоиона ПАВ и ко-иона, а также концентрации ПАВ и ионной силы объемной фазы) на формирование значений «кажущихся» констант ионизации индикаторных красителей в мицеллярных растворах катионных коллоидных ПАВ.

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

ПАВЕЛ ЭЙНБРОДТ

к 190-летию со дня рождения

В середине XIX века, с 1842 по 1854 годы, исключительную роль в развитии в нашем Университете химии, в придании этой науке строго количественного характера сыграл Павел (Петрович) Эйнбродт. Он родился в 1809 году, в 1835 году сдал в Московском Университете экзамен на звание аптекаря 1-го отделения, а в 1840 году получил степень доктора философии Иенского университета. С 1842 по 1847 годы он читает все разделы химии, в том числе и качественный анализ как самостоятельную дисциплину (лишь преподавание органической химии перешло с 1847 года к А.И. Ходневу).

В течение всех 12 лет своей работы в Харьковском Императорском Университете П. Эйнбродт был активным исследователем в области химии [см., например, *Ann. de Chim. et de Phys.* 2. 1836, **61**, 262; *Liebig's Annalen*, 1846, **58**, 16; 1849, **70**, 281]. Его работы были посвящены в значительной мере определению атомных масс; диссертация его называлась: «Об атомическом весе азота» [изд-во Университета, Харьков, 1846].

Проверяя и критически осмысливая результаты своих предшественников и современников (Дюма, Либиха, Проута, Берцелиуса, Гмелина, Андерсона), Эйнбродт экспериментировал с замечательной для своего времени точностью. Так, весовые определения хлорид-ионов он проводил с погрешностью не выше $\pm 0.2\%$. Найденная им экспериментально атомная масса азота составила 14.003 (если за единицу принимается атомная масса водорода), атомная масса свинца — 207.08. Эйнбродтом фактически были даны начатки теории погрешностей применительно к химии [Бюллетень Московского общества натуралистов, 1848, **21**, II, 252-266], а также по существу предсказано существование изотопов (по Эйнбродту «... многие простые тела имеют, если можно так выразиться, своих спутников») и за 16 лет до Лекока де Буабодрана введено представление о твердых растворах [Бюллетень Московского общества натуралистов, 1850, **23**, III, 230-231]. Упомянутые исследования были, конечно, очень важны в те годы, когда не были надежно установлены химические формулы некоторых даже весьма распространенных соединений.

В 1847 году Эйнбродт организовал по существу первую химическую лабораторию в Университете (впоследствии в этой лаборатории работал Н.Н. Бекетов). В 1842-1843 годы Эйнбродт занимался исследованием Кавказских минеральных воды, провел анализ метеорита, упавшего в 1843 году около Верхне-Чирской станицы.

В 1854 году Эйнбродт ушел в отставку и уехал в Казанскую губернию, где занимался разработкой метода получения серы из колчеданов, и даже добывал ее для нужд артиллерийского ведомства во время обороны Севастополя, когда Россия была отрезана от сицилийской серы. Умер П. Эйнбродт в 1857 году.

Нелишним будет отметить, что долгое время имя этого незаурядного, во многом опередившего свое время ученого, незаслуженно оставалось в тени. Такое положение дел было исправлено благодаря усилиям Н.П. Комаря, уделившего много внимания анализу научной деятельности П. Эйнбродта [Н.П. Комарь. Труды химического факультета и НИИ химии ХГУ. 1955. Т.13. С. 87-112; 1956. Т.14. С.223-236].

Н.О. Мчедлов-Петросян

ВАСИЛИЙ ИВАНОВИЧ ЛАПШИН

к 190-летию со дня рождения

Заметную роль в становлении химии в Харьковском Императорском Университете довелось сыграть физику Василию Ивановичу Лапшину. Он родился в 1809 г. в Санкт-Петербурге в семье бронзовых дел мастера. После окончания гимназии поступил в Санкт-Петербургский Университет, а затем – в Дерптский профессорский институт, который закончил в 1833 году со степенью магистра философии по физико-математическому отделению.

