

ISSN 2220-637X



KARAZIN UNIVERSITY
CLASSICS AHEAD OF TIME



KHARKOV UNIVERSITY
BULLETIN

CHEMICAL SERIES



28(51) 2017

Вісник Харківського національного
університету імені В.Н.Каразіна
серія

XІМІЯ



ISSN 2220-637X

Вісник
Харківського
Національного
Університету
імені В. Н. Каразіна

СЕРІЯ «ХІМІЯ»
Вип. 28 (51)

Kharkov University Bulletin. 2017.
Chemical series. Issue 28 (51).

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

Харків 2017

Вісник містить статті, присвячені різним аспектам теоретичної хімії, хімічного аналізу, органічної хімії, спектроскопії, фізико-хімії розчинів та поверхневих явищ, електрохімії, хімічного матеріалознавства.

Для науковців і фахівців. Видання є фаховим в галузі хімічних наук.
(наказ МОН України № 1328 від 21 грудня 2015 р.)

Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (протокол № 9 від 19 червня 2017 р.)

Редакційна колегія:

М. В. Базилевский	д.х.н., проф., Центр фотохімії РАН, Москва, Росія
І. М. В'юник	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
А. О. Дорошенко	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
А. Б. Захаров	к.х.н., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна (відповідальний секретар)
В. В. Іванов	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
О. М. Калугін	к.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
О. І. Коробов	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна (відповідальний редактор)
В. І. Ларін	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
В. І. Лебідь	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
М. О. Мchedlov-Петросян	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
А. Ю. Назаренко	PhD, Prof., Buffalo State College, USA
В. Д. Орлов	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
О. В. Преждо	PhD, Prof., University of Rochester, USA
<u>Ю. В. Холін</u>	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
В. А. Чебанов	д.х.н., проф., НТК «Інститут монокристалів», Україна
В. О. Черановський	д.ф.-м.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
С. А. Шаповалов	д.х.н., с.н.с., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна
О. І. Юрченко	д.х.н., проф., ХНУ імені В. Н. Каразіна, Україна

Адреса редакційної колегії: Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4,
ХНУ імені В. Н. Каразіна, хімічний факультет; тел.: +38 057 707 51 29.
E-mail: chembull@karazin.ua

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21563-11463Р від 27.07.2015.

СОДЕРЖАНИЕ

- 5 Solvatochromic Reichardt's dye in micelles of sodium cetyl sulfate: MD modeling of location character and hydration. **V.S. Farafonov, A.V. Lebed, N.O. Mchedlov-Petrossyan**
- 12 Influence of the ionic and non-ionic additives on the acid strength of neutral red in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate). **A.Yu. Kharchenko, O.G. Moskaeva**
- 24 Свободные энергии гидратации силанольных групп кремнеземов в теории функционала плотности. **Н.О. Онижук, В.В. Иванов, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин**
- 30 L_1 -регуляризованные решения уравнений теории связанных кластеров. Тестовая система F_2 . **В.В. Иванов**
- 35 Электронно-топологические индексы для нанокластеров SiC и других углеродсодержащих систем. **А.В. Лузанов**
- 44 Синтез и восстановление 6-нитрозо-5,7-диметил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло [1,5-a]пиримидина. **М.А. Колосов, Е.Г. Швеи, В.Д. Орлов**
- 48 Несимметричные замещенные этилендиамины. **В.Н. Котляр, Д.В. Николаевский, А.О. Коломойцев, А.В. Буравов, В.Д. Орлов**
- 53 Спектральное исследование форм аскорбиновой кислоты в процессах радикально-цепного окисления в апротонной среде. **О.В. Смирнова, И.В. Ефимова, Й.А. Опейда**
- 59 Синтез функционально замещенных 5-арил-1,2,4-триазол-3-онов. **В.С. Толкунов, О.В. Смирнова, А.С. Толкунов, С.В. Толкунов**
- 64 Циклоприсоединение 2,3-диметил-1,3-бутадиена к производным 1,4-бензохинонмоноимина. **С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, Е.Н. Лысенко**
- 73 Использование ультразвука при электротермическом атомно-абсорбционном анализе хлебопродуктов на токсичные элементы. **О.И. Юрченко, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук, А.Н. Бакланов**
- 80 Удосконалення методики стаціонарної вольтамперометрії на обертовому дисковому електроді шляхом врахування міграції електроактивного компонента. **В.В. Міценчук, М.М. Ткачук, В.Д. Юзькова, В.В. Нечипорук**
- 90 Спектроскопічні дослідження комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(III) з моноетаноламіном. **А.О. Зульфїгаров, О.О. Андрійко, С.В. Ковальчук, А.Г. Гребенюк, І.С. Кузеванова, В.А. Потаскалов**
- 96 Мицеллярные эффекты в кинетике реакций взаимодействия малахитового зеленого и бриллиантового зеленого с водой. **А.Н. Лагута, С.В. Ельцов**
- 104 Памяти профессора Ю.В. Холина (4.04.1962 – 1.05.2017)
- 106 Інформація об авторах

CONTENTS

5	Solvatochromic Reichardt's dye in micelles of sodium cetyl sulfate: MD modeling of location character and hydration. V.S. Farafonov, A.V. Lebed, N.O. Mchedlov-Petrosyan
12	Influence of the ionic and non-ionic additives on the acid strength of neutral red in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate). A.Yu. Kharchenko, O.G. Moskaeva
24	Hydration free energies of the silica silanol groups in the density functional theory. M.O. Onizhuk, V.V. Ivanov, A.V. Panteleimonov, Yu.V. Kholin
30	L_1 -regularized solutions of coupled cluster theory equations. Test system F_2 . V.V. Ivanov
35	Electron-topological indexes for SiC nanoclusters and other carbon-containing systems. A.V. Luzanov
44	Synthesis and reduction of 6-nitroso-5,7-dimethyl-4,7 dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine. M.A. Kolosov, O.H. Shvets, V.D. Orlov
48	Non-symmetric substituted ethylenediamines. V.M. Kotlyar, D.V. Nikolaevsky, O.O. Kolomoicev, O.V. Buravov, V.D. Orlov
53	Spectral study of ascorbic acid forms in radical chain oxidation processes in aprotic medium. O.V. Smirnova, I.V. Efimova, I.O. Opeida
59	Synthesis of functionally substituted of 5-aryl-1,2,4-triazol-3-ones. V.S. Tolkunov, O.V. Smirnova, A.S. Tolkunov, S.V. Tolkunov
64	Cycloaddition of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to 1,4-benzoquinonemonoimine derivatives. S.A. Konovalova, A.P. Avdeenko, O.N. Lysenko
73	The use of ultrasound at electrothermal atomicabsorption analysis of bakery products on toxic elements. O.I. Yurchenko, L.V. Baklanova, T.V. Chernozhuk, A.N. Baklanov
80	Improvement of the RDE stationary voltammetry method by consideration the electroactive components migration. V.V. Mishchenchuk, M.M. Tkachuk, V.D. Yuzkova, V.V. Nechyporuk
90	Spectroscopic study of complex compounds of cobalt(III) - nikel(II) with monoethanolamine. A.O. Zulfigarov, A.A. Andriiko, S.V. Kovalchyk, A.G. Grebenyuk, I.S. Kyzevanova, V.A. Potaskalov
96	Micellar effects in kinetics of interaction of malachite green and brilliant green with water. A.N. Laguta, S.V. Eltsov
104	In memoriam: Professor Yu. V. Kholin (4.04.1962 – 1.05.2017)
106	Information about authors

УДК 544.77.022.532+ 544.723.23+54-438+004.942

SOLVATOCHROMIC REICHARDT'S DYE IN MICELLES OF SODIUM CETYL SULFATE: MD MODELING OF LOCATION CHARACTER AND HYDRATION**V.S. Farafonov, A.V. Lebed, N.O. Mchedlov-Petrosyan**

Properties of the standard solvatochromic Reichardt's dye in micelles of sodium cetyl sulfate at 50°C were investigated by means of molecular dynamics simulations. The characteristics of the localization and orientation of the dye molecule as well as its microenvironment were obtained. The calculated characteristics were compared with those in micelles of sodium dodecyl sulfate at 50°C and 25°C as well as with those in micelles of cetyltrimethylammonium bromide at 25°C. The localization, orientation and hydration of the dye in both anionic micelles at both temperatures were found similar and moderately different from those in the cationic micelles. The impact of the hydrocarbon tail length and headgroup nature on these characteristics is discussed.

Keywords: solvatochromism, polarity, sodium cetyl sulfate, sodium dodecyl sulfate, cetyltrimethylammonium bromide, localization, orientation, hydration, molecular dynamics simulation.

Introduction

Solvatochromic dyes are successfully employed for examining various media ranging from pure and mixed solvents to colloid solutions. One of the most suitable and commonly used dyes is 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-2,6-diphenylphenolate, known as the standard solvatochromic Reichardt's dye (RD). The information about the polarity of the medium is obtained from the spectrum of the dye dissolved in it, because this spectrum strongly depends on the dielectric constant and hydrogen bonds donating ability of the microenvironment of the dye molecule and, especially, its O atom that is a single hydrogen bonds acceptor in the molecule [1–3]. Consequently, the polarity parameter of the medium, which is denoted $E_T(30)$, is calculated from the wavelength of the maximum in the visible portion of the spectrum, $\lambda_{\max}$:

$$E_T(30) = hcN_A / \lambda_{\max}$$

The more convenient normalized polarity parameter, E_T^N , is also often used. It equals 1.000 for highly polar water and 0.000 for nonpolar tetramethylsilane:

$$E_T^N = [E_T(30) - 30.7] / 32.4$$

However, the treatment of polarity parameters of colloid solutions is complicated by the highly inhomogeneous character of the dye molecule microenvironment. In general outline, the dye is situated in the surface layers of micelles, which are quite thin (<1 nm). Thus, in various micelles, the RD molecule can sense different areas of the surface layer that would make obtained $E_T(30)$ values incomparable. Therefore, this application requires deeper understanding of the microscopic structures of the described dye–micelle systems [4,5].

In this study, we employ the method of molecular dynamics (MD), which would give an insight into the properties of these systems on the molecular level. Previously, we have studied the character of location of RD in micelles of sodium *n*-dodecyl sulfate (or lauryl sulfate), SDS, and *n*-hexadecyltrimethylammonium (cetyltrimethylammonium) bromide, CTAB, dispersed in water [6]. These surfactants were selected as the most popular ones both in academic research and applied science. Interestingly, sodium cetyl sulfate, SCS, having the same length of the hydrocarbon tail as CTAB, is not widely used. The reason is just its high Krafft temperature [4]. It means that in water, micelles of this surfactant are formed only at temperature around 50°C or higher.

In Table 1, the experimental data are set out demonstrating the peculiar of the behavior of RD in the aforesaid micellar systems [4]. The “apparent” pK_a^{app} values refer to the dissociation of the colorless cationic form of the dye to the colored zwitterion and H^+ ion.

Now, it is important to understand if the previously revealed differences in the location and hydration of the dye on SDS and CTAB micelles are caused only by the different charge of the amphiphile ion, or the length of the tail also plays some role. Therefore, we continued our MD modelling by ex-

amining Reichardt's dye in SCS micelles at 50°C. We will compare our findings with the properties of the dye in micelles of CTAB and SDS, which will allow us to separate the influences of the headgroups nature and the tail length on the microenvironment of the adsorbed dye. To improve the reliability of the comparison and gain an additional insight, we repeated the simulation of the RD in SDS micelles at the same temperature, as in SCS micelles (50°C). Running ahead, we considered simulating RD in CTAB micelles at 50°C as unneeded after examination of the obtained results.

Table 1. The absorption maxima and indices of apparent dissociation constant of the solvatochromic RD indicator in water and micellar solutions.

surfactant (0.01 M)	t , °C	$\lambda_{\max}$, nm	E_T^N	pK_a^{app} (0.05 M NaCl)
none (water)	25	453	1.000	8.64
none (water) [7]	50	460	0.969	—
SDS	25	497	0.828	10.70 ± 0.01
SDS	50	502	0.810	10.61 ± 0.04
SCS	50	510	0.783	10.47 ± 0.07
CTAB	25	540	0.687	7.42 ± 0.02

Potential models

The models for surfactants were taken from our previous works [8,9]. They were developed in the framework of the widely used and well-validated OPLS-AA force field [10]. The dye was parametrized in accordance to the recommended OPLS-AA methodology in order to ensure the mutual compatibility of all used potential models. Because of the complex electronic structure of the dye molecule, we computed atomic point charges anew instead of using the standard force field ones. The first stage was the quantum chemical geometry optimization on RHF level of theory using the 6-31G(d) basis set. On the second stage, the distribution of the electrostatic potential around the molecule was fitted by means of a system of atom-centered point charges using the CHELPG algorithm. In order to obtain reliable values, we employed the RED server to automate the process [11]. The parameters for phenyl-phenyl bonds were taken from the paper by Dahlgren et al. [12].

Simulation methodology

All simulations were carried out using GROMACS 5 [13] software package. The following parameters were used: temperature of 323 K and pressure of 1 bar, which were maintained by means of Berendsen couplings with the thermostat time constant of 1 ps and the barostat time constant of 1.5 ps, the time step of 2 fs for SDS or 1.6 fs for SCS and CTAB, the 3D periodic boundary conditions, the PME method for electrostatics, the cut-off of the van der Waals interactions with the radius of 1 nm, constraints on all covalent bonds.

The initial structure was a water box containing a micelle with a solubilized dye molecule. The aggregation numbers were chosen 60 for SDS and 80 for SCS to correspond the ones of SDS and CTAB micelles examined in our previous work. For each system, three different initial configurations were prepared, and for each, a 90 ns simulation was performed. The first 10 ns of the trajectories were not accounted for in computations because of the relocation of the molecule from the micelle interior to the surface during this time interval.

Results and discussion

The basic characteristics of the system structure are radial distribution functions (RDFs) between its components. We calculated RDFs between micelle center of mass (COM) and O and N atoms of the dye molecule, which show the preferable location of the dye, and compared them with RDFs micelle COM — surfactant headgroup S (N) atoms, which indicate the ranges of the surface layer, Fig. 1.

It could be seen that in SCS micelles, the dye is located significantly closer to the water phase than in CTAB ones. At the same time, the distances between the O peak and the headgroups peak in SCS and SDS micelles at 50 °C are close, which is also true for the N peak. This indicates that in both alkyl sulfate micelles, the dye is localized in the same region of the surface layer. Therefore we can con-

clude that the length of the hydrocarbon tail does not affect the localization of the dye molecule, while the headgroup nature is of main importance.

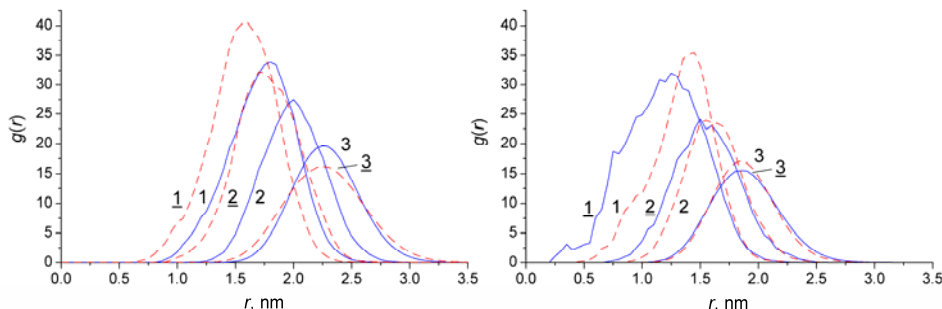


Figure 1. Left: Radial distribution functions in SCS solution (solid curves), compared to RDFs in CTAB solution (dashed curves, underlined numbers). Right: RDFs in SDS solution at 50°C (solid curves) and at 25°C (dashed curves, underlined numbers). RDFs micelle COM – N, micelle COM – O, micelle COM – surfactant S (N) are numbered 1, 2, 3, respectively.

In all cases, the N peak is located behind the O peak. This corresponds to the inclined orientation of the dye molecule, having the pyridinium part immersed into micelle notably deeper than the phenolate part. Interestingly, in the SDS solution at 50 °C, the N peak is widened and shifted to the micelle center, compared to the same solution at 25 °C. This shows the increased probability of deep penetration of the pyridinium part of the molecule in the micelle. The O peak is changed to a much lesser extent, which means that the phenolate part remains located on the micelle surface.

We make a note that the studied micelles have not a spherical but an ellipsoidal shape. This introduces some ambiguity in the presented RDFs because the surface of a micelle is actually located on a range of distances from its COM, which causes moderate widening of the peaks.

For description of the orientation of the dye molecule, we plotted the probability distribution of the angle θ defined as the angle between vectors micelle COM — RD N and RD N atom — RD O, Fig. 2. The right angle corresponds to the orientation parallel to the micelle surface, while deviations show some inclination of the molecule. The values around 0° or 180° correspond to the molecule alignment along the micelle radius.

All solutions of alkyl sulfates have the same position of the main peak ($\sim 74^\circ$) and close curves, while in the CTAB solution, the distribution is distinctly shifted on $\sim 8^\circ$ towards higher θ values. This shows the similarity of the dye molecule orientations in the alkyl sulfate micelles regardless the hydrocarbon tail length, and that the orientation in CTAB micelles is moderately different. For the SDS 50°C solution, the deeper penetration of the pyridinium part in the micelle expresses in the increased appearance of the strongly inclined orientation that corresponds to the minor maximum at $\sim 26^\circ$.

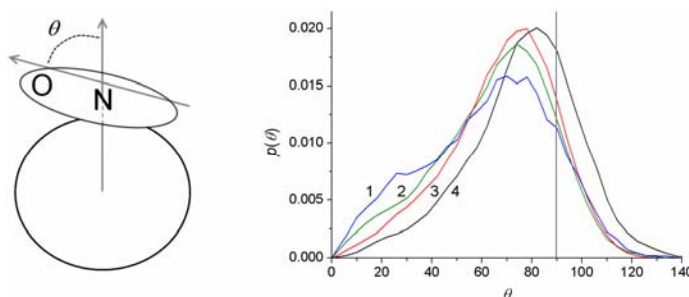


Figure 2. Left: definition of the angle θ , right: probability distribution of θ . 1 — SDS 50°C solution, 2 — SDS 25°C solution, 3 — SCS 50°C solution, 4 — CTAB 25°C solution.

Finally, benefiting from the opportunities of the MD method, we supplement the provided statistical characteristics with easy to understand pictures of the dye location in micelles, extracted from MD trajectories (Appendix, Fig. 1).

Next, in order to establish the connection between the localization of RD and the polarity parameter of the corresponding micellar solution, we revealed the microenvironment of the dye molecule on

considered micelles. The atoms located within 0.4 nm of any dye atom were counted up and classified into 4 categories (micelle hydrocarbon core, surfactant headgroups, water, counterions). The obtained numbers are listed in Table 2 and depicted in Fig. 3. In pure water solutions, there are 215.39 ± 0.08 and 207.0 ± 0.16 atoms around the dye molecule at 25°C and 50°C, respectively. It could be seen that predictably, the total number of atoms in dye microenvironment is roughly similar in various media.

In order to elucidate the connection between the hydration of the O atom with its spectrum, in Table 3 we also collected the E_T^N parameters of the studied solutions together with the numbers of water atoms around the RD O atom, N_w , which is a direct measure of the hydration of the dye O atom in the medium.

Table 2. Average numbers of various atoms in microenvironments of the whole dye molecule and its O atom on different micelles.

surfactant	micelle core	water	headgroups	counterions	total
the dye molecule					
SDS, 25°C	120 ± 5	89 ± 5	8.4 ± 0.7	0.37 ± 0.03	218 ± 11
SDS, 50°C	123 ± 3	79 ± 4	7.2 ± 0.3	0.38 ± 0.011	210 ± 7
SCS, 50°C	119 ± 2	81 ± 2	6.7 ± 0.2	0.347 ± 0.008	207 ± 4
CTAB, 25°C	132 ± 3	65 ± 4	17.0 ± 0.3	0.34 ± 0.016	214 ± 7
the O atom					
SDS, 25°C	2.6 ± 0.17	10.30 ± 0.04	0.032 ± 0.007	0.10 ± 0.02	13.0 ± 0.3
SDS, 50°C	2.27 ± 0.03	9.97 ± 0.09	0.034 ± 0.006	0.10 ± 0.013	12.4 ± 0.14
SCS, 50°C	2.1 ± 0.06	9.94 ± 0.11	0.024 ± 0.003	0.101 ± 0.004	12.1 ± 0.18
CTAB, 25°C	3.9 ± 0.10	5.06 ± 0.06	4.5 ± 0.16	<0.01	13.5 ± 0.3

Table 3. Hydrations of the dye O atom, N_w , and E_T^N parameters in micellar solutions.

surfactant	N_w	$N_w/N_w(\text{water}, 25^\circ\text{C})$	E_T^N
none (water), 25°C	12.72	1.000	1.000
none (water), 50°C	12.44	0.978	0.969
SDS, 25°C	10.30	0.810	0.828
SDS, 50°C	9.97	0.784	0.810
SCS, 50°C	9.94	0.781	0.783
CTAB, 25°C	5.06	0.398	0.687

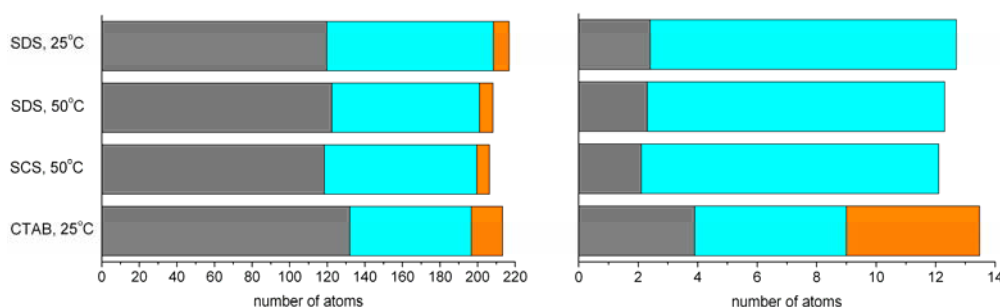


Figure 3. Average numbers of various atoms in microenvironments of the whole dye molecule (left) and the O atom (right). The sections of bars correspond to (left to right): the micelle core atoms (gray), the water atoms (cyan), the headgroup atoms (orange).

The microenvironment of the dye molecule and especially its O atom in CTAB micelles appears drastically different from that in SCS micelles. This allowed us suppose that this difference will be preserved at 50°C and, thus, omit the corresponding time-demanding simulation. On the contrary, in all sulfate micelles, the microenvironment is very similar, despite the peculiarity of the dye orientation in SDS micelle at 50°C. The notable feature is the significant (~10%) decreasing of the overall dye

hydration when the temperature increases from 25°C to 50°C. The hydration of the O atom also falls but to the less extent (on 3–4%). This trend is observed for both pure water and SDS dye solutions.

Conclusions

MD simulations of the standard solvatochromic Reichardt's dye in micelles of anionic surfactants sodium cetyl sulfate and sodium dodecyl sulfate at 50°C were performed. The results show similar localizations and orientations of the dye molecule on surfaces of SDS and SCS micelles, which moderately differ from those on surfaces of CTAB micelles. This fact emphasizes the effect of surfactant headgroups on the localization of the RD molecule and shows that the hydrocarbon tail length and, thus, the properties determined by it (micelle size, surface charge density) have rather small influence.

The amount of water around the dye molecule and its O atom were found decreasing with temperature in both SDS and pure water solutions. This fact together with the satisfactory correlation between the N_w value of the dye O atom and the E_T^N value of the solution allow suppose that the difference between the polarity parameters of studied anionic surfactants solutions is to some extent caused by different hydrations of the dye O atom. However, the SCS solution stays somewhat out of this correlation because the hydrations of the whole dye molecule and its O atom in SCS micelle are very close to those in SDS micelle at the same temperature, but the polarity parameter is considerably lower. This could be explained by the significant uncertainties of the N_w values (~ 0.1) obtained in corresponding simulations despite their considerable length, and by the inaccuracies of the measured E_T^N values.

Appendix

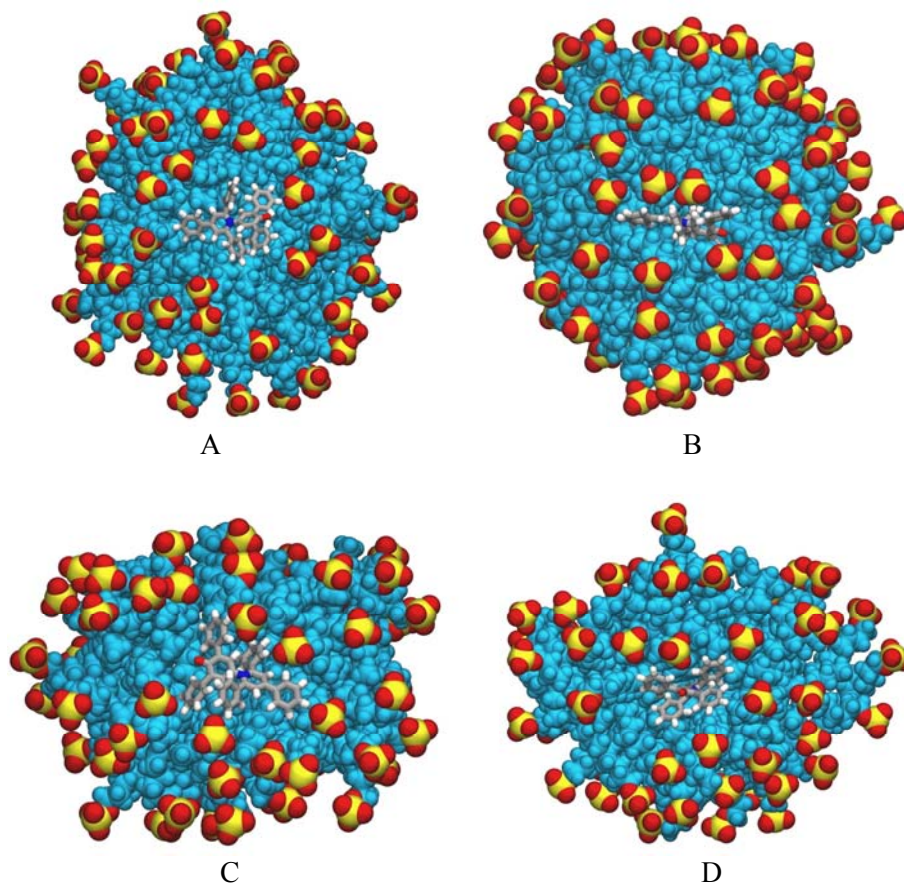


Figure 1. Snapshots from MD trajectories showing typical dye localizations in SCS (A, B) or SDS (C, D) micelles at 50°C. In B, the molecule is immersed into the micelle with two *ortho*-phenyl substituents located at the same side of the molecule's symmetry axis, while two other *ortho*-phenyl substituents are situated in the surface layer. In D, the pyridinium part is completely immersed into micelle, and the phenolate part resides in the surface layer. For the SDS solution at 25°C, the orientation shown at D is not typical.

References

1. Machado V. G., Stock R. I., Reichardt C. Pyridinium N-phenolate betaine dyes. // Chem. Rev. 2014. Vol.114. P.10429–10475.
2. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Wiley: New York, 2011.
3. Bosch M., Roses E. Relationship between ET polarity and composition in binary solvent mixtures. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. Vol.88. P.3541–3546.
4. Mchedlov-Petrosyan N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: differentiating influence of the pseudophase and salt effects. // Pure Appl. Chem. 2008. Vol. 80. P.1459–1510.
5. Drummond C.J., Grieser F., Healy T. W. A single spectroscopic probe for the determination of both the interfacial solvent properties and electrostatic surface potential of model lipid membranes. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. Vol.81. P.95–106.
6. Farafonov V. S., Lebed A. V., Mchedlov-Petrosyan N. O. Character of localization and microenvironment of the solvatochromic Reichardt's betaine dye in SDS and CTAB micelles: MD simulation study. // Langmuir 2017. Vol.33, No.33. P.8342–8352.
7. Liotta C. L., Hallett J. P., Pollet P., Eckert C. A. Reactions in nearcritical water. In: Organic reactions in water: principles, strategies and applications. Edited by Lindstrom U. M. Blackwell publishing: Oxford, UK.
8. Farafonov V. S., Lebed A. V. Developing and validating a set of all-atom potential models for sodium dodecyl sulfate. // J. Chem. Theory Comp. 2017. Vol.13, No.6. P.2742–2750.
9. Farafonov V. S., Lebed A. V. Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles. // Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser. Vol.2016. P.25–30.
10. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. Development and Testing of the OLPS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol.118, No.15. P.11225–11236.
11. Vanqualef E., Simon S., Marquant G., Garcia E., Klimerek G., Delepine J.C., Cieplak P., Dupradeau F.-Y. R.E.D. Server: a web service for deriving RESP and ESP charges and building force field libraries for new molecules and molecular fragments. // Nucleic Acids Res. 2011. Vol.39. P.511–517.
12. Dahlgren M. K., Schyman P., Tirado-Rives J., Jorgensen W. L. Characterization of biaryl torsional energetics and its treatment in OPLS all-atom force fields. // J. Chem. Inf. Model. 2013. Vol.53. P.1191–1199.
13. Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Pall S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E.. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. // SoftwareX. 2015. Vol.1–2. P.19–25.

Поступила до редакції 17 березня 2017 р.

В.С. Фарафонов, А.В. Лебедь, Н.О. Мchedlov-Петросян. Сольватохромный краситель Райхардта в мицеллах цетилсульфата натрия: МД моделирование характера локализации и гидратации.

Свойства стандартного сольватохромного красителя Райхардта на мицеллах цетилсульфата натрия при 50°C исследованы с помощью молекулярно-динамического моделирования. Получены характеристики локализации и ориентации молекулы красителя и ее микроокружения. Они сопоставлены с характеристиками молекулы красителя на мицеллах додецилсульфата натрия при 50°C и 25°C и бромида цетилтриметиламмония при 25°C. Локализация, ориентация и гидратация красителя на обеих анионных мицеллах при обеих температурах найдены близкими и умеренно отличными от таковых на катионных мицеллах. Обсуждено влияние длины углеводородного радикала и природы головных групп на рассмотренные характеристики.

Ключевые слова: сольватохромизм, полярность, цетилсульфат натрия, додецилсульфат натрия, бромид цетилтриметиламмония, локализация, ориентация, гидратация, молекулярно-динамическое моделирование.

В.С. Фарафонов, О.В. Лебідь, М.О. Мchedlov-Петросян. Сольватохромний барвник Райхардта в міцелах цетилсульфату натрію: МД моделювання характеру локалізації та гідратації.

Властивості стандартного сольватохромного барвника Райхардта на міцелах цетилсульфату натрію при 50°C досліджені за допомогою молекулярно-динамічного моделювання. Отримані характеристики локалізації та орієнтації молекули барвника та її мікрооточення. Вони порівняні із характеристиками молекули барвника на міцелах додецилсульфату натрію при 50°C і 25°C та броміду цетилтриметиламонію при 25°C. Локалізація, орієнтація та гідратація барвника на обох аніонних міцелах при обох температурах знайдені близькими та помірно відмінними від таких на катіонних міцелах. Обговорений вплив довжини вуглеводневого радикалу та природи головних груп на розглянуті характеристики.

Ключові слова: сольватохромізм, полярність, цетилсульфат натрію, додецилсульфат натрію, бромід цетилтриметиламонію, локалізація, орієнтація, гідратація, молекулярно-динамічне моделювання.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 28 (51), 2017

УДК 544.777 + 547.864.51 + 547.264 + 54-128.4 + 543.42.062

INFLUENCE OF THE IONIC AND NON-IONIC ADDITIVES ON THE ACID STRENGTH OF NEUTRAL RED IN THE AQUEOUS SOLUTIONS OF POLY (SODIUM 4-STYRENESULFONATE)

A.Yu. Kharchenko, O.G. Moskaeva

Polyions of poly (sodium 4-styrenesulfonate) in aqueous solution may be considered as colloidal pseudo-phase. Analogously to micelles, some species can be bind by the charged polyelectrolyte coils. In this paper, the colored acid-base indicator dyes were used for studying the penetration of ionic and non-ionic solution components in polyelectrolyte coils. Such analysis relies on alteration of the acid strength of dyes. The aim of this work was to determine the dependences of the apparent ionization constants of neutral red, K_a^{app} , on the ionic strength of solution, I , in different mixed systems containing poly (sodium 4-styrenesulfonate) (NaPSS) and tetraethylammonium bromide, tetra-*n*-butylammonium iodide, or 1-butanol with NaCl. Neutral red is fixed in the polyelectrolyte coils due to electrostatic and hydrophobic interactions. The polyelectrolyte : dye concentration ratio, $P : D$, an important parameter for spectrophotometrical measurements, equals 100. It was found that tetra-*n*-alkylammonium salts display a stronger influence on the acid strength of neutral red as compared with that of NaCl. For instance, in the case of tetraethylammonium bromide $pK_a^{app} = 7.90 \pm 0.07$ at $I = 0.02$ M whereas $pK_a^{app} = 8.45 \pm 0.04$ with NaCl at the same ionic strength. It can be explained by specific adsorption tetra-*n*-alkylammonium cations on polyions 'surface'. Introduction of 1-butanol significantly increases the acid strength of neutral red too, however its influence isn't monotonic with change of ionic strength. The dependences of pK_a^{app} on $\log I$ were discussed in terms of regularities which are well-known for surfactant micellar systems. All mentioned systems were also examined by dynamic light scattering measurements using Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments apparatus. As it turned out, when the ionic strength is 3×10^{-3} M or more the size (by number) of polyions in the presence of NaCl is of about 7 nm. Introduction of the additives results in somewhat higher size: in the case of 1-butanol the size of NaPSS is 10 nm.

Keywords: polyelectrolyte, poly (sodium 4-styrenesulfonate), neutral red, apparent ionization constant, butanol-1, tetra-*n*-alkylammonium cation.

Introduction

Nowadays, thermodynamically stable colloidal systems such as surfactant micellar solutions, microemulsions, and aqueous polyelectrolyte solutions are used in many technologically processes, particularly, in drug delivery [1,2] or water treatment [3]. The penetration of some compounds, including alcohols, dyes, biological molecules, into micelles is scrutinized [4,5]. Also, the surface properties of micelles are well known [6-8]. In particular, indicator dyes are used as molecular probes whose acid-base properties are changed in micellar microenvironment [4,9,10].

Some charged species, especially dyes, can be also concentrated around polyions. It is widely used in the creation of biosensors [11,12] or the polyelectrolyte titration [13]. Moreover, Baumgartner et al. [14] reported the decreasing in the indices of the apparent ionization constant of neutral red, pK_a^{app} , by 1.7 units in NaPSS solution on adding aprotic solvent dioxane (2.0 M). Thus, the non-ionic additives influence on the structure of NaPSS coils, and, simultaneously, on the properties of such molecular probes (dyes) fixed to the coils. Polyions' structure may be changed by specific adsorption of organic counterions, particularly tetra-*n*-alkylammonium cations. It was confirmed by increase in solubility of oil-soluble dyes in such solution as compared with individual solutions of NaPSS or tetra-*n*-alkylammonium salts [15].

The degree of counterion binding is important parameter of colloidal particles. In micellar systems, this parameter is usually determined by conductivity or potentiometry methods [16-19]. Equally with these methods, the acid-base indicator method is known for a long time [10,20]. The counterion binding by polyions is also the object of research. For instance, Böhme and Scheler have determined the fraction of charged of poly (sodium 4-styrenesulfonate) (NaPSS) as a model for a flexible polyelectrolyte [21] using diffusion and electrophoresis NMR. Böhme and Scheler have examined the influence of methanol on the fraction of charge of NaPSS. In addition, small angle X-ray scattering method was used for studying the structure of salt free polyelectrolytes solutions containing monovalent and diva-

lent counter-ions [22], binding of Cd^{2+} and Na^+ ions by poly (sodium 4-styrenesulfonate) was also analyzed by ultrafiltration [23]. In most cases the investigation of counterion condensation based on Manning's theory [24,25].

So, the aim of present work is to determine of acid strength of neutral red, NR, in NaPSS-based solution and to find the degree of counterion binding by the polyions under different conditions by indicator method. It is of important to verify this method to NaPSS coils and to determine values of the degree of counterion binding when tetra-*n*-alkylammonium salts or 1-butanol are added.

Experimental section

Materials. NaPSS was purchased from Sigma-Aldrich as a powder. The molecular weight of NaPSS was around $70 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$. The polyelectrolyte was used as received. The stock solutions of NaPSS were prepared with concentration either 0.05 or 0.10 M by placing of the sample in pure water without stirring during one week. Hereafter, the concentrations of NaPSS are expresses in monomer mol dm^{-3} (monomol dm^{-3}). The stock solution of NR was prepared in distilled water and filtrated before measurements using filter papers 'Filtracido hydrochlorico extracta' (Specialpapierfabric Niederschlag, Germany). The precise dye concentration was ascertained by spectrophotometric method using molar absorptivity value, $1.72 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 530 nm [26]. The dye concentrations in work solutions was about $3 \times 10^{-5} \text{ M}$. Hereafter, $1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

The pH values of the solutions were adjusted using HCl for $\text{pH} < 4$, or buffer solutions: phosphate ($\text{pH} 5.8 - 8.5$) or borate ($\text{pH} 7.8 - 10.0$). The pH values around 11 – 12 were adjusted by diluted sodium hydroxide. Aqueous NaOH solution was prepared from saturated stock solution using CO_2 -free water and kept protected from the atmosphere. The total ionic strength of the bulk (aqueous) phase has been maintained by appropriate NaCl, tetraethylammonium bromide (Et_4NBr), or tetra-*n*-butylammonium iodide (But_4NI) additions. Hydrochloric and phosphoric acids, borax, sodium chloride, tetraethylammonium bromide, and tetra-*n*-butylammonium iodide used for preparation of working solutions were of analytical grade (Reakhim, Russia). 1-Butanol was purified by the standard procedure via rectification.

Methods. The ionization of a cationic acid in solution can be described by the below equation:

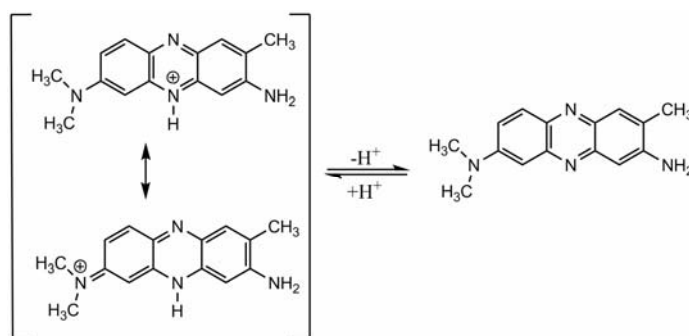


Therefore, the apparent ionization constant should be expressed as:

$$\text{p}K_a^{\text{app}} = \text{pH}_w + \log \frac{[\text{HB}^+]_t}{[\text{B}]_t} = \text{pH}_w + \log \frac{A_B - A}{A - A_{\text{HB}}} \quad (2)$$

The acid-base couple HB^+/B is assumed to be (partly) located within the polyelectrolyte microenvironment and equilibrated with the pH value of the continuous (aqueous) phase, pH_w . Such apparent ionization constant was input by analogy with micellar systems [27]. The subscript *t* (total) denotes that the concentration is expressed in moles per dm^3 of the whole solution. If it deals with the acid-base indicator, the equilibrium concentrations ratio $[\text{HB}^+]_t/[\text{B}]_t$ can be determined via spectrophotometry. Absorption spectra were measured with Hitachi U-2000 spectrophotometer against pure water as blanks, at 25°C . The ionization of neutral red is shown in Scheme 1.

Basing on our previous study [28], we consider both acidic and basic forms of NR as almost bound by the polyelectrolyte coils.



Scheme 1. The ionization of neutral red in aqueous solutions.

The pH_w value may be maintained by buffer solutions. The pH determinations were performed by using R 37-01 potentiometer and pH-121 pH-meter (Russia) with an ESL-43-07 glass electrode (Gomel, Belarus) in a cell with liquid junction (3.0 M KCl). An Ag|AgCl electrode was used as a reference electrode. The glass electrode was calibrated with standard buffer solutions: pH 9.18, 6.86, 4.01, and 1.68 at 25°C.

In addition, the NaPSS particle size distribution and zeta-potentials, ζ , were determined via dynamic light scattering, DLS, using Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments apparatus. The equilibration time of each probe was 120 s, the number of size measurements of each probe was 10, every measurement consisted of 12 to 30 runs (automatic choice). In the case of zeta-potential, the number of measurements was 5, the number of runs was chosen automatically (up to 100 runs). Distilled water wasn't filtrated. For assign the viscosity value was used solvent builder, which calculated the viscosity of dispersant depending on NaCl concentration.

Results and discussion

DLS measurements. As demonstrated in our previous work [28], the determination of the polyions size via the DLS method is difficult because of the non-sphericity of particles, which results in the apparent polydispersity. Nevertheless, the DLS method is widely used for determination of diffusion coefficients of NaPSS in water [29-32]. So, we consider that comparison of the size distributions by intensity, volume, and number, at the different conditions is reasonable. The data of cumulants analysis (Z-average values – hydrodynamic diameter) are given in Table 1 too, but only in the case of good quality of such calculation algorithms.

Using the DLS method, we studied the size distributions in system: NaPSS + NaCl, NaPSS + But₄NI, NaPSS + Et₄NBr and NaPSS + 1-butanol. In Figure 1, the typical size distribution of NaPSS with 0.05 M NaCl, and the dependence of polyions size (by number), d , on NaCl concentration at 0.001 M NaPSS are shown (see also Table 1). When the ionic strength is 3×10^{-3} or more, the size (by number) of polyions becomes constant (7–8 nm). The sizes obtained by intensity slightly decrease with ionic strength. Such a difference may result from the non-sphericity of polyions and interactions between polyions. More extended polyions move slower, so the size by intensity is large. When polyions coil to more compact conformation, they move faster, so the size by intensity is smaller. So, at low ionic strength the polyions are elongated that results in observation 'smaller' sizes, at higher ionic strength the polyions become more spherical and average size increases.

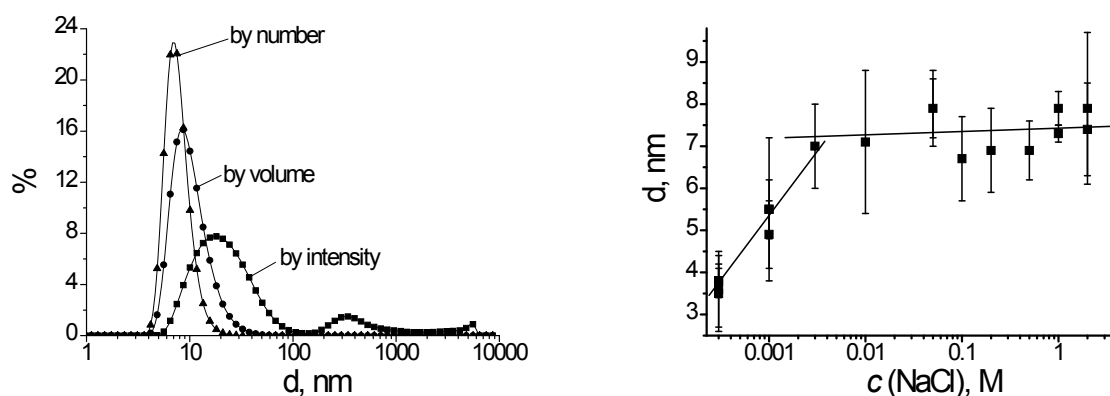


Figure 1. The macromolecules size distribution by intensity, by volume, and by number in 0.001 M NaPSS solution with 0.05 M NaCl, d (by intensity) = 25 ± 5 nm, d (by volume) = 13.3 ± 2.7 nm, d (by number) = 7.9 ± 0.7 nm (a); the dependence of polyions size (by number), d , on NaCl concentration, c (NaPSS) = 0.001 M (b).

The addition of the tetra-*n*-alkylammonium ions leads to some changes in the polyelectrolyte state. The DLS measurements of the 0.001 M NaPSS solution with 0.02 M But₄NI and Et₄NBr were carried out (Figure 2). In this case, the cumulant analysis is of higher quality, than in polyelectrolyte solutions with NaCl. Also, no particles with size of about 200–300 nm were observed in the case of But₄NI. This observation confirms that in other NaPSS-based systems, particles of such size are aggregates of polyions, which collapse at absorption hydrophobic tetra-*n*-butyl ammonium cation on the polyelectro-

lyte 'surface'. The sizes of polyions by number in the presence of tetra-*n*-alkylammonium salts are similar to those observed with NaCl, but in the case of distribution by intensity tetraethylammonium bromide causes increase in polyions size. Such an alteration of size distribution character indicates strong absorption of tetra-*n*-alkylammonium ions on NaPSS surface. Probably, it occurs analogously to micellar systems where the selectivity parameters of But_4N^+ and Et_4N^+ were found equal to 125 ± 5 and 22 ± 3 , respectively (the selectivity parameter of Na^+ is 1) [6].

The influence of 1-butanol on the NaPSS size distributions is non-expressed (Figure 3). The size of NaPSS in the presence of 1-butanol is somewhat higher either by intensity or by volume. In these systems, the quality of cumulants analysis is good, which may indicate more spherical conformation of the polyions. Obviously, some kind of interaction between polyions and alcohol molecules takes place.

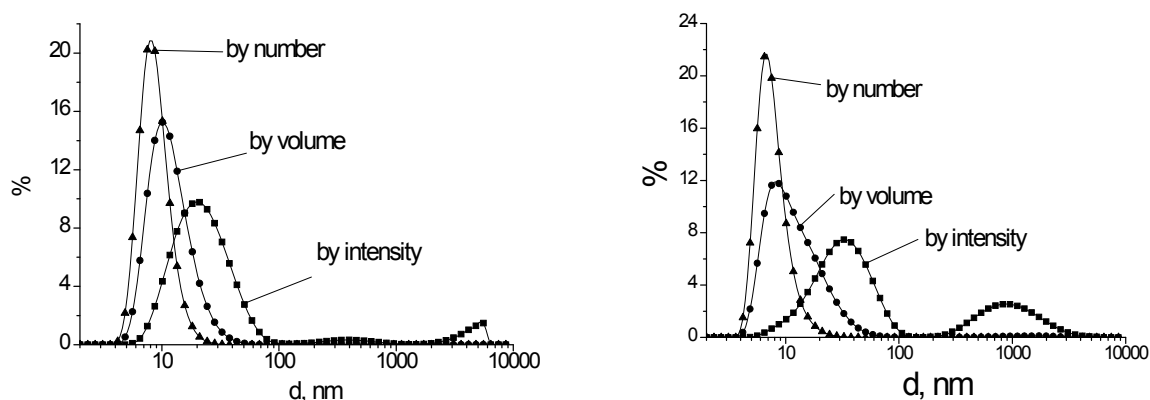


Figure 2. The macromolecules size distribution by intensity, by volume, and by number in 0.001 M NaPSS solution with 0.02 M But_4NI addition (a) and with 0.02 M Et_4NBr addition (b).

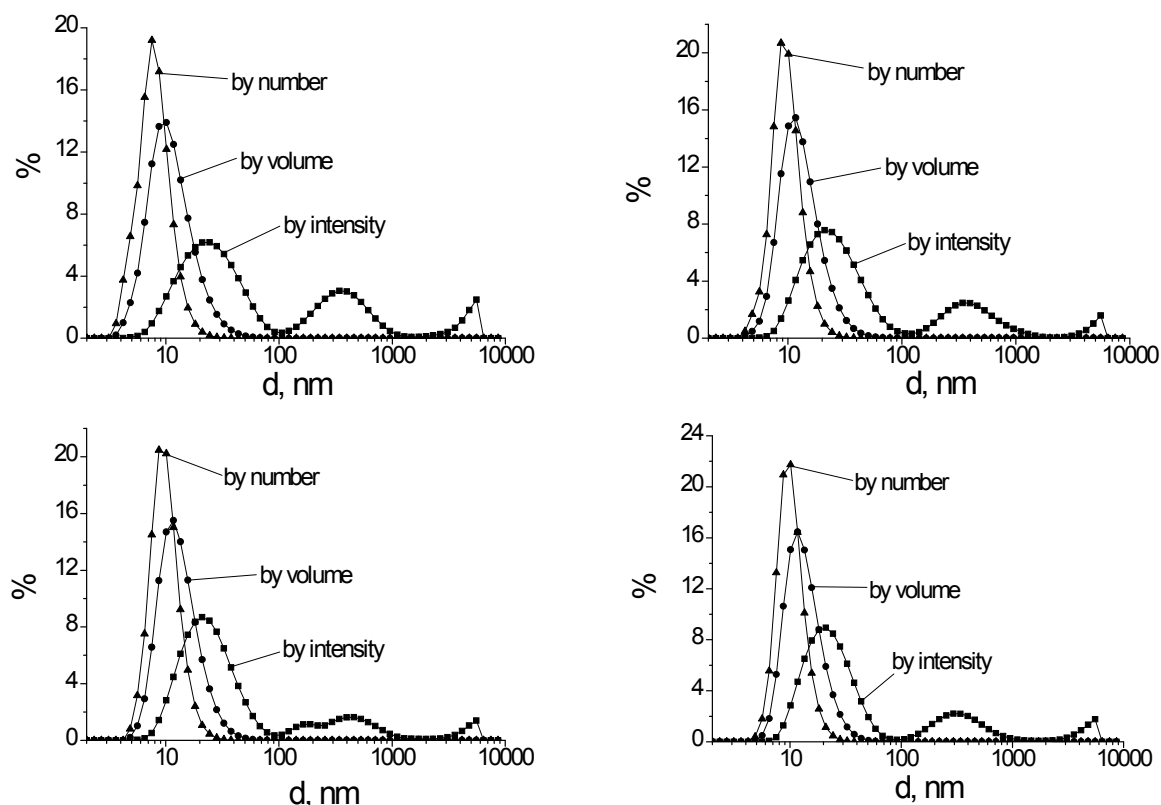


Figure 3. The macromolecules size distribution by intensity, by volume, and by number in 0.003 M NaPSS solution with 0.8 M 1-butanol: (a) 0.01 M NaCl; (b) 0.045 M NaCl; (c) 0.05 M NaCl; (d) 0.20 M NaCl.

Table 1. The results of size (d, nm) determination of NaPSS in aqueous solution with ionic and non-ionic additives. Results of cumulants analysis (hydrodynamic diameter, d_{hd} , and diffusion coefficient, D) are shown only in the case of its good quality.

$c(\text{NaPSS}), \text{M}$	$c(\text{NaCl}), \text{M}$	$d_{\text{Intensity}}$	d_{Volume}	d_{Number}	d_{hd}	$D \times 10^7, \text{cm}^2/\text{s}$
0.001	0	30 ± 6	5.2 ± 1.2	3.7 ± 0.9	—	—
	0.001	27 ± 4	9 ± 3	5.3 ± 1.5	20.0	2.5
	0.01	23 ± 4	12 ± 3	7.1 ± 1.7	20.7	2.4
	0.05	19.1 ± 1.8	11.9 ± 1.7	7.9 ± 0.9	20.5 ± 0.1	2.39 ± 0.01
	0.20	16.6 ± 2.1	9.5 ± 1.0	7.1 ± 1.0	—	—
	2	12.2 ± 0.2	10.7 ± 0.8	7.4 ± 1.1	—	—
0.003 +0.8 M 1-butanol	0.013	27.5 ± 0.98	19 ± 4	8.3 ± 1.4	—	—
	0.045	27.5 ± 2.7	19.1 ± 3.5	10.1 ± 1.5	27.3 ± 2.0	1.80 ± 0.12
	0.05	26 ± 3	18.5 ± 2.6	10.2 ± 1.4	25.5 ± 1.2	1.92 ± 0.09
	0.20	24.2 ± 1.7	19.8 ± 2.3	10.5 ± 1.0	25.5 ± 1.5	1.90 ± 0.11
0.001	0.02 (But_4N^+)	24.1 ± 0.8	15.9 ± 1.6	9.0 ± 1.0	20.4 ± 0.5	2.42 ± 0.06
0.001	0.02 (Et_4N^+)	34.7 ± 1.5	28 ± 5	7.9 ± 1.0	37.0 ± 1.0	1.33 ± 0.04

The acid strength of neutral red in presence of ionic additives. Firstly, it should be noted that all $\text{p}K_a^{\text{app}}$ values reported in this paper were obtained at polyelectrolyte : dye concentration ratio, $P : D$, equals 100. It allows avoiding polyelectrolyte-induced metachromatic effects [28,33,34]. The corresponding concentration of NaPSS was of about 0.003 M.

The study of influence of ionic additives was carried out in terms of the salt effects on $\text{p}K_a^{\text{app}}$ values of NR. As reported earlier [20,35], in micellar solution the dependences of $\text{p}K_a^{\text{app}}$ on $\log I$ (or more precisely $\log c_{\text{counterion}}$) are linear up to several mol per liter. The slope of dependences, b , is in fact very similar to the degree of counterion binding, β , by colloidal particles:

$$\text{p}K_a^{\text{app}} = B - b \times \log [Na_w^+] \quad (3)$$

$$\beta = - \frac{\partial \text{p}K_a^{\text{app}}}{\partial \log [Na_w^+]} \quad (4)$$

When the molecular weight of polyelectrolyte becomes high enough (degree of polymerization $N > 10$), the counterion condensation becomes apparent according to the measurement of poly (4-styrenesulfonate) electrophoretic mobility [36]. For higher molecular weight ($N > 100$) at $I = 0.02 \text{ M}$ NaPSS is in random coil conformation and the degree of counterion binding becomes independent of the average molecular mass. Also, according to Manning [24], the number of bound counterions doesn't depend on the ionic strength or the concentration of free counterions. Nevertheless, when the ionic strength increases, the effective charge on polyions decreases [21] (analogously to the shrinking of diffuse part of ionic atmosphere of micelles). Hereupon polyions assume less extended conformation that leads to a higher density of the nominal charges, leading to a further condensation of counterions. Finally, at given ionic strength the equilibrium state appears.

So, in terms of mentioned properties of polyions we have suggested that Eq. (3) and (4) may be applied to polyelectrolyte coils too. In our previous paper, the dependences of $\text{p}K_a^{\text{app}}$ on $\log I$ for a set of indicator dyes were obtained in the presence of NaCl [28]. Indeed, these dependences are linear in the sufficient range of the ionic strengths. In Table 2 the $\text{p}K_a^{\text{app}}$ data for system water – NaPSS – NaCl are shown for comparison.