В 1835 году Василий Иванович начал работать в Харьковском университете. В 1839 году В.И. Лапшину присуждается ученая степень доктора математических наук за работу «Рассуждение о началах теории истечения светящейся материи». В том же году, в связи с отсутствием в этот момент преподавателя химии (после смерти в 1836 году первого русского профессора химии в Харьковском университете И.И. Сухомлинова), Лапшин стал заведовать химической лабораторией и читать курсы неорганической и органической химии. Кроме того, он проводил и практические занятия до 1842 года, когда химию начал преподавать П.П. Эйенбродт. Что касается преподавания физики, то Лапшин читал курсы общей физики и физики Земли.

Перу Лапшина принадлежит целый ряд работ по математике, физике, физической географии, метеорологии и химии. Для химиков представляет особый интерес труд Лапшина «О гальванических опытах» [Вестник Естественных Наук. 1860. 36. С.1159-1182; 38. С.1223-1229], представляющий собою подробный отчет об исследовании воздействия электрического тока на различные объекты. Батарея из 1000 элементов типа Бунзена позволила (задолго до изобретения электрических машин!) достичь мощности, вероятно, более двух киловатт. Работа вызвала большой интерес как в России, так и за рубежом. Положительно отозвался о ней, в частности, известный академик Ленц.

Был проведен электролиз органических и неорганических соединений; твердых тел, жидкостей и растворов. Исследовались, в частности, уксусная и валериановая кислоты, спирты, эфиры, оксиды сурьмы и цинка, кремнезем и другие вещества. Устройство электролизера, использованного для работы с органическими соединениями, позволяло отдельно собирать жидкие и газообразные продукты электролиза. Были сделаны важные выводы о строении и свойствах веществ, а также о механизмах реакций, протекающих в ходе электролиза. В части электротермии и электролиза расплавленных неорганических соединений исследование Лапшина также явилось во многом пионерским. Подробный разбор этого исключительно интересного труда читатель может найти в статье М.С. Новаковского и Е.И. Вайля [в кн. Из истории отечественной химии, Изд. ХГУ, Харьков, 1952].

Лапшин занимался также разработкой методов электрического освещения и изучением воздействия электрического тока на живые организмы. Для проведения метеорологических наблюдений, результаты которых печатались в «Губернских ведомостях», он предоставил собственную квартиру.

В 1863 году Лапшин уехал из Харькова. С 1865 года и до своей отставки в 1870 он проработал в Новороссийском Университете, находившемся в Одессе. Умер В.И. Лапшин в 1888 году.

Н.О. Мчедлов-Петросян

ПАВЕЛ ДМИТРИЕВИЧ ХРУЩОВ

к 150-летию со дня рождения и 90-летию со дня смерти



Одним из крупнейших харьковских химиков конца XIX – начала XX веков является Павел Дмитриевич Хрущов. Он родился в 1849 году в семье весьма высокопоставленного чиновника. Выбрав себе научную карьеру, П.Д. Хрущов после учебы в Санкт-Петербургском и Дерптском Университетах посещает ряд зарубежных лабораторий, а затем, в 1878 году, возвращается на родину. Знакомство с Н.Н. Бекетовым, произошедшее в это же время, оказало существенное влияние на научную деятельность Павла Дмитриевича. Будучи помещиком, Хрущов оборудовал в своем имении под Харьковом, в Карасевке, лабораторию. Здесь в течение 30 лет Хрущов проводил криоскопические, термохимические, электрохимические, спектральные и иные исследования, привлекая к работе и своих коллег-харьковчан. В этой сельской лаборатории можно было выполнять анализ органических соединений. Между прочим, вместо ртутного термометра Хрущовым был использован более точный электрический, что сделало более надежными криоскопические исследования [П.Д. Хрущов, ЖРФХО. 1902. Т.34.

С.153]. За свои достижения получил степень 'honoris causa' в Харьковском Императорском Университете без защиты диссертации.

Исследования в Карасевской лаборатории проводились в значительной мере с целью проверки теории электролитической диссоциации Аррениуса - Оствальда, причем позиция Харьковской школы была ближе к точке зрения Менделеева. Большое значение придавал он роли гидратации реагирующих частиц для понимания процессов, протекающих в растворах. Исследования Хрущова были весьма глубокими. Так, изучение электрической проводимости растворов некоторых солей (CdI_2 , KI , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) в метиловом, этиловом и бутиловом спиртах, проведенное в лаборатории Хрущова его учеником В.П. Пашковым, выявило протекание в таких системах реакций комплексообразования. В лаборатории Хрущова проводились также измерения э.д.с. гальванических элементов.