Then, the aim of this work was the study of influence of tetra-*n*-alkylammonium cations on NR bound to NaPSS polyions. It should be mentioned that tetra-*n*-alkylammonium salts significantly influenced the acid strength of dyes in sodium dodecyl sulphate (NaDS) solutions [6,10]. For instance, $\text{p}K_a^{\text{app}}$ of methyl yellow in 0.02 M NaDS and 0.05 M But_4N^+ equals 1.61, whereas when NaCl used, it is 4.81. So, the obtained $\text{p}K_a^{\text{app}}$ values in the system water – NaPSS – tetra-*n*-alkylammonium salts are represented in Table 2. The NR spectra are exemplified in Figure 4. It was found experimentally that

freshly prepared stock solution of tetraethylammonium bromide results in somewhat lower pK_a^{app} values. These values are mentioned in Table 2, but they aren't used in further discussion because of their non-systematic character.

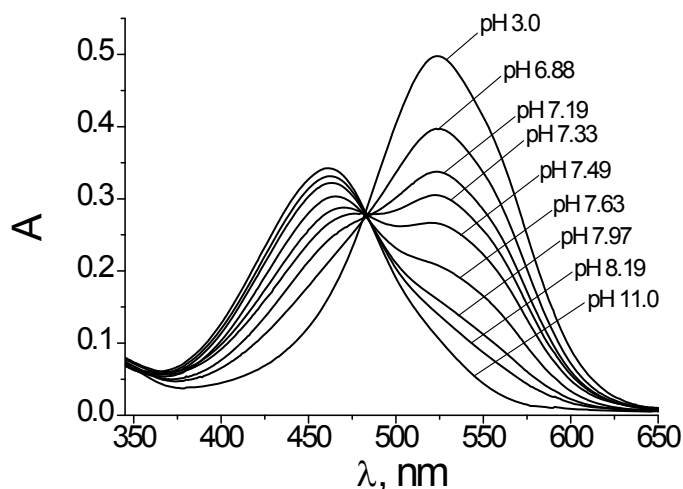


Figure 4. The spectra of NR in ternary system water – NaPSS – Et₄NBr at $I = 0.10$ M, $c(\text{Et}_4\text{NBr}) = 0.08 - 0.09$ M; $c_{\text{dye}} = 3.48 \times 10^{-5}$ M; phosphate buffer solutions except pH 3.0 (HCl solution), pH 11.0 (NaOH solution), and pH 7.6 – 8.2 (borate buffer).

Table 2. The indices of the apparent ionization constants of NR in the NaPSS-based aqueous systems.

I, M	NaCl ^a	Et ₄ NBr, borate buffer	Et ₄ NBr, phosphate buffer
0.01	8.62 ± 0.06 (borate buffer)	8.24 ± 0.12 7.93 ± 0.04^b	—
0.02	8.45 ± 0.04 (borate buffer)	7.90 ± 0.07	—
0.03	—	—	7.86 ± 0.04
0.05	8.10 ± 0.08 (phosphate buffer)	7.38 ± 0.07	7.66 ± 0.04 7.50 ± 0.04^b
0.10	7.91 ± 0.03 (borate buffer)	7.16 ± 0.02	7.34 ± 0.02
0.50	7.50 ± 0.03 (phosphate + borate buffer)	—	—

^a – Ref. [28].

^b – Freshly made prepared solution of tetraethylammonium bromide.

We used borate and phosphate buffer systems. It should be noted that the concentration of tetra-*n*-alkylammonium salts doesn't equal the ionic strength because of buffer system using (Na^+ counterions). Besides, the pK_a^{app} values obtained by means of borate buffer are found somewhat lower than that ones which were obtained with phosphate buffer. Thus, in the presence of But₄NI $pK_a^{\text{app}} = 7.69 \pm 0.04$ when borate buffer were used or 7.89 ± 0.07 in the case of phosphate buffer at $I = 0.02$ M and $c(\text{But}_4\text{NI}) = 0.01$ M. The decrease in pK_a^{app} value as compared with pK_a^{app} in water – NaPSS – NaCl system is considerable even at low salt concentration. Due to low solubility of But₄NI in water, we have examined the binding of counterions using tetraethylammonium bromide.

In Figure 5, the data obtained with the same buffer systems are compared. So, in water – NaPSS – NaCl – Na₂B₄O₇ system the dependences of pK_a^{app} on logarithm of ionic strength are linear and are characterized by slope of 0.67. It means that actually the degree of counterion binding is 0.67. In the case of water – NaPSS – Et₄NBr – Na⁺ system, the dependence is also sufficiently linear and the degree of counterion binding is of about 1.0. This value indicates that the association of the tetraethylammonium cations with the SO_3^- groups of the polyelectrolyte is almost complete. So, the specific adsorption of tetra-*n*-alkylammonium cations results in more compact disposition of polyelectrolyte chain that has been confirmed by improvement of size measurement quality as mentioned above.

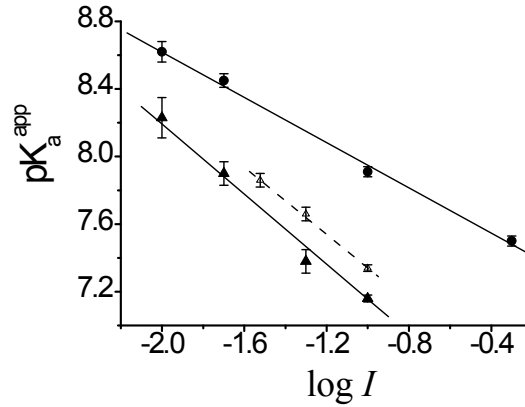


Figure 5. The dependence of pK_a^{app} s on logarithm of ionic strength (Et₄NBr or NaCl) in NaPSS-based systems. The characteristics of dependences are:

circles (NaCl): $pK_a^{\text{app}} = (7.28 \pm 0.03) - (0.67 \pm 0.03) \times \log I$, $n=4$, $R^2=0.9973$;

full triangles (Et₄NBr, borate buffer): $pK_a^{\text{app}} = (6.12 \pm 0.09) - (1.04 \pm 0.08) \times \log I$, $n=4$, $R^2=0.9949$;

empty triangles (Et₄NBr, phosphate buffer): $pK_a^{\text{app}} = (6.33 \pm 0.09) - (1.01 \pm 0.08) \times \log I$, $n=3$.

Influence of 1-butanol. Besides ionic additives, we have determined the influence of 1-butanol on the ionization of NR in the presence of NaCl. Firstly, the pK_a^{app} value of 7.27 ± 0.04 in NaPSS solution at P : D = 100 and $I = 0.05$ M, with 0.80 M 1-butanol, was obtained. So, 1-butanol increases the acid strength of the dye by 0.8 pK_a^{app} units in NaPSS solutions. Similar effects have been observed in the NaDS–1-butanol system [4]. Therefore, strong influence on the acid strength of NR and mentioned above 1-butanol-induced changes in DLS measurements have pointed that 1-butanol makes the micro-environment more non-aqueous. In this case, the term $\log \gamma_B / \gamma_{HB}$ becomes more negative [Eq. (5)] due to decrease in ε :

$$\log \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} = \frac{e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 2.303RT} \times \left[\frac{(z-1)^2}{r_B} - \frac{z^2}{r_{HB}} \right] \times \left[\frac{1}{\epsilon_{\text{eff}}} - \frac{1}{\epsilon_w} \right] + \frac{\Delta G_{\text{tr}}^{\text{solv}}(B^{z-1}) - \Delta G_{\text{tr}}^{\text{solv}}(HB^z)}{2.303RT} \quad (5)$$

Here e is the elemental charge, N_A is Avogadro number, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F m⁻¹, r_i are the radii of B^{z-1} and HB^z species, ϵ_w is the relative permittivity of water, ϵ_{eff} is the effective relative permittivity of the polyelectrolyte pseudophase, and the $\Delta G_{\text{tr}}^{\text{solv}}$ values reflect the changes in the Gibbs solvation energies of transfer, which are not included in the first (electrostatic) item.

Moreover, the study of the quaternary systems water – NaPSS – 1-butanol – NaCl from the viewpoint of influence on the acid strength of NR is of important. Firstly, it should be noted how alter the solubility of 1-butanol in water with NaCl addition. Thus, at 25 °C the solubility of 1-butanol is 7.41 % (wt) [37], 7.29 % (wt) [38], or according to data obtained by Stephenson [39] at 20.0°C it is 8.03 % (wt) or at 30.8°C it is 7.07 % (wt). The solubility of 1-butanol decreases with temperature rise up to 60°C. When the solution is saturated by NaCl (of about 26 % (wt) NaCl), the solubility of 1-butanol is 0.59 – 0.7 % (wt) [37,38,40]. In 3.1 % (wt) NaCl solution 1-butanol solubility is 5.43 % (wt) [38]. In our investigation, we chose the concentration of 1-butanol as 0.80 M (5.9 % (wt) on conditions that the density of solution equals density of water), which is similar to 1-butanol solubility limit in water but somewhat lower. According to data obtained by Li [38], the given amount of 1-butanol can be dissolved in less than 2.2 % (wt) NaCl aqueous solution (of about 0.38 M NaCl). So, we have measured the pK_a^{app} s of NR in system water – NaPSS – 1-butanol – NaCl at salt concentration not exceeded 0.38 M.

On the other hand, the NaPSS-based quaternary system should be compared with system water – NaDS – 1-butanol – NaCl. As mentioned above, the last one is scrutinized. In our work [4] we have reported that the value of slope of linear dependence of pK_a^{app} of NR on $\log I$ in water – NaDS –

1-butanol – NaCl system is 0.39 at 0.8 M 1-butanol. This parameter may be equated to the degree of counterion binding, as it was demonstrated earlier [4,27].

The data obtained for the quaternary systems water – NaPSS – 1-butanol – NaCl are shown in Table 3 and Figure 7. The spectra of NR in the presence of 1-butanol are exemplified in Figure 6. Firstly, we have found out that the dependence of pK_a^{app} of NR on $\log I$ is not linear in the range 0.01 – 0.20 M NaCl. Let us consider section I – III (see Figure 7) more thoroughly. At the ionic strength up to 0.04 M, introduction of 1-butanol significantly decreases the pK_a^{app} of NR as compared with system water – NaPSS – NaCl. Nevertheless, the slope of the dependence (0.58) is similar to this one, obtained in the system without 1-butanol. On the contrary, at $I = 0.04 – 0.05$ M, the sharp additional decrease in pK_a^{app} values is occurred (section II in Figure 7). When the ionic strength is further raised, the dependence becomes linear again, its slope is 0.44 that is substantially lower in comparison with non-1-butanol solutions of NaPSS. In micellar NaDS solution with the same concentration of 1-butanol, the slope is 0.39 as against 0.71 in non-1-butanol system in the all range of ionic strength under examination [4]. So, if we assume that the dye is completely bound by the coils, the sharp decrease in pK_a^{app} at the range of $I = 0.04 – 0.05$ M is caused by additional penetration of 1-butanol in macromolecule coils and decrease effective charge density on the ‘surface’. By-turn, the additional penetration (or specific adsorption) may result from the decrease of solubility limit of 1-butanol with increase of ionic strength (the salting-out of 1-butanol from aqueous to polyelectrolyte phase). In the other hand, 1-butanol causes lowering of dielectric permittivity of solution. For instance, according to Böhme and Scheler [21], the addition of methanol results in decrease of fraction of charge (i.e. increase of counterion binding) on NaPSS. Our experiment has shown opposite effect that confirms the penetration of 1-butanol into coils and its influences as non-ionic component of coils.

Table 3. The indices of the apparent ionization constants of the NR in NaPSS-based aqueous systems contained 0.80 M 1-butanol, the ionic strength was maintained by NaCl, phosphate buffer was used.

I, M	pK_a^{app}
0.013	7.80 ± 0.04
0.018	7.68 ± 0.07
0.027	7.64 ± 0.03
0.040	7.50 ± 0.04
0.045	7.37 ± 0.06
0.05	7.27 ± 0.04
0.09	7.17 ± 0.06
0.20	6.99 ± 0.08

The displacement of NR in aqueous phase (the salting-out of NR from polyelectrolyte to aqueous phase) also can be results in decrease of pK_a^{app} values. However, the last hypothesis is less probable since the transfer of NR in aqueous phase would cause a shift of absorption band to its aqueous values. On the contrary, we have observed that at low ionic strength, up to 0.04 M, $\lambda_{max} = 530$ nm, but at $I = 0.20$ M λ_{max} value reaches 534 nm. In the system water – NaPSS – NaCl within the whole range of ionic strengths, $\lambda_{max} = 525 \pm 1$ nm. It should be noted that in this case the equality of λ_{max} at low ionic strength in 1-butanol-contained system to its aqueous value (530 nm) is coincidence and doesn't point on equality of dye states in those cases. Such a coincidence is caused by the dependence of NR spectra on the concentration of NaPSS that by-turn depends on additives to water – NaPSS system. Thus, at the increase of P : D from 10 to 1500 λ_{max} rises from 507 nm to 540 nm [28] in pure NaPSS solutions without salts. So, at some P : D values, which are different depending on the other compounds of solutions, λ_{max} value can be equals 530 nm, but such a spectrum will not be the spectrum of NR in water.

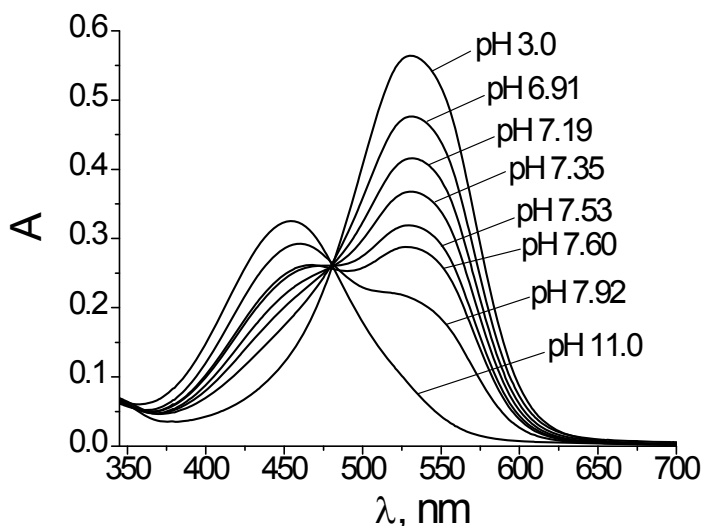


Figure 6. The spectra of NR in quaternary system water – NaPSS – 1-butanol – NaCl at $I = 0.04$ M; $c_{\text{dye}} = 3.44 \times 10^{-5}$ M; phosphate buffer solutions except pH 3.0 (HCl solution) and pH 11.0 (NaOH solution).

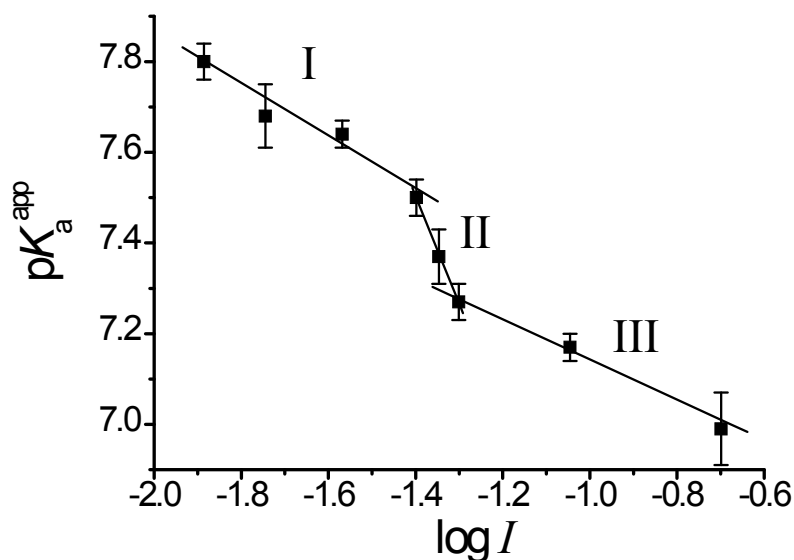


Figure 7. The dependence of pK_a^{app} s on logarithm of ionic strength (NaCl) in NaPSS-based systems contained 0.80 M 1-butanol. The characteristics of different sections of dependence are:

I: $pK_a^{\text{app}} = (6.71 \pm 0.18) - (0.58 \pm 0.11) \times \log I$, $n=4$, $R^2=0.981$;

II: $pK_a^{\text{app}} = (4.18 \pm 0.79) - (2.38 \pm 0.58) \times \log I$, $n=3$, $R^2=0.9995$;

III: $pK_a^{\text{app}} = (6.70 \pm 0.15) - (0.44 \pm 0.14) \times \log I$, $n=3$, $R^2=0.994$.

Acknowledgment

The authors express their gratitude to Dr. L. V. Miroshnik (Materials Chemistry Department, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine) for her helpful advice on the methods of polyelectrolyte solutions preparation, and to Professor N. O. Mchedlov-Petrosyan (Department of Physical Chemistry, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine) for the discussions of the obtained results.

References

1. J. Y. Teo, W. Chin, X. Ke, S. Gao, S. Liu, W. Cheng, J. L. Hedrick, Y. Y. Yang, pH and redox dual-responsive biodegradable polymeric micelles with high drug loading for effective anticancer drug delivery, *Nanomedicine: NBM* 13 431-442, [doi:10.1016/j.nano.2016.09.016](https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.09.016)
2. J. H. Hamman, Chitosan Based Polyelectrolyte Complexes as Potential Carrier Materials in Drug Delivery Systems, *Marine Drugs* 8 (2010) 1305.
3. B. Bolto, J. Gregory, Organic polyelectrolytes in water treatment, *Water Research* 41 (2007) 2301-2324, [doi:10.1016/j.watres.2007.03.012](https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012)
4. A. Y. Kharchenko, N. N. Kamneva, N. O. Mchedlov-Petrosyan, The properties and composition of the SDS – 1-butanol mixed micelles as determined via acid-base indicators, *Colloids Surf., A* 507 (2016) 243-254, [doi:10.1016/j.colsurfa.2016.08.004](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.004)
5. H. Høiland, E. Ljosland, S. Backlund, Solubilization of alcohols and alkanes in aqueous solution of sodium dodecyl sulfate, *J. Colloid Interface Sci.* 101 (1984) 467-471, [doi:10.1016/0021-9797\(84\)90058-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90058-4)
6. N. Mchedlov-Petrosyan, A. Pulyaeva, The sodium/alkyl-ammonium ion exchange at the micellar surface of dodecyl sulfate micelles as studied with the help of pK_a-probes, *Funct. Mater.* 2 (1995) 530-531.
7. K. Gunaseelan, K. Ismail, Estimation of micellization parameters of sodium dodecyl sulfate in water+1-butanol using the mixed electrolyte model for molar conductance, *J. Colloid Interface Sci.* 258 (2003) 110-115, [doi:10.1016/S0021-9797\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00065-6)
8. G. V. Hartland, F. Grieser, L. R. White, Surface potential measurements in pentanol-sodium dodecyl sulphate micelles, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83 (1987) 591-613, [doi:10.1039/F19878300591](https://doi.org/10.1039/F19878300591)
9. C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy, Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 3.-Azine derivatives, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 85 (1989) 551-560, [doi:10.1039/F19898500551](https://doi.org/10.1039/F19898500551)
10. N. O. Mchedlov-Petrosyan, Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects, *Pure Appl. Chem.* 80 (2008) 1459, [doi:10.1351/pac200880071459](https://doi.org/10.1351/pac200880071459)
11. D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan, A. J. Heeger, Biosensors from conjugated polyelectrolyte complexes, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99 (2002) 49-53, [doi:10.1073/pnas.012581399](https://doi.org/10.1073/pnas.012581399)
12. L. I. Kazakova, L. I. Shabarchina, S. Anastasova, A. M. Pavlov, P. Vadgama, A. G. Skirtach, G. B. Sukhorukov, Chemosensors and biosensors based on polyelectrolyte microcapsules containing fluorescent dyes and enzymes, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 1559-1568, [doi:10.1007/s00216-012-6381-0](https://doi.org/10.1007/s00216-012-6381-0)
13. D. Horn, C.-C. Heuck, Charge determination of proteins with polyelectrolyte titration, *J. Bio. Chem.* 258 (1983) 1665-1670.
14. E. Baumgartner, R. Fernandez-Prini, D. Turyn, Change of apparent acidity constant of indicators in polyelectrolyte solutions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 70 (1974) 1518-1526, [doi:10.1039/F19747001518](https://doi.org/10.1039/F19747001518)
15. K. Tamaki, A. Tsuchiya, The solubilization of Orange OT in aqueous solutions of alkyl-substituted ammonium salts of polystyrenesulfonic acid, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 200 (1964) 34-37, [doi:10.1007/bf01499432](https://doi.org/10.1007/bf01499432)
16. C. Bravo, J. R. Leis, M. E. Pena, Effect of alcohols on catalysis by dodecyl sulfate micelles, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1957-1961, [doi:10.1021/j100183a077](https://doi.org/10.1021/j100183a077)
17. D. A. R. Rubio, D. Zanette, F. Nome, C. A. Bunton, Effect of 1-Butanol on Micellization of Sodium Dodecyl Sulfate and on Fluorescence Quenching by Bromide Ion, *Langmuir* 10 (1994) 1151-1154, [doi:10.1021/la00016a030](https://doi.org/10.1021/la00016a030)
18. L. P. Loginova, E. Y. Yakovleva, M. N. Galat, A. P. Boichenko, Effect of aliphatic alcohols and aliphatic carboxylic acids on the critical micelle concentration and counter-ion binding degree of sodium dodecylsulfate, *Jour. Moll. Liq.* 145 (2009) 177-181, [doi:10.1016/j.molliq.2008.05.009](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.05.009)
19. J. F. Rathman, J. F. Scamehorn, Counterion binding on mixed micelles: effect of surfactant structure, *Langmuir* 3 (1987) 372-377, [doi:10.1021/la00075a017](https://doi.org/10.1021/la00075a017)
20. P. Mukerjee, K. Banerjee, A Study of the Surface pH of Micelles Using Solubilized Indicator Dyes, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3567-3574, [doi:10.1021/j100794a022](https://doi.org/10.1021/j100794a022)

21. U. Böhme, U. Scheler, Counterion condensation and effective charge of poly(styrenesulfonate), *Adv. Colloid Interface Sci.* 158 (2010) 63-67, [doi:10.1016/j.cis.2010.02.010](https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.02.010)
22. F. Boué, M. Rawiso, J. Combet, C. Rochas, S. Hoffmann, Structure of Polyelectrolytes with Mixed of Monovalent and Divalent Counterions: Poisson-Boltzmann Analysis and SAXS Measurements, *Macromolecules* 44 (2011) 3039-3052, [doi:10.1021/ma102226v](https://doi.org/10.1021/ma102226v)
23. B. L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, Binding of Cd^{2+} and Na^+ Ions by Poly(sodium 4-styrenesulfonate) Analyzed by Ultrafiltration and Its Relation with the Counterion Condensation Theory, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6994-6999, [doi:10.1021/jp980941m](https://doi.org/10.1021/jp980941m)
24. G. S. Manning, Counterion binding in polyelectrolyte theory, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 443-449, [doi:10.1021/ar50144a004](https://doi.org/10.1021/ar50144a004)
25. A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 1049-1118, [doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006)
26. S. P. Moulik, B. K. Paul, D. C. Mukherjee, Acid-Base Behavior of Neutral Red in Compartmentalized Liquids (Micelles and Microemulsions), *J. Colloid Interface Sci.* 161 (1993) 72-82, [doi:10.1006/jcis.1993.1443](https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1443)
27. N. N. Kamneva, A. Y. Kharchenko, O. S. Bykova, A. V. Sundenko, N. O. Mchedlov-Petrosyan, The influence of 1-butanol and electrolytic background on the properties of CTAB micelles as examined using a set of indicator dyes, *Moll. Liq.* 199 (2014) 376-384, [doi:10.1016/j.molliq.2014.09.022](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.09.022)
28. A. Y. Kharchenko, O. G. Moskaeva, O. R. Klochaniuk, M. O. Marfunin, N. O. Mchedlov-Petrosyan, Effect of poly (sodium 4-styrenesulfonate) on the ionization constants of acid-base indicator dyes in aqueous solutions, *Colloids Surf., A* 527 (2017) 132-144, [doi:10.1016/j.colsurfa.2017.05.030](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.030)
29. J. J. Tanahatue, Dynamic Light Scattering of Flexible Highly Charged Polyelectrolytes at Infinite Dilution, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10442-10445, [doi:10.1021/jp972428z](https://doi.org/10.1021/jp972428z)
30. J. J. Tanahatue, M. E. Kuil, Dynamic Light Scattering of a Flexible Highly Charged Polyelectrolyte in the Dilute Concentration Regime, *Macromolecules* 30 (1997) 6102-6106, [doi:10.1021/ma9703259](https://doi.org/10.1021/ma9703259)
31. Z. Adamczyk, M. Zembala, P. Warszyński, B. Jachimska, Characterization of Polyelectrolyte Multilayers by the Streaming Potential Method, *Langmuir* 20 (2004) 10517-10525, [doi:10.1021/la040064d](https://doi.org/10.1021/la040064d)
32. G. M. Pavlov, A. S. Gubarev, I. I. Gavrilova, E. F. Panarin, Conformations of sodium poly(styrene-4-sulfonate) macromolecules in solutions with different ionic strengths, *Polym. Sci. Ser. A* 53 (2011) 1003-1011, [doi:10.1134/S0965545X11110095](https://doi.org/10.1134/S0965545X11110095)
33. A. Y. Kharchenko, O. G. Moskaeva, The acid-base equilibrium of cationic dyes in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate), *Kharkiv University Bull. Chem. Series* 26 (2016) 12-25.
34. P. Dell'Antone, R. Colonna, G. F. Azzone, The Membrane Structure Studied with Cationic Dyes, *Eur. J. Biochem.* 24 (1972) 566-576, [doi:10.1111/j.1432-1033.1972.tb19719.x](https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1972.tb19719.x)
35. N. O. Mchedlov-Petrosyan, L. P. Loginova, V. N. Klesch'evnikova, The influence of salts on the ionization of indicators in the Stern layer of cationic micelles, *Zhur. Fiz. Khim.* 67 (1993) 1649-1653 (in Russian).
36. H. Cottet, P. Gareil, O. Theodoly, C. E. Williams, A semi-empirical approach to the modeling of the electrophoretic mobility in free solution: application to polystyrenesulfonates of various sulfonation rates, *Electrophoresis* 21 (2000) 3529-3540, [doi:10.1002/1522-2683\(200011\)21:17<3529::AID-ELPS3529>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1522-2683(200011)21:17<3529::AID-ELPS3529>3.0.CO;2-2)
37. A. Marcilla, F. Ruíz, M. M. Olaya, Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-1-butanol-sodium chloride at 25°C, *Fluid Phase Equil.* 105 (1995) 71-91, [doi:10.1016/0378-3812\(94\)02595-R](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)02595-R)
38. Z. Li, Y. Tang, Y. Liu, Y. Li, Salting effect in partially miscible systems of n-butanol-water and butanone-water 1. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data, *Fluid Phase Equil.* 103 (1995) 143-153, [doi:10.1016/0378-3812\(94\)02615-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)02615-8)
39. R. Stephenson, J. Stuart, Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters, *J. Chem. & Engineering Data* 31 (1986) 56-70, [doi:10.1021/jc00043a019](https://doi.org/10.1021/jc00043a019)
40. A. Oudshoorn, M. C. F. M. Peters, L. A. M. van der Wielen, A. J. J. Straathof, Exploring the potential of recovering 1-butanol from aqueous solutions by liquid demixing upon addition of carbohydrates or salts, *J. Chem. Tech. & Biotech.* 86 (2011) 714-718, [doi:10.1002/jctb.2577](https://doi.org/10.1002/jctb.2577)

А.Ю. Харченко, Е.Г. Москаева. Влияние ионных и неионных добавок на кислотную силу нейтрального красного в водных растворах поли (4-стиролсульфоната натрия).

Полиионы поли (4-стиролсульфоната натрия) в водном растворе можно считать коллоидной псевдофазой. Аналогично мицеллам, некоторые соединения могут связываться также с заряженными полиэлектролитными клубками. В данной работе окрашенные кислотно-основные индикаторные красители были использованы для изучения проникновения ионных и неионных компонентов раствора в полиэлектролитные клубки. Такой анализ основывается на изменениях кислотной силы красителей. Целью данной работы было определение зависимостей кажущихся констант ионизации нейтрального красного, K_a^{app} , от ионной силы раствора, I , в разных смешанных системах, которые содержат поли (4-стиролсульфонат натрия) (NaPSS) и тетраэтиламмоний бромид, тетра-*n*-бутиламмоний иодид, или бутанол-1 с добавкой NaCl. Нейтральный красный фиксируется на полиэлектролитных клубках благодаря электростатическим и гидрофобным взаимодействиям. Отношение концентраций полиэлектролит : краситель, $P : D$, которое является важным параметром для спектрофотометрических измерений, равно 100. Обнаружено, что тетра-*n*-алкиламмониевые соли сильнее влияют на кислотную силу нейтрального красного по сравнению с NaCl. Например, в случае тетраэтиламмония бромида $pK_a^{\text{app}} = 7.90 \pm 0.07$ при $I = 0.02$ М, тогда как в присутствии NaCl при такой же ионной силе $pK_a^{\text{app}} = 8.45 \pm 0.04$. Это может быть объяснено специфической адсорбцией тетра-*n*-алкиламмониевых катионов на «поверхности» полиионов. Введение бутанола-1 значительно повышает кислотную силу нейтрального красного также, однако его влияние не является монотонным с изменением ионной силы. Обсуждены зависимости pK_a^{app} от $\log I$, исходя из закономерностей, которые хорошо известны для мицеллярных систем ПАВ. Все вышеупомянутые системы были изучены методом динамического рассеяния света с помощью прибора Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments. Было обнаружено, что при ионной силе 3×10^{-3} М и выше, размер (по числу частиц) полиионов в присутствии NaCl составляет около 7 нм. Введение добавок приводит к некоторому увеличению размеров: при добавках бутанола-1 размер частиц NaPSS составляет 10 нм.

Ключевые слова: полиэлектролит, поли (4-стиролсульфонат натрия), нейтральный красный, кажущаяся константа ионизации, бутанол-1, тетра-*n*-алкиламмониевый катион.

А.Ю. Харченко, О.Г. Москаева. Вплив іонних і неіонних добавок на кислотну силу нейтрального червоного в водних розчинах полі (4-стиренсульфонату натрію).

Полііони полі (4-стиренсульфонату натрію) в водному розчині можна вважати колоїдною псевдофазою. Аналогічно з мицелами, деякі сполуки можуть зв'язуватися також з зарядженими поліелектролітними клубками. В даній роботі забарвлені кислотно-основні індикаторні барвники були використані для вивчення проникнення іонних та неіонних компонентів розчину в поліелектролітні клубки. Такий аналіз ґрунтується на змінах кислотної сили барвників. Метою роботи було визначення залежностей уявних констант іонізації нейтрального червоного, K_a^{app} , від іонної сили розчину, I , в різних змішаних системах, що містять полі (4-стиренсульфонату натрію) (NaPSS) і тетраетиламоній бромід, тетра-*n*-бутиламоній іодид, або бутанол-1 з добавкою NaCl. Нейтральний червоний є зафіксованим на поліелектролітних клубках завдяки електростатичним та гідрофобним взаємодіям. Відношення концентрацій поліелектроліт : барвник, $P : D$, що є важливим параметром для спектрофотометричних вимірювань, дорівнює 100. Виявлено, що тетра-*n*-алкіламонієві солі сильніше впливають на кислотну силу нейтрального червоного порівняно з NaCl. Наприклад, у випадку тетраетиламонію броміду $pK_a^{\text{app}} = 7.90 \pm 0.07$ при $I = 0.02$ М, тоді як в присутності NaCl при такій же іонній силі $pK_a^{\text{app}} = 8.45 \pm 0.04$. Це може бути пояснено специфічною адсорбцією тетра-*n*-алкіламонієвих катіонів на «поверхні» полііонів. Введення бутанолу-1 значно підвищує кислотну силу нейтрального червоного також, однак його вплив не є монотонним зі зміною іонної сили. Обговорено залежності pK_a^{app} від $\log I$, виходячи з закономірностей, які є добре відомими для мицелярних систем ПАВ. Всі вищезгадані системи були вивчені методом динамічного розсіювання світла за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments. Було виявлено, при іонній силі 3×10^{-3} М і більше, розмір (за числом частинок) полііонів в присутності NaCl становить близько 7 нм. Введення добавок приводить до деякого збільшення розміру: при добавках бутанолу-1 розмір частинок NaPSS складає 10 нм.

Ключові слова: поліелектроліт, полі (4-стиренсульфонат натрію), нейтральний червоний, уявна константа іонізації, бутанол-1, тетра-*n*-алкіламонієвий катион.

УДК 544.362+544.723

**СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ ГИДРАТАЦИИ СИЛАНОЛЬНЫХ ГРУПП
КРЕМНЕЗЕМОВ В ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ****Н.О. Онижук, В.В. Иванов, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин**

Представлены результаты тестовых *ab initio* расчетов гидратации и параметров кислотности модельной кремнеземной системы. В расчетах была использована теория функционала плотности B3LYP/6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p). Эффекты среды моделировались с помощью метода COSMO. Показано, что даже в самом простом случае, при наличии лишь изолированных гидроксильных групп, возникает разнообразный набор возможных комплексов с молекулами воды. Систематическое добавление молекул воды к силанольной системе повышает степень свободы, что приводит к соответствующей дисперсии pK_a поверхности кремнезема. Оценивая величины pK_a которые были получены с помощью разных приближений был сделан вывод о том, что структура с изолированными OH группами является вполне репрезентативной. Таким образом, такая структура может быть использована для описания протолитических свойств поверхности кремнезема.

Ключевые слова: гидратация, кремнеземы, теория функционала плотности.

Исследование протолитических равновесий и кислотных свойств поверхности кремнезема остается сложной задачей, как на экспериментальном, так и на теоретическом уровне. Разнообразные структурные особенности поверхности кремнеземов и способов ее взаимодействия с водной фазой приводят к размытости свойств и, в особенности, параметров кислотности. Известные теоретические и экспериментальные оценки [1–4] свидетельствуют о принципиальной сложности задачи. Возможные характерные модельные структуры, которые представляют поверхность кремнеземов показаны на Рис. 1



Рисунок 1. Различные кислотные центры на поверхности кремнезема.

Взаимодействия водной фазы с соответствующими кислотными центрами определяют всё многообразие протолитических свойств поверхности кремнеземов. Целью настоящей работы является моделирование взаимодействия –ОН групп кремнезема с молекулами воды методами квантовой химии. При этом мы рассматриваем самую простую (первую) из структур, изображенных на Рис. 1, в которой наличествуют лишь изолированные гидроксильные группы. Таким образом существенно упрощается расчетная задача, что дает возможность построить модель гидратации отдельных силанольных групп без поправки на взаимодействие силанольных групп между собой. Конкретный вид выбранной модельной структуры ($\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$) представлен на Рис. 2.

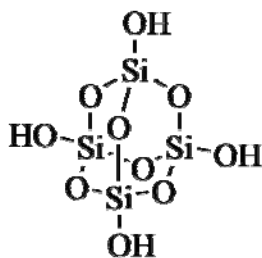
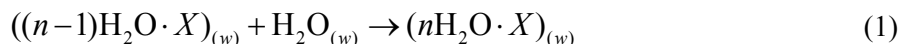


Рисунок 2. Структура исследуемой модельной системы $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$

Расчет методами теории функционала плотности проводился с помощью программы GAMESS [5] Функционалы B3LYP и M06-2X в базисах 6-31++G(d,p) и 6-311++G(d,p), по нашим данным [6], позволяют дать адекватное описание исследуемых систем и свойств. Учет эффектов гидратации, в рамках континуальной модели (*conductor like screening model, COSMO*), в наших расчетах, дополняется явным включением одной, двух и трех молекул воды.

Энергии последовательного присоединения молекул воды ($n = 1, 2, 3$) к силанольному комплексу (ΔG_{step}^0) описываются исходя из уравнения:



Необходимо учитывать, что при добавлении каждой последующей молекулы воды к системе, возможно образование нескольких комплексов. При этом, с ростом количества молекул воды в комплексе увеличивается число степеней свободы системы и соответственно возможных вариантов структуры комплекса. Мы рассмотрели две возможные структуры комплекса с двумя молекулами воды, схематически представленные на Рис. 3.

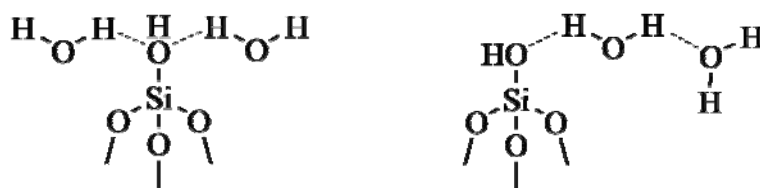
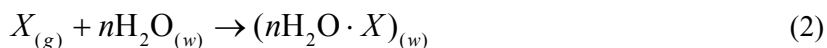


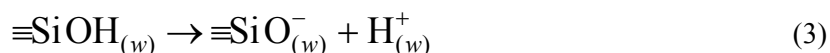
Рисунок 3. Структура двух модельных комплексов изолированных силанольных групп с двумя молекулами воды.

На рисунке слева – одновременное взаимодействие силанольной группы с двумя молекулами воды (далее по тексту обозначено как $\text{H}_2\text{O}-\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$), справа – последовательное присоединение двух молекул воды к силанольной группе ($\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$).

Моделирование сольватационных комплексов позволяет также рассчитать суммарную энергию гидратации модельной кислоты, ΔG_{hydr}^0 , для реакции:



Зная энергию сольватации силанольной группы, а также экспериментальное значение энергии сольватации протона -265.9 ккал/моль [7], можно рассчитать энергию Гиббса ΔG_{aq} реакции диссоциации:



Отсюда, используя известную формулу для расчета $\text{p}K_a$:

$$\text{p}K_a = \frac{\Delta G_{\text{aq}}}{RT \ln 10} \quad (4)$$

можно оценить и константы диссоциации для изолированной силанольной группы в воде при 298 К. Более подробно процедура расчета $\text{p}K_a$ описана, к примеру, в работах [8,9]. См. также работу [10], где предложен новый подход к описанию больших макромолекул.

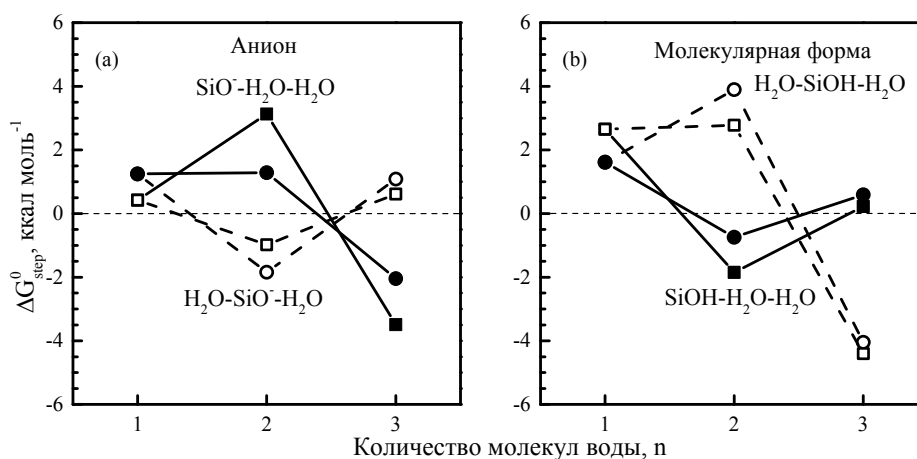
Расчетные данные представлены в Табл. 1. Для каждого метода/базиса указаны ступенчатые энергии Гиббса с учетом двух вариантов комплекса с двумя молекулами воды. В столбцах 2 и 3 в верхних ячейках указаны значения для случая $\text{H}_2\text{O}-\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$, а в нижних – для комплекса $\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$.

В связи с невысокой абсолютной величиной ступенчатых энергий, разброс значений достаточно велик (см. Рис. 4). Однако некоторые качественные выводы сделать можно. Так, при добавлении лишь одной молекулы воды к молекулярной форме, энергия Гиббса *положительна*, что позволяет сделать предположение о том, что **а)** основной вклад в гидратацию силанольных групп может вносить неспецифическая сольватация, и/или **б)** одной молекулы воды недостаточно для моделирования специфических взаимодействий недиссоциированных силанольных групп.

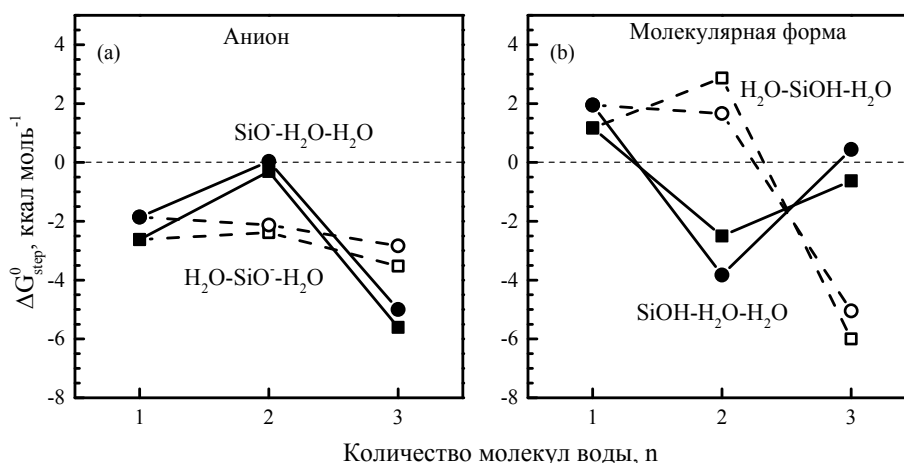
Таблица 1. Значения энергии Гиббса ΔG_{step}^0 (ккал·моль⁻¹) для ступенчатых реакций (1).Жирным шрифтом выделены положительные значения ΔG_{step}^0 .

		Анион, n			Молекулярная форма, n		
		1	2	3	1	2	3
B3LYP	6-31++G(d,p)	0.42	-0.98	0.61	2.65	2.78	-4.40
			3.13	-3.49		-1.85	0.23
	6-311++G(d,p)	1.25	-1.84	1.09	1.61	3.89	-4.05
			1.29	-2.04		-0.74	0.59
M06-2X	6-31++G(d,p)	-2.62	-2.39	-3.52	1.17	2.87	-5.99
			-0.31	-5.60		-2.50	-0.63
	6-311++G(d,p)	-1.86	-2.13	-2.84	1.95	1.66	-5.05
			0.03	-5.00		-3.83	0.44

B3LYP



M06-2X

**Рисунок 4.** Оценки энергии гидратации в методах B3LYP (сверху) M06-2X (снизу). Для каждой оценки показан расчет в двух базисах: ■ – 6-31++G(d,p), ● – 6-311++G(d,p).

Влияние структуры комплекса на ступенчатую энергию гидратации предоставляет дополнительную информацию о системе протолитических равновесий. Так, в случае аниона модельной структуры, энергетически выгодным является комплекс $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, в то время как для молекулярной формы – комплекс $\text{SiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Отдельную проблему составляет расчет структуры комплекса аниона с тремя молекулами воды. В рамках метода M06-2X, оптимальной структурой является циклический комплекс (Рис. 5), с двумя соседними силанольными группами в цикле. Таким образом, при наличии достаточного количества молекул воды, даже изолированные силанольные группы могут косвенно влиять друг на друга.

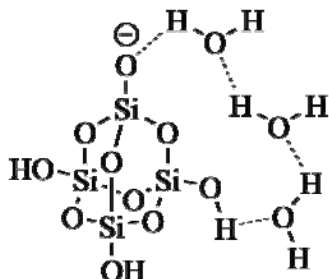


Рисунок 5. Структура комплекса аниона кислоты с тремя молекулами воды (метод M06-2X).

С использованием суммарных энергий гидратации ΔG_{hydr}^0 , были рассчитали соответствующие величины pK_a . Полученные значения указаны в Табл. 2. Числа сверху, в столбце с $n = 2$, – значения для $\text{H}_2\text{O}-\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$, снизу – для $\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Разброс pK_a , при различном составе сольватационного комплекса, составил приблизительно 7 логарифмических единиц.

Таблица 2. Значения pK_a изолированных силанольных групп Si4 в системах с различным числом молекул воды.

Метод	Базис	pK_a			
		Комплекс, n			
		0	1	2	3
B3LYP	6-31++G(d,p)	8.46	6.83	4.08	7.75
				10.5	
	6-311++G(d,p)	7.94	7.67	3.46	7.22
				9.16	
M06-2X	6-31++G(d,p)	9.31	6.53	2.68	4.49
				8.14	
	6-311++G(d,p)	8.50	5.71	2.93	4.55
				8.54	

Результаты расчета, полученные разными методами, хоть существенно и различаются по абсолютной величине, но вполне согласуются друг с другом на качественном уровне (Рис. 6).

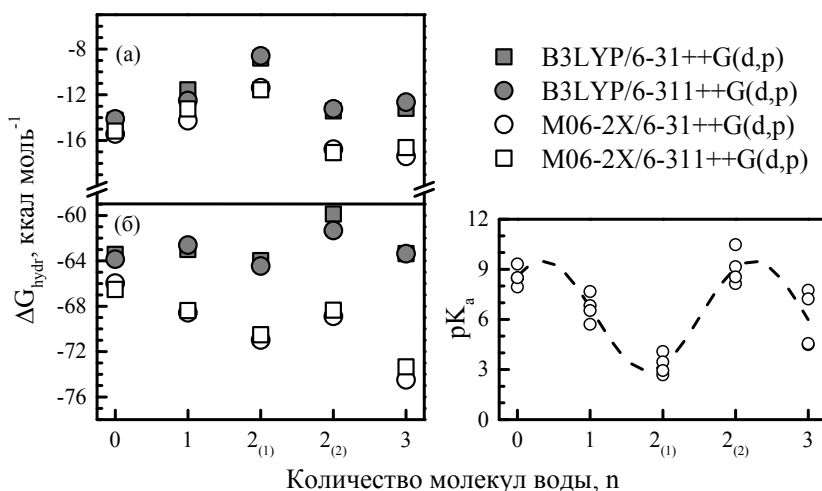


Рисунок 6. Энергии гидратации и соответствующие значения pK_a , в зависимости от количества молекул воды в комплексе: (а) – нейтральная форма, (б) – анионная форма. 2₍₁₎ и 2₍₂₎ соответствуют комплексам $\text{H}_2\text{O}-\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$.

Заключение

Проведенные нами расчеты энергии гидратации и pK_a показали существенную зависимость искомых расчетных величин от структуры модельных систем и наличия (числа) явно учтенных молекул воды. Многообразие возможных структур водородосвязанных комплексов с явным учетом нескольких молекул воды – еще один фактор осложняющий описание протолитических равновесий на поверхности кремнезема. Оценивая соотношение величин pK_a , полученных в рамках различных приближений, можно предположить, что структура с изолированными гидроксильными группами вполне репрезентативна, *т.е.* может представлять протолитические свойства поверхности кремнезема. При этом различные варианты связывания силанольных групп с молекулами воды порождают широкий спектр pK_a .

Литература

1. L. H. Allen, Matijevic E., Meites L. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – 33. – 1293–1299.
2. A. M. Darlington and J. M. Gibbs-Davis // J. Phys. Chem. C. – 2015. – 119, № 29. – P. 16560–16567.
3. X. Liu, J. Cheng, X. Lua and R. Wanga // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – 16. – P. 26909–26916.
4. Leung K., Nielsen I., Criscenti L. // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – 131, № 51. – P. 18358–18365.
5. M. S. Gordon, M. W. Schmidt. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, in C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria. Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – pp. 1167–1189.
6. Онижук Н., Иванов В. В., Пантелеймонов А. В., Холин Ю. В. // Вестник Харьк. нац. университета. – 2016. – 26 №49. – С. 65–72.
7. Kelly C. P., Cramer C. J., Truhlar D. G. // J. Phys. Chem. A. – 2006. – 110, №7. – P. 2493–2499.
8. Shields G. C., Seybold P. G. Computational Approaches for the Prediction of pKa Values. QSAR in Environmental and Health Sciences. – New York: CRC Press., 2014 – 142 p.
9. Alongi K. S., Shields G. C. // Annual Reports in Comp. Chem. – 2010. – 6. – P. 113–137.
10. Bochevarov A. D., Watson M. A., Greenwood J. R., Philipp D. M. // J. Chem. Theory Comput. – 2016. – 12, №12. – P. 6001–6019.

References

1. L. H. Allen, Matijevic E., Meites L. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – 33. – 1293–1299.
2. A. M. Darlington and J. M. Gibbs-Davis // J. Phys. Chem. C. – 2015. – 119, № 29. – P. 16560–16567.
3. X. Liu, J. Cheng, X. Lua and R. Wanga // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – 16. – P. 26909–26916.
4. Leung K., Nielsen I., Criscenti L. // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – 131, № 51. – P. 18358–18365.
5. M.S.Gordon, M.W.Schmidt. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, in C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria. Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – pp. 1167–1189.
6. Onizhuk M., Ivanov V.V., Panteleimonov A. V., Kholin Yu. V. // Visn. Hark. nac. univ. – 2016. – 26 №49. – P. 65–72. [in Russian]
7. Kelly C. P., Cramer C. J., Truhlar D. G. // J. Phys. Chem. A. – 2006. – 110, №7. – P. 2493–2499.
8. Shields G. C., Seybold P. G. Computational Approaches for the Prediction of pKa Values. QSAR in Environmental and Health Sciences. – New York: CRC Press., 2014 – 142 p.
9. Alongi K. S., Shields G. C. // Annual Reports in Comp. Chem. – 2010. – 6. – P. 113–137.
10. Bochevarov A. D., Watson M. A., Greenwood J. R., Philipp D. M. // J. Chem. Theory Comput. – 2016. – 12, №12. – P. 6001–6019.

Поступила до редакції 5 квітня 2017 р.

М.О. Онижук, В.В. Иванов, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин. Вільні енергії гідратації силанольних груп кремнеземів в теорії функціоналу густини.

Представлено результати *ab initio* розрахунків гідратації та параметрів кислотності модельної кремнеземної системи. У розрахунках було використано теорію функціоналу густини B3LYP/6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p). Ефекти середовища було модельовано за допомогою методу COSMO. Показано, що навіть у самому простому випадку, при наявності лише ізольованих гідроксильних груп, виникає різноманітний набір можливих комплексів із молекулами води. Систематичне додавання молекул води до силанольної системи підвищує ступінь свободи, що призводить до відповідної дисперсії pK_a поверхні кремнезему. Оцінюючи величини pK_a які було отримано за допомогою різних апроксимацій було зроблено висновок що структура з ізольованими OH групами є доволі репрезентативною. Отже така структура може бути використана для опису протолітичних властивостей поверхні кремнезему.

Ключові слова: гідратація, кремнезем, теорія функціоналу густини.

M.O. Onizhuk, V.V. Ivanov, A.V. Panteleimonov., Yu.V. Kholin. Hydration free energies of the silica silanol groups in the density functional theory.

The results of *ab initio* hydration and acidity parameters calculations of the model silica system are presented. The density functional theory B3LYP/6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) and COSMO model of solvation effects have been used. It was demonstrated that even for the simplest model, with the presence of only isolated silanol groups, various water complexes arose. Systematical addition of water molecules to silanole system leads to increase of degree of freedom. Consequently It leads to the dispersion in the silica surface pK_a values. By evaluation of pK_a values which is obtained by using different approximations it was concluded that the structure with isolated OH groups is quite representative. Hence such a structure can be used for description of protolytic properties of silica surface.

Keywords: hydration, silica, density functional theory.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 28 (51), 2017

УДК 544.182.5

L₁-РЕГУЛЯРИЗИРОВАННЫЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ. ТЕСТОВАЯ СИСТЕМА F₂**В.В. Иванов**

В работе тестируется предложенный ранее метод L₁-регуляризации решений уравнений теории связанных кластеров. На примере двухатомной молекулы F₂ анализируется структура волновой функции и кривая потенциальной энергии. Показано, что даже при больших величинах регуляризующего параметра, когда размер амплитудного набора значительно сокращается, расчетный метод приводит к качественно корректному описанию процесса диссоциации. Среди различных полученных величин, с помощью нескольких точек на потенциальной кривой, были рассчитаны ошибки непараллельности L₁-приближенных кривых. Было продемонстрировано подобие приближенных кривых точной потенциальной кривой метода CCSD.

Ключевые слова: теория связанных кластеров, L₁-регуляризация.

В квантовой химии не прекращается поиск эффективных подходов минимизирующих разложение волновой функции по конфигурационному составу. За последние десятилетия было предложено и исследовано несколько методов, позволяющих создать компактный орбитальный набор, гарантирующий сокращение вычислительных затрат, при включении значительной части электронной корреляции. Такие разработки особенно важны для теории связанных кластеров (*Coupled Cluster*, CC [1,2]), которая гарантирует высокую точность расчета, однако сопряжена со значительными вычислительными затратами. Среди методов использующихся в рамках теории CC прежде всего следует упомянуть подходы основанные на идее локальности корреляционных эффектов [3,4] (один из таких методов был предложен нами [5,6]) и методы связанные с трансформацией и компактизацией слишком широкого набора вакантных орбиталей [7,8]. Последнее инспирировано характерной «раздутостью» современных базисов АО. Отметим также работы, в которых применялись натуральные орбитали [9,10].

Определенную альтернативу вышеперечисленным подходам, по нашему мнению, может составить метод регуляризации. В основе общего метода регуляризации лежит трансформация исходной задачи с целью улучшения численной стабильности решений. Регуляризация хорошо известна в статистической науке. Так, метод Тихонова [11,12] – добавка евклидовой нормы искомой величины (L₂-регуляризация) к минимизируемой функции – используется для решения плохо обусловленных задач метода наименьших квадратов (*Least Squares*, LS). Таким образом, в задаче нахождения коэффициентов регрессии, β , регуляризующая добавка имеет вид:

$$\|\beta\|_2 = \sum_i \beta_i^2 = \beta^+ \beta. \quad (1)$$

В последние годы приобретает популярность метод L₁-регуляризации LS. В этом методе (*Least Absolute Selection and Shrinkage operator*, LASSO) в функционал включена норма регрессионных коэффициентов по модулю [13,14,15]:

$$\|\beta\|_1 = \sum_i |\beta_i| = \beta^+ \text{sign}(\beta) \quad (2)$$

что приводит к сокращению предикторного набора.