Особенно интенсивно и глубоко Хрущов занимался проблемами химической термодинамики, используя метод Гиббса; с термодинамических позиций им проводилось и исследование растворов. В 1894 году был опубликован учебник Хрущова "Введение к изучению теории химических равновесий", вышедший также в Париже на французском языке. Почти 20 лет Павел Дмитриевич был пропагандистом термодинамического подхода к исследованию химических явлений. В своих трудах он использовал своеобразную, наглядную терминологию, например, вместо термина «свободная энергия» применяет термин «доступная энергия», а вместо «связанная» – «недоступная». В термодинамических работах Хрущова содержится много мыслей, интересных и для современного читателя.

П.Д. Хрущов был не только крупным ученым. Еще в молодости он добровольно выполнял гуманитарную работу по оказанию помощи раненым во время русско-турецкой войны. Впоследствии Хрущов построил и поддерживал фельдшерский пункт и школу в своей деревне, вел просветительскую работу в Харькове.

Умер П.Д. Хрущов 20 апреля 1909 года в Москве. Через три дня на заседании отделения химии Русского физико-химического общества в Санкт-Петербурге память его была почтена вставанием; было зачитано письмо Н.Н. Бекетова, в котором Павел Дмитриевич был назван «... одним из самых выдающихся наших физико-химиков».

90 ЛЕТ НАЗАД

Константин Васильевич Харичков был одним из довольно известных российских химиков начала XX века. Работы его были посвящены аналитической и органической химии, а главным образом — нефтехимии, включая проблемы происхождения нефти и строения ароматических соединений. Большая часть этих работ была опубликована после ухода К.В. Харичкова из Университета и переезда на Кавказ.

90 лет назад, в 1909 году, в протоколах заседания химического отделения Русского физико-химического общества [протокол заседания 10 от 3 декабря 1909 года, ЖРФХО. 1909. Т.41. С.1821-1822] зафиксировано сообщение из аналитической лаборатории при Грозненском нефтеперегонном заводе (Грозный, Терской области), сделанное магистром Харичковым: «Новый реагент на перекись водорода». Уже было известно, что воздействие углеводородных растворов нафтеновых кислот (получаемых, в частности, из отбросов при очистке керосина), на водные растворы тяжелых металлов приводит к образованию окрашенных солей, извлекаемых, в частности, бензином. Автор же обнаружил, что при обработке пероксидом водорода малиновая нафтеновая соль кобальта (II) становится темно-оливковой, и предположил, что причина заключается в превращении в соль кобальта (III). Харичковым была предложена и соответствующая методика, позволяющая при помощи капельной реакции с использованием фильтровальной бумаги, пропитанной раствором нафтеноксида кобальта в бензине и имеющей благодаря этому розовый цвет, определять H_2O_2 при его содержании в водном растворе 0.03% и выше. По мнению Н.П. Комаря [Труды химического факультета и НИИ химии ХГУ. 1955. Т.13. С.100], «эта забытая работа Харичкова представляет собой один из первых по времени (после работ Ильинского и Чугаева) примеров использования органических реактивов в аналитической химии».

Н.О. Мчедлов-Петросян

ГЕОРГИЙ ИВАНОВИЧ ПЕТРЕНКО

к 110-летию со дня рождения

Георгий Иванович Петренко родился в 1889 году в Кишиневе, закончил в Одессе Новороссийский университет и в дальнейшем прошел школу крупнейшего немецкого ученого Таммана. Еще в дореволюционное время начал работать в Харьковском Университете. Был сначала приват-доцентом, а затем профессором и заведующим кафедрой неорганической химии, а впоследствии — заведующим отделом НИИ Химии ХГУ. Он много и плодотворно работал в области металловедения, развивая физико-химический анализ сплавов. Под его руководством сформировалась серьезная школа. Им с учениками исследовано 12 бинарных систем серебра с другими металлами, опубликовано около 50 научных статей.

В 1935 году ему было присвоено звание заслуженного деятеля науки УССР. О работах Петренко весьма положительно отзывался создатель физико-химического анализа академик Н.С. Курнаков, считавший Георгия Ивановича тонким наблюдателем, разбиравшимся в самых сложных явлениях и умевшим решать сложные научные задачи.

Умер Г.И. Петренко после долгой болезни в 1943 году, оставшись в годы оккупации в Харькове.