Регуляризация применяется и в квантовой химии. Так, в [16,17] использовалось сингулярное разложение для сжатия набора амплитуд теории CC. Явное включение L₂-регуляризующего параметра по Тихонову, в работе [18], используется для удаления сингулярностей в решениях линеаризованной теории CC. См. также работы [19,20].

L₁-регуляризация уравнений CC (L₁-CC) впервые была предложена нами [21]. Формальное выражение для L₁-регуляризованной общей квантовомеханической модели, с волновой функцией Ψ , и гамильтонианом H , может быть получено из соотношения Релея:

$$W^{(\lambda)} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle + \lambda |\Psi|_1 \quad (3)$$

Очевидно, что параметр $\lambda \geq 0$, характеризует силу фактора $|\Psi|_1$. Интерпретация модуля, $|\Psi|_1$, как и общие, результирующие уравнения теории, зависят от структуры волновой функции, Ψ . Алгоритм описывающий полуэмпирический вариант метода **L₁-CC** с учетом двукратных возбуждений (**L₁-CCD**) описан нами в [21].

В настоящей работе описаны первые результаты **L₁**-регуляризованных *ab initio* расчетов методом **CC** с учетом однократных и двукратных возбуждений (**L₁-CCSD**). Реализация неэмпирического метода **L₁-CCSD** технически не отличается от представленного в [21]. При этом регуляризирующая добавка использовалась как при расчете амплитудной матрицы двукратно-возбужденных конфигураций (t_2) так и при вычислении матрицы для однократно-возбужденных конфигураций (t_1). Блок молекулярных интегралов в базисе АО был взят из программы GAMESS [22].

В качестве примера в данной работе проанализированы результаты расчета диссоциации двухатомной молекулы F_2 . Эта система является классическим примером мультиреференсной задачи (см. например работу [23] и соответствующие ссылки в ней). Тестовые расчеты проводились в достаточно простом и легком для интерпретации базисе 6-31G. Энергии и волновые функции (кластерные амплитуды) были вычислены для пяти значений межъядерного расстояния. Среди них близкое к равновесному расстоянию $R_e = 1.736 \text{ \AA}$ и четыре конфигурации с «растянутыми» связями: $R = 1.5R_e$, $R = 2R_e$, $R = 2.5R_e$ и $R = 3R_e$. Параметр λ сканировался в интервале $\lambda = 0 \div 0.1$. Таким образом, расчет **L₁-CCSD**, при условии $\lambda = 0$, соответствовал стандартному методу **CCSD**, тогда как большая величина λ приводит к наипростейшей структуре волновой функции **CCSD**.

Для молекулы F_2 , последовательность МО, при равновесном межъядерном расстоянии, $R = R_e$ имеет вид:

$$(core)2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 3\sigma_g^2 | 3\sigma_u 3\pi_x 3\pi_y 4\sigma_u 4\sigma_g 4\pi_x 4\pi_y 5\sigma_g 5\sigma_u \quad (4)$$

В расчете методом **CCSD**, из более чем 23000 возможных двукратно-возбужденных конфигураций, амплитуды 2177 конфигураций (t_2) оказываются, по абсолютной величине, больше чем 10^{-8} . При этом доминирующий вклад в точную волновую функцию вносит одна конфигурация, которая соответствует промотированию пары электронов с верхней занятой орбитали на вакантную орбиталь: $3\sigma_g^2 \rightarrow 3\sigma_u$. Именно эта конфигурация ($| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \rangle$), соответствующая амплитуда $-t_2 \left(\begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right) = -0.3738$ гарантирует учет нестационарных корреляций^{*)}.

При сканировании параметра λ мы фиксируем внимание на тех коэффициентах, при двукратно-возбужденных конфигурациях, которые по абсолютной величине больше 0.01. Профиль изменения этих амплитуд как функция λ показан на Рис. 1. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что некоторые, значимые при $\lambda = 0$, конфигурации довольно быстро, при увеличении λ , теряют вес. Среди них, например, конфигурация:

$$\left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\bar{\sigma}_u \\ 2\pi_x 2\bar{\pi}_x \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\bar{\sigma}_u \\ 2\pi_y 2\bar{\pi}_y \end{smallmatrix} \right\rangle \quad (5)$$

При больших значениях $\lambda \sim 0.08$ волновая функция приобретает простой вид:

$$\begin{aligned} |\Psi_{L_1-CCSD}^{\lambda=0.08}(R_e)\rangle = & |0\rangle - 0.342 \left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle - 0.005 \left(\left| \begin{smallmatrix} 4\sigma_u 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u 4\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 3\pi_y 3\bar{\pi}_y \\ 2\pi_x 2\bar{\pi}_x \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 3\pi_x 3\bar{\pi}_x \\ 2\pi_y 2\bar{\pi}_y \end{smallmatrix} \right\rangle \right) \\ & - 0.002 \left(\left| \begin{smallmatrix} 4\pi_y 4\bar{\pi}_y \\ 2\pi_x 2\bar{\pi}_x \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 4\pi_x 4\bar{\pi}_x \\ 2\pi_y 2\bar{\pi}_y \end{smallmatrix} \right\rangle \right) + \text{н.с.} \end{aligned} \quad (6)$$

В этом выражении символом $|0\rangle$ обозначен хартри-фоковский детерминант. Совокупность нелинейных компонент, которые порождаются указанными в (6) конфигурациями обозначены как **н.с.** Таким образом, при $\lambda = 0.08$, из более чем двух тысяч электронно-возбужденных конфигураций ненулевыми остаются лишь семь.

При растяжении химической связи ($\lambda = 0$) вклад доминирующей конфигурации значительно возрастает $t_2 \left(\begin{smallmatrix} 3\sigma_u 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right) = -0.917$.

^{*)} В настоящей работе мы анализируем лишь двукратно возбужденные конфигурации расчет которых составляет основную вычислительную проблему теории CCSD.

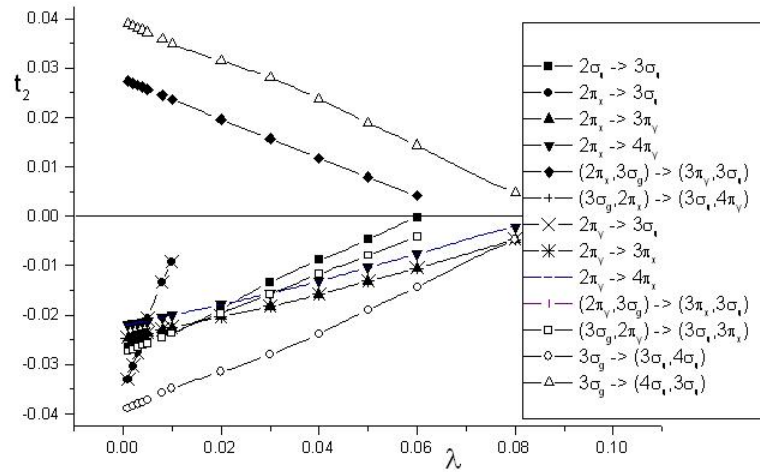


Рисунок 1. Изменение кластерных амплитуд ($R = R_e$) метода L_1 -CCSD при сканировании параметра λ (в график не включена доминирующая конфигурация, $3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u$).

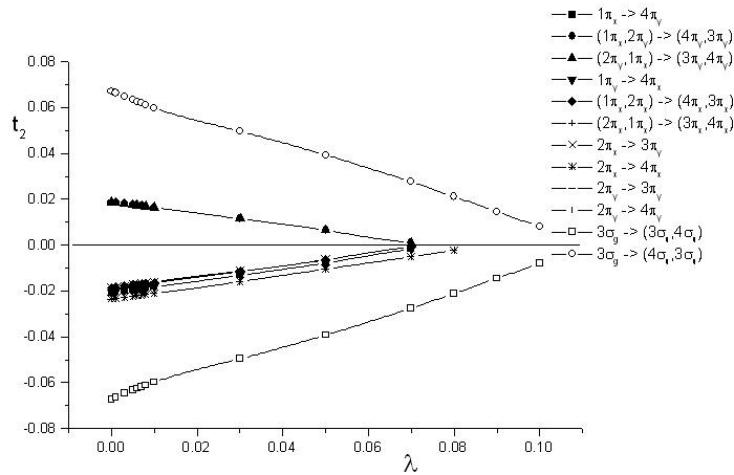


Рисунок 2. Изменение кластерных амплитуд ($R = 2R_e$) метода L_1 -CCSD при сканировании параметра λ (в график не включена доминирующая конфигурация, $3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u$).

Рис. 2. описывает характеристики значимостей конфигураций при удлинённой межъядерной конфигурации $R = 2R_e$. Качественная картина остается той же. Конфигурации, описывающие динамические корреляции довольно быстро аннулируются по мере увеличения параметра λ . При $\lambda = 0.08$ волновая функция имеет простой вид:

$$\begin{aligned} |\Psi_{L_1-CCSD}^{\lambda=0.08}(2R_e)\rangle = & |0\rangle - 0.917 \left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u & 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g & 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle - 0.002 \left(\left| \begin{smallmatrix} 4\sigma_u & 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g & 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u & 4\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g & 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle \right) \\ & - 0.002 \left(\left| \begin{smallmatrix} 4\pi_x & 4\bar{\pi}_x \\ 2\pi_y & 2\bar{\pi}_y \end{smallmatrix} \right\rangle + \left| \begin{smallmatrix} 4\pi_y & 4\bar{\pi}_y \\ 2\pi_x & 2\bar{\pi}_x \end{smallmatrix} \right\rangle \right) + n.c. \end{aligned} \quad (7)$$

Полученные оценки волновой функции вполне согласуются с химической интуицией. Так, доминирующая конфигурация $\left| \begin{smallmatrix} 3\sigma_u & 3\bar{\sigma}_u \\ 3\sigma_g & 3\bar{\sigma}_g \end{smallmatrix} \right\rangle$ сохраняет свою значимость во всем интервале λ , при всех значениях межъядерного расстояния.

Рассмотрим теперь характеристики потенциальных кривых (*Potential Energy Curve, PEC*) полученных при различных значениях параметра λ . Фрагменты **PEC** для нескольких межъядерных расстояний представлены на Рис. 3.

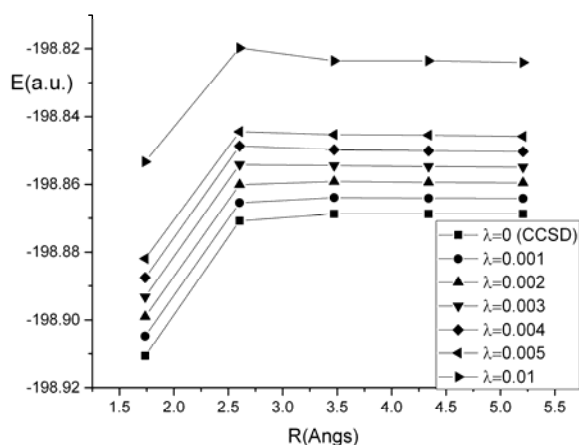


Рисунок 3. Пять точек потенциальной кривой диссоциации молекулы F_2 в методе L_1 -CCSD/6-31G.

Внешний вид графиков говорит об адекватном описании **ПЕС** при малых величинах параметра λ . Однако, при $\lambda = 0.01$, уже очевидно отличие приближенной кривой от точной, полученной при $\lambda = 0$ (**CCSD**). Численная характеристика подобия приближенной кривой и точной может быть дана с помощью параметра «ошибка непараллельности» (*nonparallelity error*, **NPE**) [23]. Эта величина обычно определяется как разность по модулю между максимальным и минимальным отклонением приближенных ($E_i^{\lambda \neq 0}$) и точных ($E_i^{\lambda=0} = E_i^{\text{CCSD}}$) значений энергии для заданного набора точек **ПЕС**.

$$NPE = |\max_i (E_i^{\lambda \neq 0} - E_i^{\lambda=0}) - \min_i (E_i^{\lambda \neq 0} - E_i^{\lambda=0})|, \quad i = 1, 5 \quad (8)$$

Результаты расчетов представлены в Табл. 1. Можно видеть, что при достаточно малых величинах параметра λ достигается значительное сокращение (до 50 %) количества ненулевых амплитуд. При этом **ПЕС** практически совпадает с точной. Лишь при достаточно больших величинах $\lambda > 0.005$ на порядок ухудшается параметр **NPE**.

Таблица 1. Параметр регуляризации (λ), усредненный процент ненулевых амплитуд двукратно возбужденных конфигураций $N(t_2)$ и ошибка непараллельности (**NPE**) для фрагмента кривой диссоциации молекулы F_2 .

λ	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.01	0.05	0.08	0.1
$N(t_2)$, %	68.3	62.2	54.7	54.3	49.2	36.5	5.2	0.3	0.1
NPE , 10^{-3} a.u.	1.2	2.4	3.6	4.7	5.8	12.6	27.3	17.7	12.0

Разумеется, более точными являются расчеты при малых значениях λ , но и предварительный расчет системы при больших значениях λ дает «дешевую» в вычислительном отношении реалистичную оценку волновой функции и энергии. Кроме того, очевидно, что такой предварительный расчет дает хорошее начальное приближение амплитудных матриц для последующего, более точного расчета.

В целом, представленные данные демонстрируют возможности нового метода, который позволяет эффективно ранжировать электронно-возбужденные конфигурации. В реальных вычислениях, сканируя параметр λ от больших значений к нулю, можно получить прогрессивную систему приближений к точным значениям параметров исследуемой системы.

Литература / References

1. Cizek J., Paldus J. // Int. J. Quant. Chem. – 1971. – V. 5. – P. 359-379.
2. Bartlett R. J. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1981. – V. 32. – P. 359-401.
3. Saebo S., Pulay P. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1993. – V. 44. – P. 213-236.
4. Correlation and Localization / P. Surjan (ed.), New York, Springer. – 1999. – 232 p.

5. Ivanov V. V., Zakharov A. B. and Adamowicz L. // Mol. Phys. – 2013. – V. 111. – P. 3779-3792.
6. Zakharov A. B., Ivanov V. V. Adamowicz L. // J. Phys. Chem. C – 2014. – V. 118. – P. 8111-8121.
7. Adamowicz L. // Mol. Phys. – 2010. – V. 108. – P. 3105-3112.
8. Neogrady P., Pitoňák M., Granatier J., and Urban M. Coupled Cluster Calculations: OVOS as an alternative avenue towards treating still larger molecules / Čarsky et al. (eds.), in. Recent Progress in Coupled Cluster Methods. Springer Science+Business Media B.V. – 2010. – P. 429-454.
9. Taube A. G., Bartlett R. J. // Coll. Czech. Chem. Comm. – 2005. – V. 70. – P. 837-850.
10. Taube A. G., Bartlett R. J. // J. Chem. Phys. – 2008. – V. 128. – P. 164101 (17 pages).
11. Tikhonov A. N., Arsenin V. Y. Solutions of ill-posed problems. New York, John Wiley & Sons, 1977. – 270 p.
12. Morozov V. A. Regulation Methods for ill-posed problems. New York, CRC Press. – 1993. – 273 p.
13. Tibshirani R. // J. Roy. Statist. Soc. – 1996. – B58, № 1. – P. 267-288.
14. Hastie T., Tibshirani R., Wainwright M., Statistical Learning with Sparsity. The LASSO and Generalizations. CRC Press. – 2015. – 335 p.
15. Chatterjee S., Hadi A. S. Regression Analysis by Example. J. Wiley & Sons. – 2006. – 375 p.
16. Kinoshita T., Hino O. and Bartlett R. J. // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 119. – P. 7756-7762.
17. Hino O., Kinoshita T., Bartlett R. J. // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 121. – P. 1206-1213.
18. Taube A. G., and Bartlett R. J. // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 130. – P. 144112 (14 pages).
19. Kowalski K. and Fan P.-D. // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 130. – P. 084112 (12 pages).
20. Kowalski K. and Valiev M. // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 131. – P. 234107 (12 pages).
21. Berdnyk M. I., Ivanov V. V. // Kharkov University Bulletin. Chemical Series. – 2016. – V. 26 (49). – P. 58-64.
22. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 1. – P. 1347-1363.
23. Ivanov V.V., Adamowicz L., Lyakh D. I.// Int. J. Quant. Chem. – 2006. – V. 106. – P. 2875-2880.

Поступила до редакції 7 квітня 2017 р.

В.В. Іванов. L_1 -регуляризовані розв'язки рівнянь теорії зв'язаних кластерів. Тестова система F_2 .

У роботі тестується запропонований раніше метод L_1 -регуляризації розв'язків рівнянь теорії зв'язаних кластерів. На прикладі двохатомної молекули F_2 аналізується будова хвильової функції і крива потенціальної енергії. Показано, що навіть при великих значеннях регуляризуючого параметру, коли розмір амплітудного набору значно скорочується, розрахунковий метод приводить до якісно коректного опису процесу дисоціації. Серед різних отриманих величин, за допомогою кількох точок на потенціальній кривій, були розраховані похибки непаралельності кривих що відповідають наближеним L_1 -розв'язкам. Була продемонстрована подібність наближених потенціальних кривих до точної кривої методу CCSD.

Ключові слова: теорія зв'язаних кластерів, L_1 -регуляризація.

V.V. Ivanov. L_1 -regularized solutions of coupled cluster theory equations. Test system F_2 .

A recently proposed L_1 -regularization of coupled cluster theory solutions has been tested. The wave function structure and potential energy curve of F_2 diatomic molecule was analyzed. It was shown that even for large values of regularization parameter, when the size of amplitude space significantly reduced, the computational method gives qualitatively correct description of dissociation process. Among the different obtained values the nonparallelity errors have been calculated for approximate L_1 -solutions by using several points at the potential energy curves. It was demonstrated that approximate potential curves rather similar to exact CCSD curve.

Keywords: Coupled Cluster theory, L_1 -regularization.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 28 (51), 2017

УДК 541.1+539.2

ЭЛЕКТРОННО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ ДЛЯ НАНОКЛАСТЕРОВ SiC И ДРУГИХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ**А.В. Лузанов***

Метод электронных индексов кривизны в топологическом приближении хюккелевского типа [J. Mol. Struct. (Theochem), 333, 279 (1995)] привлечен для анализа специфических структурных различий в политипах карбида кремния. Показано, что практически независимо от размера нанокластера политипу 3C-SiC свойственна существенно меньшая электронная кривизна, чем гексагональным политипам 2H-SiC и 4H-SiC. Сравнение с результатами для кривизны в более простых (плоских) нанографеновых структурах позволило с определенной уверенностью судить о существенно более "линейном" движении электронов в кубическом политипе по сравнению с другими политипами. Это факт привлекается для правдоподобного качественного объяснения сравнительно малой энергетической щели в 3C-SiC. В статье также констатируется (без строгого доказательства) эффект полной локализации атомных кривизн на границе плоской альтернантной сопряженной молекулы.

Ключевые слова: топологическая матрица, мера сложности, индексы кривизны, политипы SiC, гексагональность, нанографеновые молекулы.

Введение

Один из важнейших материалов, карбид кремния (SiC), находит в последнее время новые, почти фантастические области приложений, прежде всего, в современной нанoeлектронике в ее напряженных поисках материалов и устройств для будущих квантовых компьютеров. Подобно наноалмазам с азот-вакансионными (NV) центрами окраски, синтезированным нанокластерам карборунда (нано-SiC) с парамагнитными дефектами предсказывают важную роль в теории и практике кубитов (квантовых битов информации) [1,2]. Настоящее исследование в значительной мере является продолжением нашего изучения в [3-6] углеродсодержащих нанокластеров. Но и сам по себе нано-SiC – очень интересный и намного более сложный объект, чем наноалмаз. В отличие от алмаза, кристаллизующегося в основном в кубической сингонии, карборунд существует в огромном количестве – более 250 форм (см. стр. 92 в [7]), точнее политипов, с заметно отличающимися физическими свойствами [7,8]. Наиболее важные политипы SiC относятся к кристаллам с кубической (3C-SiC) и с гексагональной (2H-SiC и т.д.) элементарными ячейками. Данные политипы и будут предметом настоящей статьи. Напомним, что в используемой (по Рамсделлу) номенклатуре символ C означает кубическую решетку, а H – гексагональную.

Но прежде чем конкретизировать задачу, заметим, что нанокластеры политипов SiC – весьма трудоемкая задача даже для полуэмпирического изучения. Чтобы сколь-нибудь адекватно выбрать, скажем, нанокластер для политипа 6H-SiC, необходимо достаточно много (десятки, а лучше сотни раз) повторить в пространстве его элементарную ячейку с базисом, содержащую в рассматриваемом случае 12 атомов (по 6 атомов C и Si). Это означает необходимость работы с системами из сотен и тысяч атомов. Трудно представить неэмпирические методы высокого уровня, которые были бы реально доступны для подобных задач. Например, даже хартри-фоксовский расчет нанокластера $\text{Si}_{500}\text{C}_{500}$ с оптимизацией геометрии, скажем, в скромном базисе 6-31G(d), предполагает едва ли одолимое (для большинства доступных компьютеров) многократное использование 17000 орбиталей. Полуэмпирические всевалентные схемы для той же системы уже более досягаемы (см., например, [9]), но все же предполагают использование мощных компьютерных рабочих станций. При таких условиях мы вынуждены довольствоваться крайне упрощенными подходами, и топологический подход – один из возможных способов выявить какие-то закономерности хотя бы на грубом качественном уровне.

Таким образом, в качестве первого шага, не претендующего на квантовохимический уровень описания, в настоящей статье мы рассмотрим относительно несложную характеристику таких систем геометрико-топологическими методами. Более конкретно, мы применяем технику элек-

* НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

тронно-топологических индексов, введенных в [10] и легко получаемых для тысячаатомных структур с помощью минимальных вычислительных средств (даже ноутбуков). При этом оказывается, что среди индексов из [10] наиболее подходящим, описывающим как 3-мерные, так и 2-мерные системы, является электронный индекс кривизны. Чтобы лучше понять его свойства, мы также приводим ряд результатов, интересных самих по себе, для типичных сопряженных систем и молекул графенового типа. Ранее индексы кривизны в сложных структурах нами не изучались, и настоящей работой этот пробел устраняется.

Электронно-топологические индексы

Следуя [10] (см. также [11,12]), введем средние дифференциально-геометрические индексы электронной длины $\bar{l}$ и кривизны $\bar{K}$. Для больших задач удобно оперировать «удельными» значениями, отнесенными к числу атомов N задачи. Таким образом, вместо выражений (22) и (23) в [10]), мы вводим следующие определения средних значений длины

$$\bar{l} = \text{Tr}|\mathbf{P}|/N \quad (1)$$

и кривизны

$$\bar{K} = \text{Tr}|\mathbf{P} \wedge \dot{\mathbf{P}}|^{1/2}/N, \quad (2)$$

где использованы одноэлектронный оператор импульса $\mathbf{P}$ и его производная по времени $\dot{\mathbf{P}}$. Операторный след Tr в (1) и (2) понимается обычным матричным образом. Знак модуля в тех же выражениях также интерпретируется в матричном смысле. Термин «топология» здесь означает, что при построении необходимых матриц в качестве гамильтониана берется топологическая матрица, h_{top} , молекулы со знаком минус (прямой аналог топологической матрицы π -электронного метода Хюккеля). Таким образом, h_{top} с точностью до знака - это матрица смежности соответствующего молекулярного графа, а именно, все ненулевые элементы h_{top} равны -1 , притом только для химически связанных пар атомов. Тогда матрицы компонент импульса и их временные производные легко вычисляются по матрице координат (подробнее см. [13]). Кроме того, для нахождения операторного модуля и дробных степеней матриц можно использовать итерационные методы, обходящие решение задачи на собственные значения [14]. Отметим также, что называя индексы (1) и (2) средними величинами, мы подразумеваем и усреднение по всем многоэлектронным состояниям, которые строятся из подходящих детерминантов Слэтера, включающих и всевозможные (многократно) возбужденные состояния. Этим обстоятельством и объясняется наличие в (1) и (2) операции матричного следа (см. Приложение А в [13]). Очевидно, что получаемые таким образом индексы характеризуют систему безотносительно к какому-либо ее электронному состоянию. В каком-то смысле подобный топологический подход осуществляет специфическую реализацию классической идеи Бутлерова о некоем взаимном влиянии атомов в молекуле. Стоит еще напомнить, что $\bar{l}$ дает простейшую характеристику молекулярной сложности (для изолированных атомов $\bar{l} = 0$) [10,11]. Но в большей мере, чем $\bar{l}$, электронно-топологическую сложность молекулы отражает индекс $\bar{K}$ - прежде всего в отношении непрямолинейного характера электронных «путей» в молекуле. Для линейных молекул автоматически $\bar{K} = 0$.

Характеризация нано-SiC

Теперь конкретизируем нанокластеры карборунда, для которых в данной работе реализуется геометрико-топологический подход из [10]. В принципе, метод получения первичных нанокластеров столь же элементарен, как и тот, что применялся нами для наноалмазов. Подобная процедура является известной и привычной в молекулярно-динамическом моделировании свойств твердых тел и нанокластеров, в моделях радиационных повреждений (см., например, в [15,16]) и др. Выбираются стандартные базисные векторы примитивной ячейки с базисом (см., например, [17]) и задаются подходящие координаты атомов в ячейке. Задача упрощается тем, что для SiC вся необходимая информация содержится в не потерявшей своего значения книге по полиморфизму [18] (см., в частности, главу 5).

Мы ограничимся изучением самых простых, но и наиболее исследуемых политипов - 3C-SiC (решетка сфалерита), 2H-SiC (решетка вюрцита) и 4H-SiC. Для более сложных политипов, которые здесь не изучаются, стоит обратиться к [19] и современным кристаллографическим базам данных (они указаны в [17]). Для 4H-SiC и 6H-SiC уточненные параметры решетки содержатся в [20]. Располагая набором всех требуемых кристаллографических векторов, нетрудно проделать трансляционное размножение точек ячейки. В нашей работе это осуществлялось программно в рамках среды МАТЕМАТИКА 5.2 [21]. Заполнив таким образом достаточно большую часть пространства, мы получаем грубую начальную структуру нанокластеров (initial SiC), которые также нами изучались. Для дальнейшей работы из initial SiC вырезается приемлемый по размерам максимально симметричный кластер. Получаемые системы визуализировались средствами той же вычислительной среды. В иллюстративных целях мы приводим явные картинки только для относительно небольших структур, хотя ниже многие данные относятся к нанокластерам с тысячами атомов. В более последовательных алгоритмах генерации нанокластеров скорее следует применять ячейки Вигнера-Зейтца (многогранники Вороного) или же расширенные ячейки, но они и более трудны в программировании.

Приступим теперь к конкретным результатам. Выясним сначала, каковы различия между упомянутыми политипами в терминах определенных выше электронных индексов длины и кривизны. С этой целью рассматриваются сначала системы, названные выше initial SiC. На Рис. 1 приведены соответствующие графические зависимости значений удельных индексов $\bar{l}$ и $\bar{K}$ как функций длины кластера. Прилагательное "удельный" будет как правило далее опускаться. Условная величина длины – это число n в значении $2n+1$ трансляций вдоль каждого из трех направлений. Полное число трехмерных трансляций, которыми формируется initial SiC, равно $(2n+1)^3$, а число атомов в нем $N = \nu_{\text{cell}}(2n+1)^3$, где ν_{cell} - число атомов в примитивной ячейке. Например, в политипе 4H-SiC, где $\nu_{\text{cell}}=8$, значению $n=4$ на графике отвечало расчету с $N=5832$.

Рассматривая полученные графики, обнаруживаем, что электронная длина мало зависит от политипа, и как прежде в [22], она оказывается в целом не очень информативной характеристикой. Напротив, электронная кривизна четко разделяет политипы:

$$\bar{K}[3\text{C-SiC}] < \bar{K}[4\text{H-SiC}] < \bar{K}[2\text{H-SiC}] \quad (3)$$

Небезынтересно то, что тот же ряд образует так называемая степень гексагональности (в %): 0 в 3C-SiC, 50 в 4H-SiC и 100 в 2H-SiC (гексагональность определяется долей гексагональных позиций, заполненных в элементарной ячейке). Ряд физических свойств, например, энергетическая щель $\Delta\epsilon$ также выстраивается в последовательности (3) [18,23]; см. также статью [24], откуда для того же ряда, что и в (3), извлекаем следующие значения $\Delta\epsilon$ (в эВ): 2.39, 3.26, 3.33. Хотя в [24], предлагается некоторое объяснение, природа зависимости свойств политипов от их гексагональности остается невыясненной. Необходимы дальнейшие исследования более сложных политипов, чтобы можно было понять все эти особенности в терминах кривизны. Более определенный вывод мы сделаем в последнем разделе статьи.

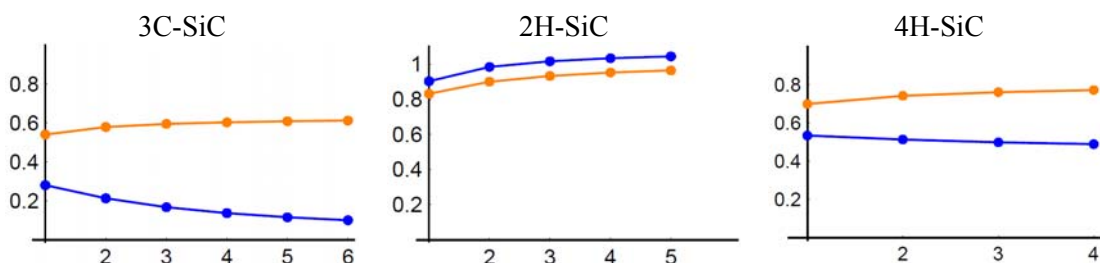
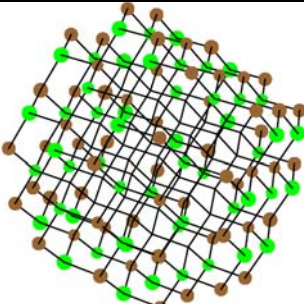
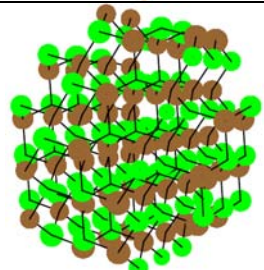
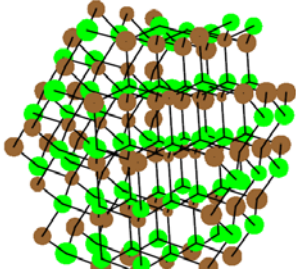


Рисунок 1. Зависимости от условной длины нанокластера n (см. текст) значений индексов электронной длины (более светлые кривые; даны on-line оранжевым цветом) и электронной кривизны (более темные кривые; даны on-line синим цветом) для нанокластеров политипов 3C-SiC, 2H-SiC и 4H-SiC.

Другой интересный момент – мера участия краевых (поверхностных) атомов в общую кривизну. С этой целью изучены сначала малые кластеры (Табл. 1). В таблице приведены значения

$\bar{K}$ вместе с диаграммой атомных индексов кривизны K_A для всех атомов A . Индексы K_A - это просто диагональные матричные элементы оператора кривизны $|\mathbf{P} \wedge \dot{\mathbf{P}}|^{1/2}$ в формальном базисе АО, в котором вычисляются все геометрико-топологические индексы. При этом $\bar{K} = \sum_A K_A / N$.

Таблица 1. Распределение $\{K_A\}$ полной кривизны по атомам в N -атомных кластерах, удельный индекс $\bar{K}$, локализационный индекс PR2 для всего кластера и удельный индекс кривизны ($\bar{K}_{\text{board}}$) на границе.

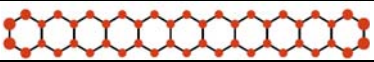
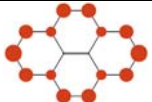
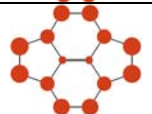
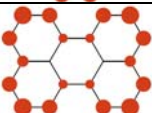
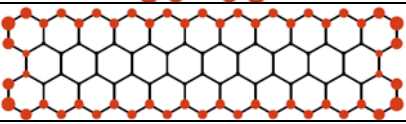
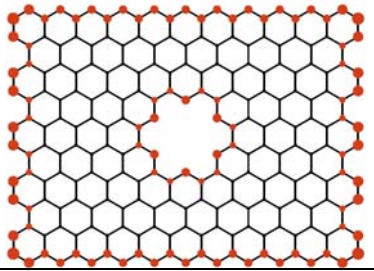
System (N)	$\{K_A\}$	$\bar{K}$	PR2	$\bar{K}_{\text{board}}$	$\bar{K}_{\text{board}} / \bar{K}$
3C-SiC (147)		0.236	94.	0.326	1.38
2H-SiC (143)		1.083	131.	0.953	0.88
4H-SiC (143)		0.572	114.	0.589	1.03

Дополнительную информацию для $\{K_A\}$ дает индекс PR2. Этот индекс представляет собой эффективное число атомов, которые вносят наиболее существенный вклад в кривизну (общее определение PR2 и другие детали см. в Приложении). И представленные картинки, и относительно малое (по сравнению с N) значение PR2 в 3C-SiC, указывают на эту систему как имеющую наиболее локализованное распределение кривизны. Интересно и то, что ряд (3) имеет место не для PR2, а для $1/\text{PR2}$. Аналогичные в качественном отношении результаты дает исследование кластеров с числом атомов, на порядок большим. В частности, для отношения $\bar{K}_{\text{board}} / \bar{K}$ в кластерах 3C-SiC ($N=1911$), 2H-SiC ($N=1903$), и 4H-SiC ($N=1911$) получены соответственно значения 2.98, 0.96, 1.19, которые также антибатны степени гексагональности. Из этих данных следует возрастающая роль поверхностных атомов политипа 3C-SiC в формировании общей кривизны.

Электронная кривизна в ароматических и нанографеновых структурах

Природу самого индекса кривизны можно частично прояснить, анализируя $\bar{K}$ в сопряженных молекулах и в нанографенах, тоже находящихся на гребне моды прикладного и теоретического материаловедения [25]. При этом мы обнаруживаем необычный эффект фактически полной локализации атомной кривизны на границе типичного (неальтернантного, вообще говоря) углеводорода с сопряженными связями. Если рассматривать простые полиароматические молекулы линейного типа (полиацены, полифенацены, полифенилы и т.д.), то эта особенность останется незаметной, так как в линейной полиароматике все атомы принадлежат границе углеродного остова. Но переходя к чуть более сложным системам, например, к пирену, перилену или, скажем, к перфорированной графеновой молекуле из [3] (последняя структура в Табл. 2), мы неожиданно обнаруживаем, что в ароматических альтернантных системах все атомы, кроме граничных, имеют нулевые значения атомных кривизн с машинной точностью! Простой пример пирацилена (третья система в Табл. 2) демонстрирует важность альтернантности для проявления подобного эффекта – наличие в пирацилене нечетных (5-членных) циклов приводит уже к ненулевым, хотя и малым, кривизнам на той центральной связи, аналог которой в родственном пирене (предыдущий пример в таблице) не имеет никакой локальной кривизны.

Таблица 2. Электронная кривизна $\bar{K}$, ее локализационный индекс PR2 и распределение $\{K_A\}$ кривизны по атомам в полиароматических и графеновых молекулах.

N	$\bar{K}$	PR2	$\{K_A\}$
46	1.878	31.1	
16	2.089	10.9	
14	2.470	11.	
20	2.054	12.5	
92	1.097	35.2	
224	0.746	56.5	

Можно также констатировать, что нарушение копланарности и эффекты дальнего действия (выход за пределы хюккелевской топологической модели) неизбежно ведут к появлению ненулевых внутренних кривизн. В то же время природу эффекта можно попытаться понять и в том смысле, что в топологическом приближении для альтернантных систем движение электронов происходит по связи равномерно (альтернантность!), а следовательно, линейно, и такие движения, естественно, не дают вклада в кривизну. На самой границе молекулы линейный характер электронных путей неким образом прерывается, как на границе всякой поверхности прерывается внутренний потенциал системы (вспомним происхождение локальных таммовских состоя-

ний поверхностного типа). Все это согласуется с появлением ненулевой кривизны лишь близи края.

Заключительные замечания

Подводя итоги, мы можем утверждать, что электроно-топологическая кривизна, введенная в [10] как мера сложности молекулы, достаточно просто, хотя и весьма модельно, отражает своего рода электронную геометрию нанокластеров различной природы. В данной статье рассматриваемая кривизна нашла конкретное применение для нанокластеров карборунда с его многообразием структурных политипов. Выяснилось, что кубическому политипу 3C-SiC отвечает наименьший удельный индекс кривизны, и эта выделенность кластеров 3C-SiC, как и корреляция со степенью гексагональности, практически не зависят от размера исследованных кластеров.

На дополнительную интерпретацию наводят результаты по атомной кривизне и их сравнение с альтернантными нанографеновыми молекулами, где мы обнаруживаем, что атомные кривизны «локализуются» исключительно по краям сопряженной системы. Из анализа нанографенов получен довольно естественный вывод о неком линейном (в геометрическом смысле) характере движения электронов в них, причем прямолинейность нарушается лишь вблизи границы, обрывающей внутреннее поле молекулы или нанокристалла. В пространственных наноструктурах политипов карборунда (тоже альтернантных систем) ситуация сложнее (раздел 3), но и там, основываясь на расчетах, мы можем говорить о существенно более линейном, а потому более свободном (в среднем) характере движения электронов в кубической форме 3C-SiC, чем в гексагональных формах. По этой причине кажется вполне натуральной и меньшая энергетическая щель как раз в 3C-SiC. В то же время применяемые индексы в основном учитывают только топологию систем и игнорируют различие между атомами Si и C. Поэтому точнее было бы утверждать, что уменьшение электронно-топологической кривизны дает только предпосылку (при прочих равных условиях) для ослабления жесткости (локализации) атомных электронов, так или иначе принадлежащих атомам.

Безусловно, именно наличие менее электроотрицательных, по сравнению с C, атомов Si – фундаментальное обстоятельство, влияющее на величину щели. Но и электронно-топологическая кривизна на свой манер облегчает движение квазичастиц – такой правдоподобный вывод можно сделать на основе анализа кривизны в нанокластерах карборунда с различной степенью гексагональности. В заключение добавим, что более широкое изучение политипов SiC поможет подтвердить, как мы надеемся, основной вывод работы о полезности исследуемого типа кривизны для непритязательного качественного анализа сложных многоатомных кластеров.

Благодарность

Данная работа выполнена в рамках совместного украино-белорусского проекта фонда фундаментальных исследований в Украине (грант Ф73/107-2016). В немалой степени она и дань памяти проф. И. В. Кривошею, по инициативе которого изучались дифференциально-геометрические модели химической динамики [26,27]. С тех пор прошло 35 лет, но и в дальнейшем в наших работах [10-13,22,28]) то и дело всплывала любимая парадигма Игоря Васильевича – кривизна.

Приложение

Для анализа данных, которые так или иначе могут быть сведены к неким вероятностным распределениям, давно используется так называемое отношение участия – participation ratio (PR). В физике твердого тела оно чаще всего применяется при изучении андерсоновской локализации электронов в неупорядоченных системах [29,30]. Индекс PR как мера локализации, а скорее, делокализации, впервые был предложен в [31] для интерпретации нормальных колебаний в кристаллах. Аналогичная величина (под названием «число коллективности») независимо была введена в нашей работе [32] по анализу амплитуд конфигурационного взаимодействия возбужденных состояний.

В общем случае заданная последовательность чисел $w = \{w_k\}_{1 \leq k \leq \dim}$ рассматривается как вероятностный набор неотрицательных весов, где $\dim$ - число компонент в наборе, и предполагается нормировка весов на 1. Тогда PR-индекс для w имеет вид:

$$PR = 1 / \sum_{k=1}^{\dim} w_k^2 \quad (4)$$

Формула (4) интерпретируется как число наиболее важных компонент, формирующих последовательность w . Из работы [33] известен также более жесткий PR-индекс, который будет обозначаться как PR2 и задаваться в виде

$$PR2 = [\sum_k (w_k)^2]^2 / \sum_k (w_k)^4 \quad (5)$$

Обычно PR2 обеспечивает более резкую оценку эффективного числа компонент. Этот индекс также использовался нами [34,35]. Индексы (4) и (5) имеет смысл сравнивать с полным числом компонент $\dim$. В настоящей работе индекс PR2 применен в анализе наборов атомных кривизн $\{K_A\}$. Последние перед использованием выражения (5) нужно лишь перенормировать на 1 простой заменой вида $K_A \rightarrow K_A / (N\bar{K})$.

Литература

1. D. J. Christle, A. L. Falk, P. Andrich, P. V. Klimov, J. Hassan, N. T. Son, E. Janzén, T. Ohshima, and D. D. Awschalom, *Nature Materials* 14, 160 (2015).
2. H. Seo, A. L. Falk, P. V. Klimov, K. C. Miao, G. Galli, and D. D. Awschalom, *Nature Communications* 7, 12935 (2016).
3. A. V. Luzanov, *J. Struct. Chem.* 55, 799 (2014).
4. A. V. Luzanov, *Funct. Mater.* 21, 437 (2014).
5. A. V. Luzanov, *Funct. Mater.* 22, 514 (2015).
6. A. V. Luzanov and O. A. Zhikol, *Funct. Mater.* 23, 63 (2016).
7. Z. C. Feng, *SiC Power Materials - Devices and Applications*, (Springer, Berlin, 2004).
8. S. Rohrer, *Structure and Bonding in Crystalline Materials* (Cambridge University Press, Cambridge, 2001).
9. Е. А. Беленков, Э. Н. Агалямова, *Вестник ЧелГУ. Физика.* № 24 (162), вып. 5, 13 (2009).
10. A. V. Luzanov and E. N. Babich, *Theochem.* 333, 279 (1995).
11. A. V. Luzanov and D. Nerukh, *Funct. Mater.* 12, 15 (2005).
12. A. V. Luzanov and D. Nerukh, *J. Math. Chem.* 41, 417 (2007).
13. A. V. Luzanov and E. N. Babich, *Struct. Chem.* 3, 175 (1992).
14. J. Higham, *Functions of Matrices: Theory and Computation* (SIAM, Philadelphia, PA, 2008).
15. Л. П. Абагян, А. Е. Глушков, Е. А. Гомин, М. А. Калугин, Л. В. Майоров, М. С. Юдкевич, Программа MCU-3 для расчета методом Монте-Карло нейтронно-физических характеристик ядерных реакторов (Российский научный центр «Курчатовский институт», М., 1994).
16. С. В. Звонарев, В. С. Кортон, Т. В. Штанг, *Моделирование структуры и свойств наносистем* (Изд-во Урал. ун-та, Екатеринбург 2014).
17. R. A. Evarestov, *Quantum chemistry of solids: LCAO treatment of crystals and nanostructures* (Springer, Heidelberg, 2012).
18. А. Р. Верма, П. Кришна, *Полиморфизм и политипизм в кристаллах* (Мир, М., 1969).
19. *International Tables for Crystallography, A* (Springer, Berlin, New York, 2005).
20. A. Bauer, P. Reischauer, J. Kräusslich, N. Schell, W. Matz, and K. Goetz, *Acta Cryst. A* 57, 60 (2001).
21. MATHEMATICA-5, Wolfram Research Champaign, IL.
22. А. В. Лузанов, *Вестник ХГУ. Химия*, 14 (37), 14 (2006).
23. J. Fan and P. K. Chu, *Silicon Carbide Nanostructures: Fabrication, Structure, and Properties* (Springer, Berlin, 2014).
24. W. H. Backes, P. A. Bobbert, and W. van Haeringen, *Phys. Rev. B* 49, 7564 (1994).
25. E.L. Wolf, *Graphene: A New Paradigm in Condensed Matter and Device Physics* (Oxford University Press, Oxford, 2013).
26. И. В. Кривошей, А. В. Лузанов, *Ж. структ. хим.* 23, 3 (1983).

27. И. В. Кривошей, Ж. структ. хим. 24, 123 (1983).
28. А. В. Лузанов, Вестник ХГУ. Химия 15 (38), 178 (2007).
29. J. T. Edwards and D. J. Thouless, J. Phys. C. 5, 807 (1972); D. J. Thouless, Phys. Rep. 13, 93 (1974).
30. F. Evers and A. D. Mirlin, Rev. Mod. Phys. 80, 1355 (2008).
31. R. J. Bell, P. Dean, and D. C. Hibbins-Butler, J. Phys. C. 3, 2111, 63 (1970).
32. А. В. Лузанов, В. Э. Уманский, Теор. и эксперим. химия 13, 217 (1977)
33. N. C. Murphy, R. Wortis, and W. A. Atkinson, Phys Rev B 83, 184206 (2011).
34. A. V. Luzanov, Funct. Mater. 23, 599 (2016).
35. A. V. Luzanov, in: Practical Aspects of Comput. Chemistry IV, edited by J. Leszczynski and M. K. Shukla (Springer US, Boston, MA, 2016), pp. 151-206.

References

1. D. J. Christle, A. L. Falk, P. Andrich, P. V. Klimov, J. Hassan, N. T. Son, E. Janzén, T. Ohshima, and D. D. Awschalom, Nature Materials 14, 160 (2015).
2. H. Seo, A. L. Falk, P. V. Klimov, K. C. Miao, G. Galli, and D. D. Awschalom, Nature Communications 7, 12935 (2016).
3. A. V. Luzanov, J. Struct. Chem. 55, 799 (2014).
4. A. V. Luzanov, Funct. Mater. 21, 437 (2014).
5. A. V. Luzanov, Funct. Mater. 22, 514 (2015).
6. A. V. Luzanov and O. A. Zhikol, Funct. Mater. 23, 63 (2016).
7. Z. C. Feng, SiC Power Materials - Devices and Applications, (Springer, Berlin, 2004).
8. S. Rohrer, Structure and Bonding in Crystalline Materials (Cambridge University Press, Cambridge, 2001).
9. E. A. Belenkov, E. N. Agalyamova, Vestnik ChelGU. Fizika. № 24 (162), vy'p. 5, 13 (2009).
10. A. V. Luzanov and D. Nerukh, Funct. Mater. 12, 15 (2005).
11. A. V. Luzanov and E. N. Babich, Theochem. 333, 279 (1995).
12. A. V. Luzanov and D. Nerukh, J. Math. Chem. 41, 417 (2007).
13. A. V. Luzanov and E. N. Babich, Struct. Chem. 3, 175 (1992).
14. J. Higham, Functions of Matrices: Theory and Computation (SIAM, Philadelphia, PA, 2008).
15. L. P. Abagyan, A. E. Glushkov, E. A. Gomin, M. A. Kalugin, L. V. Mayorov, M. S. Yudkevich, Programma MCU-3 dlya rascheta metodom Monte-Karlo neytronno-fizicheskikh harakteristik yaderny'h reaktorov (Rossiyskiy nauchny'y centr «Kurchatovskiy institut», M., 1994).
16. S. V. Zvonarev, V. S. Kortov, T. V. Shtang, Modelirovanie struktury' i svoystv nanosistem (Izd-vo Ural. un-ta, Ekaterinburg 2014).
17. R. A. Evarestov, Quantum chemistry of solids: LCAO treatment of crystals and nanostructures (Springer, Heidelberg, 2012).
18. A. R. Verma and P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals (Wiley, New York 1966).
19. International Tables for Crystallography, A (Springer, Berlin, New York, 2005).
20. A. Bauer, P. Reischauer, J. Kräusslich, N. Schell, W. Matz, and K. Goetz, Acta Cryst. A 57, 60 (2001).
21. MATHEMATICA-5, Wolfram Research Champaign, IL.
22. A. V. Luzanov, Vestnik HGU. Ximiya, 14 (37), 14 (2006).
23. J. Fan and P. K. Chu, Silicon Carbide Nanostructures: Fabrication, Structure, and Properties (Springer, Berlin, 2014).
24. W. H. Backes, P. A. Bobbert, and W. van Haeringen, Phys. Rev. B 49, 7564 (1994).
25. E.L. Wolf, Graphene: A New Paradigm in Condensed Matter and Device Physics (Oxford University Press, Oxford, 2013).
26. I. V. Krivoshei, A. V. Luzanov, J. Struct. Chem. 23, 489 (1983).
27. I. V. Krivoshei, J. Struct. Chem. 24, 926 (1984).
28. А. В. Лузанов, Vestnik HGU. Ximiya 15 (38), 178 (2007).
29. J. T. Edwards and D. J. Thouless, J. Phys. C. 5, 807 (1972); D. J. Thouless, Phys. Rep. 13, 93 (1974).
30. F. Evers and A. D. Mirlin, Rev. Mod. Phys. 80, 1355 (2008).
31. R. J. Bell, P. Dean, and D. C. Hibbins-Butler, J. Phys. C. 3, 2111, 63 (1970).

32. A. V. Luzanov, V. E. Umanski, Theor Experim Chem. 13, 162 (1977).
33. N. C. Murphy, R. Wortis, and W. A. Atkinson, Phys Rev B 83: 184206 (2011).
34. A. V. Luzanov, Funct. Mater. 23, 599 (2016).
35. A. V. Luzanov, in: Practical Aspects of Comput. Chemistry IV, edited by J. Leszczynski and M. K. Shukla (Springer US, Boston, MA, 2016), pp. 151-206.

Поступила до редакції 10 січня 2017 р.

А.В. Лузанов, Електронно-топологічні індекси у нанокластерах SiC та інших вуглецьмістких системах.

Для аналізу специфічних структурних відмінностей політипів карбіду сіліція залучено метод електронних індексів кривини [J. Mol. Struct. (Theochem), 333, 279 (1995)] у топологічному наближенні за хюккелівським типом. Виявлено, що практично незалежно від розміру нанокластера політипові 3C-SiC притаманна суттєво менша електронна кривина, ніж гексагональним політипам 2H-SiC и 4H-SiC. Порівняння з результатами для кривини у простіших (пласких) нанографенових молекулах дозволило з певністю визначити більш «лінійний» характер руху електронів у кубічному політипові порівняно з рештою політипів. Цей факт залучається до правдоподібного якісного пояснення порівняно малої енергетичної щільності у 3C-SiC. У статті також фіксується (поки що без строгого доведення) цікавий ефект повної локалізації атомних кривин на границі плоскої альтернантної супрєженої молекули.

Ключові слова: топологічна матриця, міра складності, індекси кривини, політипи SiC, гексагональність, нанографенові молекули.

A.V. Luzanov, Electron-topological indexes for SiC nanoclusters and other carbon-containing systems.

The aim of this work is to provide an analysis of specific structural differences in the carborundum polytypes. To this end the previously given technique of electronic curvature indexes [J. Mol. Struct. (Theochem), 333, 279 (1995)] is invoked. It is shown that practically independent of the cluster size the electronic curvature is essentially smaller in the 3C-SiC polytype than in the hexagonal polytypes. By comparison between SiC nanoclusters and more simple (plane) nanographene molecules we were able to conjecture with more certainty about what is a peculiarity electron behaviour in the clusters considered. In particular, we found that the electron movement in the 3C-SiC is more 'linear', in a geometrical sense, than in other polytypes. This fact is brought into play for a qualitative plausible explanation of comparatively small energy gap in 3C-SiC. Our study also states that there is a full localization of the atomic curvatures at the board of any plane alternant conjugated system, but this interesting effect remains strictly unproven.

Keywords: topological matrix, complexity measure, curvature indexes, SiC polytypes, hexagonality, nanographene molecules.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 28 (51), 2017

УДК 547.452:(542.913+543.42)

СИНТЕЗ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ 6-НИТРОЗО-5,7-ДИМЕТИЛ-4,7-ДИГИДРО[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-а]ПИРИМИДИНА**М.А. Колосов, Е.Г. Шве́ц, В.Д. Орлов**

Нитрозирование 5,7-диметил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина с умеренным выходом приводит к образованию 6-нитрозозамещенного, перспективного соединения для синтеза низкомолекулярных билдинг-блоков на основе производных 6-амино-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина. При взаимодействии 6-нитрозопроизводного с NaBH_4 происходит восстановление дигидропиримидинового цикла, а NO-группа не затрагивается, причем продукт восстановления существует в виде оксима 6-кето-5,7-диметил-4,5,6,7-тетрагидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина, строение которого однозначно доказывают результаты эксперимента по дейтерообмену в спектрах ^1H ЯМР.

Ключевые слова: 4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидины, нитрозирование, восстановление, дейтерообмен, функционализация.

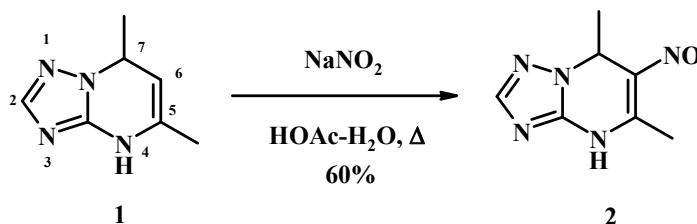
Низкомолекулярные гетероциклические соединения, в число которых входят производные азолазинов, содержащие реакционноспособные функциональные группы (амино-, гидроксильную, карбоксильную, карбонильную), являются ценными полупродуктами (билдинг-блоками) в синтетическом поиске новых биологически активных соединений [1–3].

Наши предыдущие исследования были связаны с разработкой методов синтеза производных 4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина, не содержащих заместителей в положении 6 и родственных им соединений, а также с последующей функционализацией полученных гетероциклических систем [4–6].

Мы предположили, что нитрозирование 4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов по положению 6 может быть промежуточной стадией на пути к получению 6-аминопроизводных, перспективных с точки зрения их потенциальной биологической активности и возможности дальнейшей химической модификации.

Целью настоящей работы является изучение реакции нитроирования 5,7-диметил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина и восстановления её продукта боргидридом натрия.