Г.И. Петренко воспитал ряд учеников, успешно работавших впоследствии в области неорганической химии (Ф.К. Тищенко, Е.Е. Черкашин, Б.Г. Петренко, Г.Р. Виногоров).

В.Н. Колесников, Н.О. Мчедлов-Петросян

ПРОФЕССОР ЮРИЙ ОРЕСТОВИЧ ГАБЕЛЬ

Одной из ярких фигур в истории химического факультета, да и, пожалуй, всего университета, несомненно, является профессор органической химии Юрий Орестович Габель. Прекрасный педагог, талантливый исследователь, веселый и жизнерадостный, отзывчивый и, в то же время, требовательный к своим ученикам и подчиненным, — таким он остался в памяти современников.

Ю.О. родился в Харькове в 1891 году, и вся его жизнь была связана с этим городом. Окончив с золотой медалью гимназию, он поступил в Харьковский университет и, после завершения учебы в нем, был оставлен для подготовки к профессорскому званию. Учеником Ю.О. был профессор К.А. Красуский — в молодости ассистент Д.И. Менделеева, в будущем — член-корреспондент Академии Наук СССР, заведовавший в университете кафедрой органической химии.

Предметом исследований Ю.О. стала традиционная для химиков-органиков факультета со времен А.П. Эльтекова тематика, связанная с изучением различных реакций α -окисей. Ю.О. исследовал их взаимодействие с аминами. Работая в двадцатых годах по совместительству в организованном в Харькове Институте прикладной химии, Ю.О. занялся исследованием состава табаков, публикует брошюру "Химия табака".

Позже, в тридцатые годы, внимание Ю.О. привлекает химия производных барбитуровой кислоты, связь их структуры с физиологической активностью. Этому способствовало начало его работы в Харьковском медицинском институте, где он становится заведующим кафедрой органической химии. Но его главные интересы по-прежнему сосредоточены в университете. С 1929 года он декан химического факультета. В этой должности Ю.О. работает до 1935 года, уделяя первостепенное внимание педагогическому процессу и продолжая на кафедре органической химии, а затем и в Институте химии университета, работы по синтезу и исследованию барбитуратов.

В 1934 году Ю.О. присваивают ученое звание профессора, а в 1940 году, после защиты диссертации по химии производных барбитуровой кислоты, научную степень доктора химических наук. К этому времени из-под пера Ю.О. выходит совершенно оригинальный учебник по химии гетероциклических соединений. Накануне войны Ю.О. и его сотрудники начинают исследования в области синтеза сульфонамидных препаратов. А затем, находясь в эвакуации в г. Чкалове с Харьковским медицинским институтом, лишенный возможности продолжать свои, прерванные войной, исследования, Ю.О. занялся изучением ядовитого вещества, содержащегося в перезимовавшем на поле просе, публикует статью по этому вопросу.

В педагогической деятельности Ю.О. придавал большое значение лекционному ассистированию по химическим дисциплинам. Еще в двадцатых годах, когда он ассистировал профессору Красускому, вышло из печати его "Руководство к лекционным опытам по органической химии".

В послевоенные годы, возвратясь в Харьков, Ю.О. продолжает работу в университете по-прежнему совмещая ее с заведованием кафедрой в медицинском институте. В университете он в 1945 году создает первую, единственную в стране кафедру химии гетероциклических соединений, становится директором Института химии. При его отделе в Институте химии регулярно работает научный семинар, объединяющий интересы химиков, биологов и медиков; Ю.О. читает курс органической химии студентам биологического факультета.

В 1947 году под руководством Ю.О. Габеля были начаты работы по получению синтетических аналогов пенициллина, он публикует большую обзорную статью по антибиотикам, предлагает их классификацию.

Но вскоре тяжелая, неизлечимая, болезнь прерывает плодотворную деятельность Ю.О. В марте 1949 года Ю.О. скончался в расцвете своей научной, педагогической и общественной деятельности, оставив в глубоком трауре друзей и почитателей.

С тех пор прошло 50 лет...

Б.М. Красовицкий

К ИСТОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

В 1860 году в Харьковском университете Н.Н. Бекетов, продолжая традиции Ломоносова, ввел преподавание физической химии. Предмет назывался: "Специальный курс органической химии и отношение физических и химических явлений между собой".