Нитрозирование соединения **1** было проведено по стандартной методике [7], причём оказалось, что соединение **2** выделяется с умеренным выходом и, согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии, не требует дополнительной очистки (схема 1):

**Схема 1**

Интересно, что в спектре ^1H ЯМР соединения **2** сигнал N(4)H-атома (13.21 м. д.) сильно смещен в слабое поле по отношению к аналогичному сигналу в спектре соединения **1** (9.26 м. д., рис. 1). Очевидно, это связано с электроноакцепторным влиянием NO-группы и увеличением кислотности данного протона при переходе от соединения **1** к соединению **2**. Данный факт хорошо согласуется с данными спектров ^1H ЯМР 6-ацетил- и 6-формилпроизводных соединения **1** [4], также отражающих повышенную подвижность протонов у атомов N(4). Кроме того, температура плавления соединения **2** составляет 174–176°C, а соединения **1** – 115–120°C, что также связано с увеличением кислотности N(4)H-атома и с образованием более прочных межмолекулярных водородных связей в кристаллическом состоянии нитрозопроизводного **2**.

Восстановление соединения **2** боргидридом натрия в метаноле (см. эксп. часть) приводит к получению соединения **3**. ^1H ЯМР-спектр продукта реакции свидетельствует, что восстановление коснулось только дигидропиримидинового цикла (что, само по себе, является известным фактом [4, 8, 9]), а NO-группа осталась незатронутой. Отметим, что продукт реакции **3**, согласно данным ^1H ЯМР-спектроскопии, существует в виде своего более термодинамически выгодного таутомера – оксима 6-кето-5,7-диметил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидина (схема 2, рис. 1):

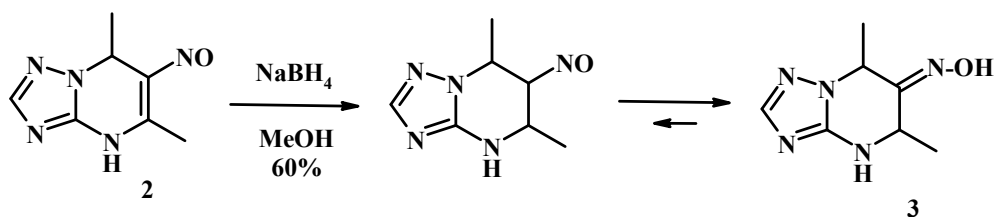


Схема 2

В пользу «оксимной» структуры **3** говорит факт появления в слабом поле в спектре ^1H ЯМР сигнала подвижного протона при 11.51 м. д., причём сигнал атома N(4)H находится при 7.37 м. д. Кроме того, наличие двух хиральных центров в структуре соединения **3** никак не влияет на вид его ^1H ЯМР-спектра: наблюдается расщепление, соответствующее двум спиновым системам A_3X (группы $\text{CH}-\text{CH}_3$).

Для дополнительного доказательства строения соединения **3** был измерен его ^1H ЯМР-спектр в присутствии избытка D_2O . В результате произошедшего дейтериеобмена сигналы подвижных протонов исчезли, но это никак не сказалось на характере расщепления сигналов метиновых протонов CH в положении 5 и 7 (квартеты за счет соседних групп CH_3 (рис. 1).

Таким образом, было показано, что 5,7-диметил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин успешно нитрозируется по положению 6, а само нитрозопроизводное восстанавливается боргидридом натрия в метаноле с образованием оксима 6-кето-5,7-диметил-4,5,6,7-тетрагидро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидина.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H были измерены на приборе Bruker Avance 400 (400 МГц) в растворах $\text{DMSO}-d_6$. Температуры плавления определяли на столике Кофлера. Соединение **1** получали по известной методике [4] путем восстановления 5,7-диметил[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидина с помощью LiAlH_4 . Все остальные реактивы (поставщик – НПП «Укроргсинтез») использовали без дополнительной очистки.

5,7-Диметил-6-нитрозо-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин (2). Соединение **1** (3.65 г, 24.3 ммоль) растворяют в 110 мл воды при 90°C , к раствору добавляют NaNO_2 (1.88 г, 22.1 ммоль), затем раствор 1.5 мл HOAc в 4 мл воды и перемешивают при 90°C 10 мин. Смесь охлаждают и выдерживают при -5°C в течение 2-х часов. Выпавший осадок фильтруют, промывают 15 мл ледяной воды и холодным EtOH (трижды по 10 мл). Получают желтый осадок продукта **2** (2.61 г, 60 %), т. пл. $174\text{--}176^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 13.21 (1H, уш. с, NH), 7.98 (1H, с, C(2)H), 5.54 (1H, кв, $J = 6.4$, C(7)H), 2.40 (3H, с, C(5) CH_3), 1.51 (3H, д, $J = 6.4$, C(7) CH_3).

Оксим 6-кето-5,7-диметил-4,5,6,7-тетрагидро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидина (3). К суспензии соединения **2** (0.48 г, 2.7 ммоль) в 6 мл MeOH при комнатной температуре в один приём добавляют NaBH_4 (0.25 г, 6.7 ммоль). Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3-х часов и оставляют на 12 ч. После отгонки растворителя твердый остаток обрабатывают 30 мл водного раствора Na_2CO_3 (1 моль/л), смесь экстрагируют 3-мя порциями по 30 мл EtOAc , экстракт промывают 2 раза по 30 мл воды и сушат Na_2SO_4 . После отгонки растворителя получают бесцветные кристаллы соединения **3** (0.27 г, 60 %), т. пл. $167\text{--}171^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 11.51 (1H, уш. с, OH), 7.45 (1H, с, C(2)H), 7.37 (1H, уш. с, NH), 5.15 (1H, кв, $J = 6.4$, C(7)H), 4.16 (1H, кв, $J = 6.0$, C(5)H), 1.48 (3H, д, $J = 6.4$, C(7) CH_3), 1.29 (3H, д, $J = 6.0$, C(5) CH_3).

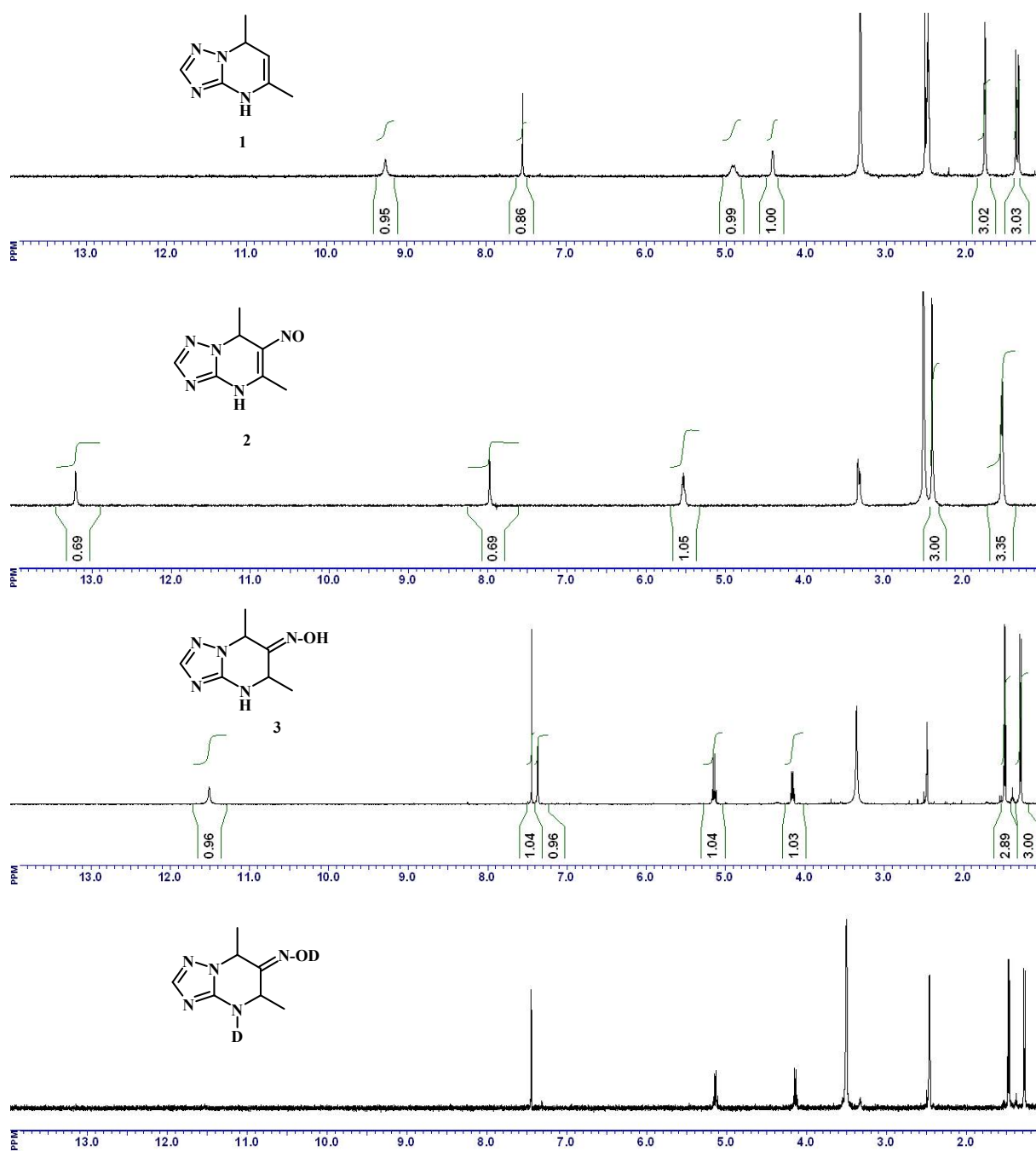


Рисунок 1. ^1H ЯМР-спектры ($\text{DMSO}-d_6$) соединений **1**, **2**, **3** и соединения **3** с добавлением избытка D_2O .

Литература

1. K. A. Ali, M. A. Elsayed, H. S. Abdalghfar // ARKIVOC. – 2011. – P. 103–114.
2. Y. N. Mabkhot, A. M. Al-Majid, A. Barakat, S. Alshahrani, Y. Siddiqui // Molecules. – 2011. – Vol. 16. – P. 6502–6511.
3. U. Battaglia, C. J. Moody // J. Nat. Prod. – 2010. – Vol. 73. – P. 1938–1939.
4. M. A. Kolosov, E. H. Shvets, D. A. Manuenkov, S. A. Vlasenko, I. V. Omelchenko, S. V. Shishkina, V. D. Orlov // Tetrahedron Lett. – 2017. – Vol. 58. – P. 1207–1210.
5. М. А. Колосов, О. Г. Кулык, О. И. Старченко, В. Д. Орлов // Хим. гетероцикл. соед. – 2013. – Т. 49. – С. 1253–1258.
6. М. А. Колосов, Е. Г. Швеи, О. Г. Кулык, В. Д. Орлов // Хим. гетероцикл. соед. – 2015. – Т. 51. – С. 1052–1056.
7. Азагетероциклы на основе α,β -непредельных кетонов / С. М. Десенко, В. Д. Орлов. – Харьков: Фолио, 1998. – 148 с.

8. V. A. Chebanov, E. A. Muravyova, S. M. Desenko, V. I. Musatov, I. V. Knyazeva, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, C. O. Kappe // J. Comb. Chem. – 2006. – Vol. 8. – P. 427–434.
9. В. М. Чернышев, А. Н. Соколов, Д. А. Хорошкин, В. А. Таранушич // Журн. орг. хим. – 2008. – Т. 44. – С. 724–731.

References

1. K. A. Ali, M. A. Elsayed, H. S. Abdalghfar // ARKIVOC. – 2011. – P. 103–114.
2. Y. N. Mabkhot, A. M. Al-Majid, A. Barakat, S. Alshahrani, Y. Siddiqui // Molecules. – 2011. – Vol. 16. – P. 6502–6511.
3. U. Battaglia, C. J. Moody // J. Nat. Prod. – 2010. – Vol. 73. – P. 1938–1939.
4. М. А. Колосов, Е. Г. Шветс, Д. А. Мануєнков, С. А. Власенко, І. В. Омелченко, С. В. Шішкіна, В. Д. Орлов. // Tetrahedron Lett. – 2017. – Vol. 58. – P. 1207–1210.
5. M. A. Kolosov, O. G. Kulyk, O. I. Starchenko, V. D. Orlov // Chem. Heterocycl. Compd. – 2013. – Vol. 49. – P. 1166–1171.
6. M. A. Kolosov, M. J. K. Al-Ogaili, O. G. Kulyk, V. D. Orlov // Chem. Heterocycl. Compd. – 2015. – Vol. 51. – P. 691–694.
7. Azageterotsikly na osnove α,β -nepredel'nykh ketonov / S. M. Desenko, V. D. Orlov. – Kharkov: Folio, 1998. – 148 p.
8. V. A. Chebanov, E. A. Muravyova, S. M. Desenko, V. I. Musatov, I. V. Knyazeva, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, C. O. Kappe // J. Comb. Chem. – 2006. – Vol. 8. – P. 427–434.
9. V. M. Chernyshev, A. N. Sokolov, D. A. Khoroshkin, V. A. Taranushich // Russ. J. Org. Chem. – 2008. – Vol. 44. – P. 715–722.

Поступила до редакції 20 лютого 2017 р.

М.О. Колосов, О.Г. Швець, В.Д. Орлов. Синтез та відновлення 6-нітросо-5,7-диметил-4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідину.

Нітразування 5,7-диметил-4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідину з помірним виходом призводить до утворення 6-нітросоаміщеного, перспективної сполуки для синтезу низькомолекулярних білдінг-блоків на основі похідних 6-аміно-4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідину. При взаємодії 6-нітросопохідного з NaBH_4 відбувається відновлення дигідропіримідинового циклу, а NO-група не зачіпається, причому продукт відновлення існує у вигляді оксиму 6-кето-5,7-диметил-4,5,6,7-тетрагідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідину, будову якого однозначно доводять результати експерименту з дейтерообміну в спектрах ^1H ЯМР.

Ключові слова: 4,7-дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідини, нітразування, відновлення, дейтерообмін, функціоналізація.

M. A. Kolosov, O. H. Shvets, V. D. Orlov. Synthesis and reduction of 6-nitroso-5,7-dimethyl-4,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine

Nitrosation of 5,7-dimethyl-4,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine leads, with a moderate yield, to the formation of 6-nitrososubstituted derivative, a promising compound for the synthesis of low-molecular building blocks, based on 6-amino-4,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine. When 6-nitrosoderivative reacts with NaBH_4 , the reduction of dihydropyrimidine cycle takes place, while as NO-group remains unaffected, however, the reduction product exists as the oxime of 6-keto-5,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, which chemical structure was unambiguously proved by deuterium exchange experiment in ^1H NMR spectra.

Keywords: 4,7-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidines, nitrosation, reduction, deuterium exchange, functionalization.

УДК 547-304.2 + 547-304.7

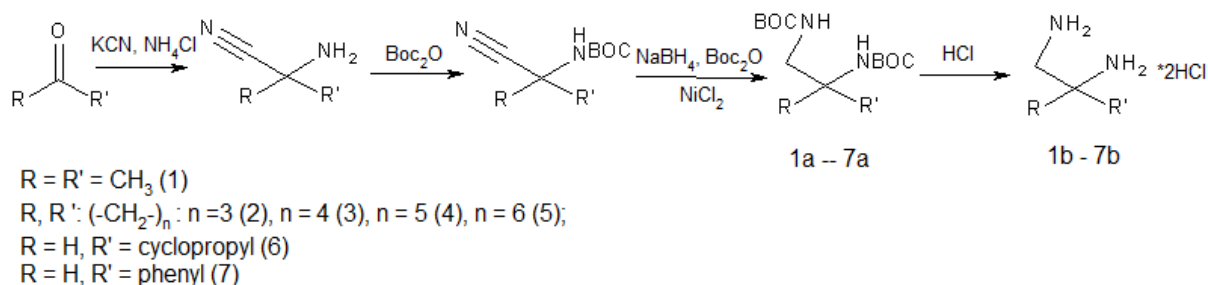
НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ЭТИЛЕНДИАМИНЫ**В.Н. Котляр*, Д.В. Николаевский*, А.О. Коломойцев*, А.В. Буравов†, В.Д. Орлов***

Разработан оптимальный метод синтеза солей вицинальных диаминов – несимметричных алкил-производных этилендиамина, основанный на превращении карбонильных соединений по реакции Штреккера в геминальные аминонитрилы с последующим их восстановлением в диамины. Оригинальность этой методики заключается в том, что для минимизации побочных процессов проводится защита аминогрупп с помощью БОК. Образующиеся диамины устойчивы при хранении, но при необходимости легко переводятся дигидрохлориды соответствующих диаминов. Выходы на всех стадиях высокие.

Ключевые слова: этилендиамины, аминонитрилы, синтез Штреккера, БОК-производные, дигидрохлориды.

Вицинальные алифатические диамины, простейшим представителем которых является этилендиамин, широко используются в синтезе комплексонов, полимеров и пластификаторов к ним, гетероциклических соединений - потенциальных фармакофоров [1-3]. Нас заинтересовали моно- и ди-замещенные этилендиамина, для которых в литературе [4] представлено большое число возможных схем синтеза. Но, вероятно, наиболее общий и удобный метод их получения основан на реакции Штреккера [5] – превращении альдегидов и кетонов в геминальные аминонитрилы с последующим восстановлением нитрильной группы в аминогруппу [6]. Интерес к этой схеме превращений усиливается еще и тем, что промежуточные аминонитрилы сами используются для синтеза разнообразных α-аминокислот и их производных [7].

В качестве исходных реагентов были взяты формилциклопропан, ацетон и циклоалканоны общей формулы $(-\text{CH}_2)_n\text{C}=\text{O}$, где $n = 3, 4, 5, 6$, а также бензальдегид. Общая четырехстадийная схема их превращений в диамины, предложенная нами, представлена ниже:

**Схема 1**

Первой стадией всего процесса является реакция Штреккера, хорошо исследованная в литературе; мы воспользовались ее классическими условиями: к смеси хлорида аммония и цианида калия в насыщенном водном растворе гидроксида аммония прибавляли по каплям и при длительном (до 50 часов) перемешивании соответствующий альдегид или кетон. Образующийся аминонитрил экстрагировали дихлорметаном; экстракт высушивали, растворитель удаляли на вакуумном испарителе, остаток перегоняли при 2-3 мм рт.ст.

В обзоре [6] обсуждаются методы прямого восстановления аминонитрилов (АН) в диамины. Там же указано, что эти синтезы часто осложняются побочными процессами, в первую очередь, дезаминированием, элиминированием цианогруппы, цианометилированием аммиака, загрязняющими целевые диамины. Вероятно, этим объясняются низкие выходы как диамина **1** (34%) при восстановлении АН с помощью LiAlH_4 [8], так и его гидрохлорида (53%) при действии водородом на палладии [9].

* Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна

† ООО «НПП «Енамин»

Нами во избежание протекания побочных процессов был избран иной путь. Ранее авторами [10] уже проводилась предварительная защита аминогруппы путем ацилирования, но в процессе восстановления эта защита частично удалялась. Поэтому защиту аминогруппы мы осуществили с помощью ди-*трет*-бутилдикарбоната (Woc_2O) в среде дихлорметана при комнатной температуре. Реакция проходила при комнатной температуре и завершалась в среднем за два часа. После отгонки растворителя на вакуумном испарителе выход карбаматов составлял 90-95%, их кристаллизовали из н-гексана. Хроматографический контроль показал, что вещества являются индивидуальными и не нуждаются в дополнительной очистке. На следующей стадии во избежание нежелательных процессов была также предусмотрена защита образующейся аминогруппы. С этой целью гидрирование нитрильной группы осуществлялось борогидридом натрия при катализе хлоридом никеля в среде метанола, содержащем эквимолекулярные количества Woc_2O . Полученные ди-БОК-производные диаминов (**1a-6a**) очищались кристаллизацией из н-гексана. Как и ожидалось, эти вещества оказались стабильными даже при длительном их хранении. Их физико-химические данные представлены в таблице 1.

Стабильность ди-БОК-структур снижает их реакционную способность как диаминов. Поэтому для решения многих задач необходимо их переводить в диамины или их соли. Целевые гидрохлориды диаминов (соединения **1b-7b**) получены снятием защитных групп нагреванием N-замещенных производных **1a-7a** в водно-метанольном растворе соляной кислоты. Полученные соли **1b-7b** промывают ацетонитрилом; их характеристики представлены в табл. 1. Индивидуальность целевых продуктов и хороший суммарный выход подтвердили целесообразность и унифицированность предложенной методики.

Таблица 1. Характеристики ди-БОК-производных и солей диаминов 1-7.

№ п.п.	Т пл, °С	Выход, %	Брутто-формула	Расч., % N	Найд., % N
1a	120-121	77	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$	9.32	9.33
2a	118-120	75	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$	9.32	9.30
3a	134-135	76	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$	8.91	8.90
4a	127-128	75	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$	8.52	8.49
5a	133-134	73	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$	8.18	8.16
6a	125-127	71	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$	9.71	9.70
7a	105-107	77	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$	8.33	8.31
1b	252	85	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$	17.38	17.35
2b	250 разл.	84	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$	16.18	16.19
3b	240 разл.	85	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$	14.96	14.95
4b	220 разл.	84	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$	13.92	13.92
5b	192-194	81	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$	13.01	13.00
6b	228 разл.	87	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$	16.18	16.14
7b	255 разл.	83	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$	13.40	13.38

Для всех ди-БОК-производных и солей целевых диаминов были измерены спектры ЯМР ^1H ; соответствующие данные представлены в таблице 2. Анализ этих данных показывает, прежде всего, их высокую характеристичность и полное совпадение со структурой соединений обеих групп. В спектрах ди-БОК-производных **1a-6a** протоны иминогрупп проявляются индивидуальными синглетами с разницей в химсдвигах от 0.05 до 0.48 м.д. Им не характерен протонный обмен, следовательно, их кислотность понижена. Для производных **1a-5a** весьма характеристичен дублетный сигнал протонов экзо-метиленовой группы: он лежит в узком интервале частот с постоянной геминальной КССВ. В спектре соединения **6a** протоны CH-CH_2 фрагмента проявляются в виде сложного мультиплета, тогда как в спектрах солей **6b** и **7b** сигналы более дифференцированы и относятся к АВХ типу. В случае соединения **6b** проявляется дополнительное спин-спиновое взаимодействие метинового протона с циклопропильными протонами. В спектре соединения **7b** протоны метиленовой группы оказались совершенно эквивалентными (вицинальные J совпадают). Это позволяет высказать предположение о том, что этилендиаминовый фрагмент предпочтительно существует в скошенной конформации, в которой H_X занимает среднее положение между H_A и H_B ;

Таблица 2. Данные ЯМР ^1H –спектров (в ДМСО, 400 МГц)

№ п.п.	Хим. сдвиги δ , м.д. (мультиплетность; J , Гц; число протонов)	№ п.п.	Хим. сдвиги δ , м.д. (мультиплетность; J , Гц; число протонов)
1a	6.70 (с, 1H), 6.22 (с, 1H), 3.02 (д, $J = 6.4$, 2H), 1.38 (с, 9H), 1.36 (с, 9H), 1.13 (с, 6H)	1b	8.69 (с, 6H), 3.07 (с, 2H), 1.34 (с, 6H).
2a	6.70 (с, 1H), 6.65 (с, 1H), 3.17 (д, $J = 6.0$, 2H), 2.22 – 2.08 (м, 2H), 1.95 – 1.83 (м, 2H), 1.73 – 1.56 (м, 2H), 1.37 (с, 9H), 1.36 (с, 9H).	2b	8.82 (с, 6H), 3.26 (с, 2H), 2.31-2.20 (м, 4H), 1.95 – 1.75 (м, 2H).
3a	6.58 (с, 1H), 6.30 (с, 1H), 3.13 (д, $J = 5.9$, 2H), 1.88 – 1.75 (м, 2H), 1.64 – 1.44 (м, 6H), 1.37 (с, 9H), 1.37 (с, 9H).	3b	8.71 (с, 6H), 3.15 (с, 2H), 1.83 (м, 6H), 1.62 (с, 2H).
4a	6.41 (с, 1H), 6.01 (с, 1H), 3.10 (д, $J = 6.1$, 2H), 1.99–1.89 (м, 2H), 1.37 (уш. с, 23H), 1.25 – 1.12 (м, 3H).	4b	8.71 (с, 6H), 3.18 (с, 2H), 1.73 (у. с, 4H), 1.62 – 1.21 (м, 6H).
5a	6.38 (с, 1H), 6.04 (с, 1H), 3.13 (д, $J = 6.1$, 2H), 1.90 – 1.77 (м, 2H), 1.53 – 1.41 (м, 10H), 1.37 (с, 9H), 1.36 (с, 9H)	5b	8.72 (с, 6H), 3.12 (с, 2H), 1.95 – 1.75(м, 4H), 1.73 – 1.59 (м, 2H), 1.56 – 1.31 (м, 6H).
6a	6.59 (с, 1H), 6.44 (с, 1H), 3.09 – 2.91 (м, 3H), 1.37 (с, $J = 6.3$, 18H), 0.82 – 0.70 (м, 1H), 0.43 – 0.01 (м, 4H)	6b	8.64 (с, 6H), 3.26 (дд, $J = 13.5$, 5.1, 1H), 3.14 (дд, $J = 13.5$, 5.1, 1H), 2.79 – 2.69 (м, 1H), 1.11 – 0.99 (м, 1H), 0.64 – 0.44 (м, 4H).
7a	7.37 – 7.12 (м, 5H), 6.78 (с, 1H), 6.42 (с, 1H), 4.61 (м, 1H), 3.11 (м, 2H), 1.34 (с, 9H), 1.32 (с, 9H).	7b	9.17(у. с, 3H), 8.75 (у. с, 3H), 7.67 – 7.38 (м, 5H), 4.69 (т, $J = 6.3$, 1H), 3.54 (дд, $J = 13.3$, 6.1, 1H), 3.24 (дд, $J = 13.3$, 6.1, 1H).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H были измерены на приборе Bruker Avance 400 (400 МГц) в растворах ДМСО- d_6 . Температуры плавления определяли на столике Кофлера. Элементный анализ выполнен на приборе LECO CHNS-900. Контроль индивидуальности соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках Silufol UF-254 в системе этилацетат - гексан (5:1), проявитель – пары йода.

Общая методика получения геминальных аминонитрилов.

Растворяют хлорид аммония 9.4 г (0.17 моль), KCN 10 г (0.15 моль) в 60 мл концентрированного раствора гидроксида аммония, а затем при комнатной температуре и при перемешивании прикапывают раствор 0.12 моль соответствующего альдегида или кетона в 10 мл этанола. Смесь перемешивают ~50 часов, экстрагируют хлористым метиленом, экстракт высушивают над сульфатом натрия, растворитель отгоняют на ротационном испарителе. Выход продуктов составляет 80-85%.

Общая методика получения *трет*-бутил(1-цианоциклоалкил)карбаматов.

Аминонитрил (0.2 моль) растворяют в 100 мл дихлорметана, к полученному раствору прикапывают 44 г (0.2 моль) Wos_2O и перемешивают при комнатной температуре 2 часа, затем удаляют растворитель на ротационном испарителе и остаток кристаллизуют из *n*-гексана. Выход продуктов составляет 90-95%.

Общая методика получения соединений 1a-7a.