Бекетов обосновал необходимость введения химической специализации. Либеральный устав 1863 года предоставлял Университету самому решать вопросы внутреннего устройства, что позволило в 1864 году разделить факультет на три "разряда" (математический, естественных наук и физико-химический). **Первый курс физической химии ("физико-химии") был прочитан в Харьковском Университете в 1865 году**, на 20 лет раньше, чем он вошел в программы Университетов Западной Европы и США (впоследствии, в 1886 году, вышел учебник Бекетова 'физико - химия'). Курс сопровождался практикумом, причем в химической лаборатории было оборудовано 18 рабочих мест.

К сожалению, в 1884 новый университетский устав вновь ликвидировал университетскую автономию. Физико-математический факультет был разделен на два отделения — физико-математическое и естественное, физико-химический разряд был упразднен (последний выпуск состоялся в 1887 году), и объем преподавания химии сократился. В 1886 году Н.Н. Бекетов избирается академиком Санкт-Петербургской Академии Наук и переезжает в столицу.

К концу XX столетия в Университете существенно возрастает число высококвалифицированных химиков, и возникает насущная потребность в создании полноценной химической специализации. **В результате в 1894 году на основе кафедры химии образуется химическая секция физико-математического факультета, состоящая из трех химических отделов:** органической химии (возглавляет Г.И. Лагермарк, впоследствии — ректор Университета), а также неорганической и аналитической химии (во главе с И.П. Осиповым), с отдельным финансированием. Это событие можно рассматривать как зарождение химического факультета.

После революции взамен Университета возникли сначала педагогические курсы, затем — Академия теоретических знаний, и, наконец, в 1921, Харьковский Институт Народного Образования (ХИНО). **В составе ХИНО возникает химическая секция** во главе с Г.Е. Мухиным, состоящая из кафедр неорганической, органической и технической химии.

Для проведения исследовательской работы в 1921 были созданы научно-исследовательские кафедры, не связанные с учебным процессом и **объединенные в 1930 в Научно-Исследовательский Институт химии** (директор — Г.Е. Мухин).

В 1930 ХИНО реорганизуется, и наряду с другими учебными заведениями возникает ХФХМИ — Харьковский физико-химико-математический институт. **В составе ХФХМИ возникает химический факультет**, деканом которого стал А.Т. Давыдов.

В 1933 воссоздается Университет и химический факультет — в его составе (декан — Ю.О. Габель, а затем — Д.А. Казанский), в 1933 году НИИ химии присоединяется к Университету. К этому моменту в состав факультета входят следующие кафедры: неорганической, органической и физической химии, качественного анализа, количественного анализа и технической химии, а с 1936 года — первая на Украине кафедра коллоидной химии (созданная усилиями И.С. Телетова).

Н.О. Мчедлов-Петросян

ХРОНИКА

**СТУДЕНТСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ ТА ВСЕУКРАЇНСЬКА
СТУДЕНТСЬКА ОЛІМПІАДА З ХІМІЇ**

У квітні 1999 р. на хімічному факультеті відбулася чергова наукова студентська конференція. На кафедрах пройшли секційні засідання, 27.04.99 конференцію закінчено пленарним засіданням, де було заслухано доповіді студентки 5 курсу Берьозкіної Т.В. "Бензоїлакрилово кислота та її бромпохідні в реакціях з о-фенілендіамінами" (наук. керівник доц. Колос Н.М.); студентки 5 курсу Кололейкіної О.Д. "α-Карбоксилкілювання частковогідрованих похідних хіназолінтіонів" (наук. керівник с.н.с. Гелла І.М.); студента 3 курсу Тищенко Ю.В. "Синтез і дослідження поведінки в мезофазі деяких похідних І-ментола" (наук. керівник с.н.с. Тищенко В.Г.); студента 3 курсу Бочеварова А.Д. "Прості оцінки дисперсійної взаємодії атомів і молекул" (наук. керівник проф. Лузанов А.В.); студентки 3 курсу Козицької М.В. "іонні сольвати: напівемпіричні розрахунки" (наук. керівник доц. Калугин О.М.); студента 5 курсу Мительова С.С. "Виготовлення дрібнокристалічних скінтиляторів на основі ZnSe, ZnS(Ag), ZnS(Cu)" (наук. керівник доц. Галкін С.М.); студента 4 курсу Крупчицького Д.О. "Синтез і таутомерія дигідроіпазоло[1,5-а]піримідинів" (наук. керівник с.н.с. Ліпсон В.В.). Розглянувши підсумки конференції, оргкомітет за кращі доповіді відзначив: Бочеварова А.Д. – II премією, Мительова С.С. – II премією, Берьозкіну Т.В. – III премією, Козицьку М.В. – III премією.

З 19 по 21 квітня 1999 р. у нашому університеті проведено Всеукраїнську студентську олімпіаду зі спеціальності "хімія" серед студентів університетів та педагогічних університетів. До складу оргкомітету входили чл.-кор. НАН України І.І. Залюбовський, проректор з наукової роботи; професор В.Д. Орлов, декан хімічного факультету; доцент А.В. Чорний, заступник декана хімічного факультету. Підготовку завдань і перевірку робіт здійснювало журі у складі: доцент Ю.В. Холін (голова), доцент Л.П. Логінова (заступник голови), доцент Т.А. Бережна, професор С.М. Десенко, н.с. О.А. Жикол (НТК Монокристалів НАН України), н.с. С.О. Комихов, доцент Л.О. Слета.

За перемогу серед студентів класичних університетів змагались 25 студентів з 9 вищих навчальних закладів України, 27 студентів представляли 10 педагогічних університетів та інститутів. До участі в олімпіаді серед студентів класичних університетів було допущено також учня 11 класу НВК № 55 м. Харкова, срібного медаліста XXXI Міжнародної олімпіади з хімії (Таїланд, липень 1999 р.) К.Ю.Черніченка.

Учасники олімпіади познайомились з факультетом та НДІ хімії, відвідали музей природи університету.

Для розв'язування учасникам олімпіади було запропоновано 10 задач. До комплексу увійшли завдання з загальної, аналітичної, фізичної, неорганічної хімії, будови речовини та тестове завдання. Зміст завдань відповідав програмам загальних та спеціальних курсів для студентів університетів. Завдання було складено таким чином, щоб всі учасники олімпіади, навіть з найгіршою підготовкою, мали можливість розв'язати хоча б одне-два завдання повністю, а в інших задачах відповісти на окремі питання. Студенти продемонстрували високу підготовку з будови речовини, електрохімії, аналітичної хімії. При розв'язанні задач з хімічної термодинаміки та органічної хімії лише деякі учасники спромоглися використати звичайно відомі теоретичні положення для відповіді на дещо нестандартні питання. Рівень підготовки учасників, які представляли класичні університети, набагато перевищував рівень знань і навичок студентів, які представляли педагогічні університети та інститути. Більшість переможців Всеукраїнської студентської олімпіади – це колишні переможці Всеукраїнських олімпіад юних хіміків. Саме ці учасники демонструють дуже зацікавлене ставлення до олімпіад і проявляють бажання брати участь і в наступних заходах.

Конкурс серед студентів класичних та педагогічних закладів освіти проводився окремо. Дипломами I ступеня відзначено С.М.Романова (Донецький державний університет) та Д.Є.Костіна (Чернігівський державний педагогічний університет). Дипломи II ступеня завойовували Я.Є.Філінчук (Львівський державний університет), П.В.Ходаківський (Київський університет ім. Т.Шевченка), К.Ю.Черніченко (учень 11 класу НВК №55, м. Харків), В.С.Барановський (Тернопільський державний педагогічний університет) та Широка Т.І. (Чернігівський державний педагогічний університет). Дипломами III ступеня нагороджено А.Д.Бочеварова (Харківський державний університет), І.В.Корендовича (Київський університет ім. Т.Шевченка), О.Ю.Ляпунова (Одеський державний університет), Р.П.Ткачова (Луганський державний педагогічний університет), Р.В.Родіка (Херсонський державний педагогічний університет) та В.М.Бондаренко (Херсонський державний педагогічний університет).

Ю.Холін

**Збірник наукових праць
№454
Хімія
Вип.4 (27)**

Технічний редактор О.В. Сілін
Фото на обкладинці: Л.І. Афанасьєв

Підп. до друку 27.12.99. Формат 60x84/16. Умовн.-друк. арк.26.5, обл.-вид. арк.25.5
Зам. № **345**. Наклад 120 прим. Ціна договорна

61077 Харків, пл. Свободи, 4. ХНУ.
Видавничий центр "Різо" Хар. університету.