К раствору *трет*-бутил(1-цианоалкил)карбамата (0.05 моль) и 23.8 г (0.1 моль) 6-ти водного хлорида никеля в 150 мл метанола, содержащего 22 г (0.1 моль) БОК при перемешивании и охлаждении (до $-5 \div -10$ °C) прибавляют небольшими порциями 19 г (0.5 моль) борогидрида натрия, по окончании прибавления перемешивают еще 1 час, метанол упаривают, к остатку при-

ливают насыщенный водный раствор гидрокарбоната натрия, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, фильтрат экстрагируют этилацетатом, экстракт сушат сульфатом натрия, растворители отгоняют на ротационном испарителе. Кристаллизуют из *n*-гексана. Выход продуктов составляет 70-80%.

Общая методика получения дигидрохлоридов **1b-7b**.

К 0.02 моль соответствующего диБОК-производного **1a-6a** приливают 12 мл 20%-го раствора HCl и 12 мл MeOH, смесь нагревают до кипения и оставляют на ночь. Раствор упаривают досуха. Остаток промывают ацетонитрилом. Выход дигидрохлоридов **2b-6b** составляет 80-90 %.

Литература

1. Cizare I., Martin J.M., Le Mogne. "Aliphatic Amine" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH – 2005. - p. 32-40.
2. Montgomery T., Raval V., Palladium-Catalyzed Modular Synthesis of Substituted Piperazines and Related Nitrogen Heterocycles // Organic Letters - 2016. - 18 (4). - P. 740–743.
3. Senerovic L., Zivkovic M., Veselinovic A. [et al.], Synthesis and Evaluation of Series of Diazine-Bridged Dinuclear Platinum(II) Complexes through in Vitro Toxicity and Molecular Modeling: Correlation between Structure and Activity of Pt(II) Complexes // J. Med. Chem - 2015. - 58 (3). P. 1442-51.
4. Lucet D., Le Gall T., Mioskowski C. The Chemistry of Vicinal Diamines // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. –37. – P. 2580 – 2627.
5. Strecker A., Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocol homologen Körper // Annalen der Chemie und Pharmacie - 1850. - 75 (1). - P. 27-45.
6. Шафран Ю.М., Бакулев В.А., Мокрушин В.С., Синтез и свойства α -аминонитрилов // Успехи химии -1989. – 58. - с. 250-274.
7. Wang H.-Y., Chai Z., Zhao G. Novel bifunctional thiourea and ammonium salt catalysts derived from amino acids: application to highly enantio- and diastereoselective aza-Henry reaction // Tetrahedron – 2013. – 69. – P. 5104-5111.
8. Basolo F., Murmann R.K., Yun Ti Chen, Dissociation Constants of Substituted Ethylenediamines // J. Am. Chem. Soc.- 1953 – 75. – с.1478-1480.
9. Strack E., Schwaneberg H. Über die katalytische Hydrierung von Amino-nitrilen // Ber. - 1932– 65 – с. 711-713.
10. Granger R., Orzalesi H., Robbe Y. Trav. Soc. Pharm. Montpellier -1967 - 27, N 1. - p.15.

References

1. Cizare I., Martin J.M., Le Mogne. "Aliphatic Amine" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH – 2005. - p. 32-40.
2. Montgomery T., Raval V., Palladium-Catalyzed Modular Synthesis of Substituted Piperazines and Related Nitrogen Heterocycles // Organic Letters - 2016. - 18 (4). - P. 740–743.
3. Senerovic L., Zivkovic M., Veselinovic A. [et al.], Synthesis and Evaluation of Series of Diazine-Bridged Dinuclear Platinum(II) Complexes through in Vitro Toxicity and Molecular Modeling: Correlation between Structure and Activity of Pt(II) Complexes // J. Med. Chem - 2015. - 58 (3). P. 1442-51.
4. Lucet D., Le Gall T., Mioskowski C. The Chemistry of Vicinal Diamines // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. –37. – P. 2580 – 2627.
5. Strecker A., Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocol homologen Körper // Annalen der Chemie und Pharmacie - 1850. - 75 (1). - P. 27-45.
6. YU. M. SHafran, V. A. Bakulev, V. S. Mokrushin, Sintez i svoystva α -aminonitrilov // Uspehi himii, 58, 250 (1989).
7. Wang H.-Y., Chai Z., Zhao G. Novel bifunctional thiourea and ammonium salt catalysts derived from amino acids: application to highly enantio- and diastereoselective aza-Henry reaction // Tetrahedron – 2013. – 69. – P. 5104-5111.
8. Basolo F., Murmann R.K., Yun Ti Chen, Dissociation Constants of Substituted Ethylenediamines // J. Am. Chem. Soc.- 1953 – 75. – с.1478-1480.

9. Strack E., Schwaneberg H. Uber die katalytische Hydrierung von Amino-nitrilen // Ber. - 1932– 65 – с. 711-713.
10. Granger R., Orzalesi H., Robbe Y. Trav. Soc. Pharm. Montpellier -1967 - 27, N 1. - p.15.

Поступила до редакції 30 березня 2017 р.

В.М. Котляр, Д.В. Ніколаєвський, О.О. Коломойцев, О.В. Буравов, В.Д. Орлов. Несиметричні заміщені етилендіаміни.

Розроблено оптимальний метод синтезу солей віцинальних діамінів - несиметричних алкілпохідних етилендіаміну, заснований на перетворенні карбонільних сполук за реакцією Штреккера у гемінальні амінонітрили з подальшим їх відновленням у діаміни. Оригінальність цієї методики полягає в тому, що для мінімізації побічних процесів проводиться захист аміногруп за допомогою БОК. Утворені захищені сполуки стійкі при зберіганні, але за потреби легко переводяться в дигідрохлориди відповідних діамінів. Виходи на всіх стадіях високі.

Ключові слова: етилендіаміни, амінонітрили, синтез Штреккера, БОК-похідні, дигідрохлориди.

V.M. Kotlyar, D.V. Nikolaevsky, O.O. Kolomoicev, O.V. Buravov, V.D. Orlov. Non-symmetric substituted ethylenediamines.

An optimal method for the synthesis of vicinal diamine salts - asymmetric alkyl derivatives of ethylenediamine, based on the conversion of carbonyl compounds by the reaction of Strecker into geminal aminonitriles and their subsequent reduction to diamines is developed. The originality of this technique lies in the fact that to minimize the side processes, amino groups are protected by BOC. The resulting diamides are stable during storage, but, if necessary, easily converted to dihydrochlorides of the corresponding diamines. Yields at all stages are high.

Keywords: ethylenediamines, aminonitriles, Strecker synthesis, BOC-derivatives, dihydrochlorides.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 28 (51), 2017

УДК 547.22:541.127

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ В АПРОТОННОЙ СРЕДЕ**О.В. Смирнова*, И.В. Ефимова*, Й.А. Опейда***

УФ-спектрофотометрически подтверждено существование восстановленной, окисленной и ионных форм аскорбиновой кислоты в растворах, полученных в результате автоокисления аскорбиновой кислоты в апротонной среде и окисления органического субстрата в присутствии аскорбиновой кислоты. Методом ЯМР-спектроскопии показано, что аскорбиновая кислота в процессе ингибирования радикально-цепного окисления органического субстрата в апротонной среде при температуре 348 К необратимо окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты. Доказано, что дальнейшего окисления дегидроаскорбиновой кислоты с образованием 2,3-дикетогулоновой кислоты в данных условиях не происходит.

Ключевые слова: аскорбиновая кислота, дегидроаскорбиновая кислота, радикально-цепное окисление, УФ-, ЯМР-спектроскопия.

Вступление

Среди ингибиторов радикально-цепного окисления особый интерес вызывают биоантиоксиданты, ярким представителем которых является аскорбиновая кислота (АК). Биологическая активность АК обусловлена существованием обратимо превращающихся восстановленной, окисленной и ионных форм аскорбиновой кислоты, которые вместе представляют эффективную систему, обладающую высокой витаминной активностью. Нестабильность АК вызывает интерес к ее стабильным аналогам при условии сохранения ими антиоксидантного действия, но введение любых заместителей в структуру АК лишает ее уникальной способности обратимо окисляться до дегидроаскорбиновой кислоты [1,2].

Антиокислительную функцию АК выполняет в водной фазе, что подтверждено многочисленными работами по исследованию ее свойств в водных растворах [3,4], а также в присутствии переходных металлов Fe^{2+} и Cu^{+} [5]. В органических средах наиболее изучено действие АК совместно с липофильными ингибиторами, где она неизменно выступает в роли синергиста [6]. Особый интерес представляют содержащие АК ингибирующие системы, которые обеспечивают возможность регенерации антиоксиданта по циклическому механизму. Обусловленный двойственной реакционной способностью АК (взаимодействие АН_2 и $\text{АН}^{\cdot}$ с радикалами ингибитора и рекомбинация анион-радикала аскорбиновой кислоты), циклический механизм обрыва цепей реализуется в системах с токоферолом и глутатионом [7]. Однако особенности участия АК в элементарных реакциях радикально-цепного процесса окисления органических субстратов остаются невыясненными до сих пор.

Необычные биологические свойства АК, направленные на защиту от свободно-радикальной деструкции, скорее всего, связаны с эффективностью АК в качестве ловушки радикалов и стабильностью ее анион-радикала ($\text{A}^{\cdot-}$). Анион-радикал аскорбиновой кислоты является основным продуктом при взаимодействии АК с несколькими окислительно-восстановительными системами в протонных средах. Известно, что анион-радикал аскорбиновой кислоты в протонной среде рекомбинирует с образованием дегидроаскорбиновой кислоты и аскорбат-иона, и таким образом прекращает развитие свободно-радикальных реакций [8]. Вместе с тем в апротонных растворителях процесс окисления АК и ингибирование ею окисления других соединений остаются не до конца изученными.

Все биохимические процессы, в которых принимает участие АК, основаны на ее способности обратимо окисляться до дегидроаскорбиновой кислоты (ДАК). Этим обстоятельством и осложнено изучение антиоксидантных свойств АК в свободнорадикальных процессах окисления, развитие которых протекает как в водной, так и в липидной фазе.

* *Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины*

Целью данной работы было доказательство существования восстановленной, окисленной и ионных форм АК в апротонной среде и возможность использования именно апротонных систем в качестве модельных для определения того, как гидрофильная по своей природе АК ведет себя в органической фазе в процессах радикально-цепного окисления.

Экспериментальная часть

УФ-спектроскопическим методом изучены растворы АК в диметилсульфоксиде, воде и кумоле. Исследования проведены на спектрофотометре Specord UV VIS в кюветах $l = 1.0$ см и $l = 0.1$ см при $T = 298$ К. Концентрация АК в диметилсульфоксиде составляла $1.40 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Растворы АК в воде и кумоле получены следующим образом. К смеси кумол – вода [1:1] добавляли необходимое количество АК и инициатора окисления азодиизобутиронитрила (концентрация азодиизобутиронитрила составляла $2.00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, аскорбиновой кислоты $5.00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, кумола 3.59 моль/л). Полученный раствор интенсивно перемешивали в течении 5 мин и после установления равновесия между фазами отбирали пробы водной и органической фаз для спектрального анализа. Затем на газовольнометрической установке проводили окисление раствора в гетерофазных условиях при температуре 348 К, постоянном парциальном давлении кислорода 760 мм рт. ст., и снова отбирали пробы водной и органической фаз.

ЯМР-спектроскопическим методом идентифицировали продукты иницированного окисления АК кислородом. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DRX-400 (100 МГц) в DMSO-d_6 , используя остаточные сигналы растворителя в качестве внутреннего стандарта (40.0 м. д. для ядер ^{13}C). Окисление АК проводили на газовольнометрической установке в гомофазных условиях.

Обсуждение результатов

С целью изучения окисления АК в апротонной среде и образования ее ионных и дегидроформ, нами были проведены УФ-спектроскопические исследования процесса окисления АК в диметилсульфоксиде в присутствии NH_4OH при низких температурах. На рисунке 1 показано изменение спектра поглощения раствора АК в диметилсульфоксиде со временем.

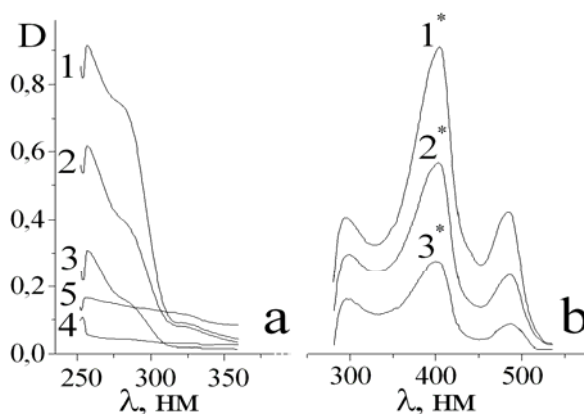


Рисунок 1. Изменение со временем спектра поглощения раствором аскорбиновой кислоты в диметилсульфоксиде:

а – для кюветы с толщиной слоя 1 мм: 1 – 0 ч, 2 – 2 ч, 3 – 4 ч; 4 – 8 ч, 5 – 50 ч;

б – для кюветы с толщиной слоя 1 см: 1* – 50 ч, 2* – 25 ч, 3* – 11 ч.

Наблюдается исчезновение пика в области 253-255 нм примерно в течение 8 - 10 часов (рисунок 1 а). Затем оптическая плотность при этих длинах волн незначительно увеличивается и колеблется в пределах 0.1-0.2, что говорит об обратимости процесса и установлении равновесия. Этот пик характерен для молекулы АК. На рисунке 1 б показан рост трех пиков с изменением времени, которые соответствуют аскорбат-иону AH^- , анион-радикалу $\text{A}^{\cdot-}$ и 2,3-дикетогулоновой кислоте (ДКГК), которая образуется в результате окисления дегидроаскорбиновой кислоты (ДАК).

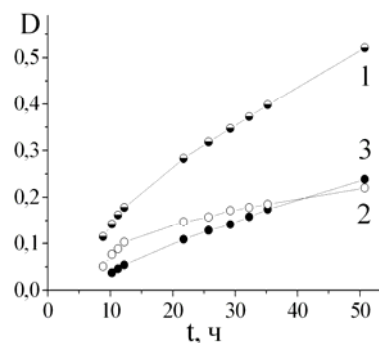
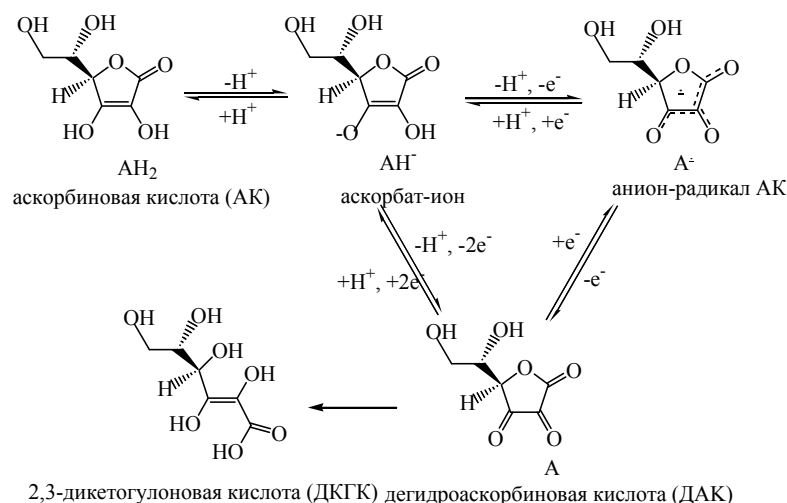


Рисунок 2. Зависимость оптической плотности (D) от времени (t) для частиц, образовавшихся в растворе АК в ДМСО: 1 - АН^- , 2 - А^{2-} , 3 – ДКГК.

При спектрофотометрическом исследовании раствора АК в ДМСО получены зависимости оптической плотности образованных в данном растворе частиц от времени (рисунок 2). Зависимость оптической плотности от времени для анион-радикала АК имеет вид кривой с насыщением, что говорит о протекании обратимого процесса окисления АК до ДАК согласно схеме:



АК, образованные ею промежуточные радикальные частицы и ДАК представляют эффективную редокс-систему, обладающую высокой витаминной активностью. Переход АК в ДАК двухэтапный: на первом этапе из молекула АК (АН_2) образуется аскорбат-ион АН^- , а на втором аскорбат-ион трансформируется в анион-радикал А^{2-} . Далее они диспропорционируют с образованием АК и ДАК [9]. В дальнейшем ДАК необратимо гидролизуется с образованием 2,3-дикетогулоновой кислоты (ДКГК), которая может претерпевать дальнейшие изменения. Система АК биологических объектов обладает витаминными свойствами, но ДКГК, образующаяся из ДАК, уже лишена биологической активности.

Таблица 1. Наблюдаемые формы аскорбиновой кислоты в растворе ДМСО и значения соответствующей им длины волны поглощения (λ).

Частица	λ , нм	
	экспериментальное	литературное [11]
АН_2	253-255	245-265
АН^-	289-291	280
А^{2-}	384-387	360
ДКГК	516-525	520

В таблице 1 представлены наблюдаемые частицы окислительно-восстановительной системы АК, существующей в растворе АК в ДМСО, и приведены соответствующие каждой частице

значения длины волны поглощения. Значение коэффициента экстинкции для АК в водных средах в разных работах варьировалось от 7500 до 16650 л/(моль·см), что объясняется быстрым окислением АК в нейтральных и слабокислых растворах [10]. В УФ-области ДАК имеет максимум поглощения при 220 нм, величина коэффициента экстинкции составляет 720 л/(моль·см). Анион-радикал АК поглощает при 360 нм с коэффициентом экстинкции 3700 л/(моль·см).

В данных условиях АК автоокисляется до дегидроаскорбиновой кислоты (ДАК), которая претерпевает дальнейшее необратимое окисление до 2,3-дикетогулоновой кислоты (ДКГК). Доказано существование в апротонной среде редокс-системы АК, включающей в себя аскорбат-ион AH_2^- , анион-радикал $\text{A}^{\cdot-}$ и ДАК.

УФ-спектрофотометрическим методом исследованы водная и органическая фазы системы инициированного окисления кумола в воде в присутствии АК. В исследуемых растворах обнаружено несколько форм АК, каждую из которых фиксировали на определенной длине волны поглощения, соответствующей литературным данным [11].

Как показано в таблице 2, распределение АК между органической и водной фазами исследуемой смеси до начала процесса окисления, когда количество АК в реакционной смеси было достаточное (согласно взятой навеске), составляло 15.2 % и 84.8 % соответственно.

Таблица 2. Распределение аскорбиновой кислоты между органической и водной фазами системы инициированного окисления кумола в воде до начала процесса окисления и по окончании.

Частица	λ , нм	Распределение, %	
		Органическая фаза	Водная фаза
AH_2^-	244-246	15.2	84.8
		43.4*	56.6*
$\text{AH}^{\cdot-}$	289-291	78.3	21.7
		64.4*	35.6*

* - для окисленных растворов

Исследование органической и водной фаз окисленной смеси, когда баланс АК в ней смещен в сторону окисленной формы – ДАК, свидетельствует примерно о равном распределении остаточного количества АК между фазами. Аскорбат-ион большей частью содержится в органической фазе как до начала окисления исследуемой системы, так и после. Важно отметить тот факт, что подобное соотношение для форм АК при распределении между фазами сохраняется во всем рабочем диапазоне концентраций АК (0.0001-0.01 моль/л) в исследуемой смеси.

В рамках поставленной задачи ЯМР-спектроскопическим методом идентифицированы продукты инициированного окисления АК в апротонной среде. В таблице 3 приведены данные по ^{13}C ЯМР спектрам АК, ДАК и ДКГК [12], а также исследуемого раствора до окисления (исходная АК) и окисленного раствора (продукт). Как видно из таблицы 3, полученный в ходе эксперимента продукт имеет схожие химические сдвиги с ДАК, предполагая аналогичную структуру. Таким образом, доказано, что в данных условиях АК окисляется только до ДАК.

Таблица 3 Данные по ^{13}C ЯМР спектрам L-аскорбиновой кислоты (L-АК), L-дегидроаскорбиновой кислоты (L-ДАК) и дикетогулоновой кислоты (ДКГК), а также исследуемой системы до окисления (исходная АК) и окисленной системы (продукт)

Вещество	Химические сдвиги, δ , м. д.					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
АК	170.6	117.9	152.9	74.8	68.3	61.9
исходная АК	170.68	117.23	152.95	74.59	68.31	61.95
ДАК	173.6	91.4	105.7	87.6	73.0	76.2
ДКГК	174.5	94.7	94.4	74.6	68.6	62.5
Продукт	171.28	92.21	102.97	84.59	69.78	75.15

Изучение инициированного АИБН окисление АК в апротонной среде при температуре 348 К показало, что единственным продуктом окисления является ДАК, дальнейшее окисление ДАК в данных условиях не происходит.

Выводы

В данной работе спектрально подтверждено образование и существование окисленной, восстановленной и ионных форм АК в апротонной среде и значения длинны волны поглощения этими частицами согласуются с литературными данными. Показано, что в условиях эксперимента АК выполняет антиоксидантную функцию, окисляясь при этом до ДАК. На основании полученных результатов спектрального исследования доказана возможность существования окислительно-восстановительной системы АК не только в водных растворах, но и в органической среде. Таким образом, АК выполняет антиоксидантные функции не только в водной среде, как принято считать, но и в органической фазе.

Для дальнейшего изучения антиоксидантных свойств АК целесообразно исследовать радикально-цепные окислительные процессы органических гидрофобных субстратов ингибированные АК в апротонной среде, где реализуются гомофазные условия проведения эксперимента.

Литература

1. Yamamoto I., Tai A., Fujinami Y., Sasaki K., Okazaki S. Synthesis and Characterization of a Series of Novel Monoacylated Ascorbic Acid Derivatives, 6-O-Acyl-2-O-r-D-glucopyranosyl-L-ascorbic Acids, as Skin Antioxidants // *J. Med. Chem.* – 2002. – Vol. 45. – P. 462-468.
2. Nielsen J. H., Kristiansen G. H., Andersen H. J. Ascorbic Acid and Ascorbic Acid 6-Palmitate Induced Oxidation in Egg Yolk Dispersions // *J. Agric. Food Chem.* – 2000. – Vol. 48. – P. 1564-1568.
3. Skrovankova S., Mlcek J., Sochor J., Baron M., Kynicky J., Jurikova T. Determination of Ascorbic Acid by Electrochemical Techniques and other Methods // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – Vol. 10. – P. 2421-2431.
4. Wang Y.-N., Lau K.-Ch., Lam W. W. Y., Man W.-L., Leung Ch.-F., Lau T.-Ch. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Ascorbic Acid in Aqueous Solutions by a trans-Dioxoruthenium(VI) Complex // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48. – P. 400-406.
5. Uluata S., McClements D.J., Decker E.A. How the multiple antioxidant properties of ascorbic acid affect lipid oxidation in oil-in-water emulsions // *J. Agric. Food Chem.* – 2015. – Vol. 63. – P. 1819-1824.
6. Bradshaw M. P., Prenzler P. D., Scollary G. R. Ascorbic Acid-Induced Browning of (+)-Catechin In a Model Wine System // *J. Agric. Food Chem.* – 2001. – Vol. 49. – P. 934-939.
7. Jayasinghe C., Gotoh N., Wada S. Pro-oxidant/antioxidant behaviours of ascorbic acid, tocopherol, and plant extracts in n-3 highly unsaturated fatty acid rich oil-in-water emulsions // *Food Chem.* – 2013. – Vol. 141. – P. 3077-3084.
8. Liao M.-L., Seib P. A. Chemistry of L-ascorbic Acid Related to Foods // *Food Chem.* – 1988. – Vol. 30. – P. 289-312.
9. Retsky K.L., Freeman M.W., Frei B. Ascorbic acid oxidation product(s) protect human low density lipoprotein against atherogenic modification // *J. Biol. Chem.* - 1993. - Vol. 268. - P. 1304-1309.
10. Yuan J.-P., Chen F. Degradation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution // *J. Agric. Food Chem.* - 1998. - Vol. 46, №12. - P. 5078-5082.
11. Рудакова Л.В., Савушкин Р.В., Хрипушин В.В., Селеменев В.Ф. Многопараметрическая оптимизация состава смешанных растворителей для экстракции и спектрофотометрического определения аскорбиновой и никотиновой кислот // *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация.* - 2008. - № 1. - С. 32-36.
12. Dabbagh H. A., Azami F., Farrokhpour H. Y., Chermahini A. N. UV-vis, NMR and FT-IR spectra of tautomers of vitamin C. Experimental and DFT calculations. // *J. Chil. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 59. – P. 2588-2594.

References

1. Yamamoto I., Tai A., Fujinami Y., Sasaki K., Okazaki S. Synthesis and Characterization of a Series of Novel Monoacylated Ascorbic Acid Derivatives, 6-O-Acyl-2-O-r-D-glucopyranosyl-L-ascorbic Acids, as Skin Antioxidants // *J. Med. Chem.* – 2002. – Vol. 45. – P. 462-468.
2. Nielsen J. H., Kristiansen G. H., Andersen H. J. Ascorbic Acid and Ascorbic Acid 6-Palmitate Induced Oxidation in Egg Yolk Dispersions // *J. Agric. Food Chem.* – 2000. – Vol. 48. – P. 1564-1568.

3. Skrovankova S., Mlcek J., Sochor J., Baron M., Kynicky J., Jurikova T. Determination of Ascorbic Acid by Electrochemical Techniques and other Methods // Int. J. Electrochem. Sci. – 2015. – Vol. 10. – P. 2421-2431.
4. Wang Y.-N., Lau K.-Ch., Lam W. W. Y., Man W.-L., Leung Ch.-F., Lau T.-Ch. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Ascorbic Acid in Aqueous Solutions by a trans-Dioxoruthenium(VI) Complex // Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 48. – P. 400-406.
5. Uluata S., McClements D.J., Decker E.A. How the multiple antioxidant properties of ascorbic acid affect lipid oxidation in oil-in-water emulsions // J. Agric. Food Chem. – 2015. – Vol. 63. – P. 1819-1824.
6. Bradshaw M. P., Prenzler P. D., Scollary G. R. Ascorbic Acid-Induced Browning of (+)-Catechin In a Model Wine System // J. Agric. Food Chem. – 2001. – Vol. 49. – P. 934-939.
7. Jayasinghe C., Gotoh N., Wada S. Pro-oxidant/antioxidant behaviours of ascorbic acid, tocopherol, and plant extracts in n-3 highly unsaturated fatty acid rich oil-in-water emulsions // Food Chem. – 2013. – Vol. 141. – P. 3077-3084.
8. Liao M.-L., Seib P. A. Chemistry of L-ascorbic Acid Related to Foods // Food Chem. – 1988. – Vol. 30. – P. 289-312.
9. Retsky K.L. Freeman M.W., Frei B. Ascorbic acid oxidation product(s) protect human low density lipoprotein against atherogenic modification // J. Biol. Chem. - 1993. - Vol. 268. - P. 1304-1309.
10. Yuan J.-P., Chen F. Degradation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution // J. Agric. Food Chem. - 1998. - Vol. 46, №12. - P. 5078-5082.
11. Rudakova L.V., Savushkin R.V., Khripushin V.V., Selemenev V.F. Multiparameter optimization of a composition of the mixed solvents for extraction and spectrophotometric definitions of ascorbic and nicotinic acids. // Proceeding of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy. - 2008. - № 1. - P. 32-36.
12. Dabbagh H. A., Azami F., Farrokhpour H. Y., Chermahini A. N. UV-vis, NMR and FT-IR spectra of tautomers of vitamin C. Experimental and DFT calculations. // J. Chil. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 59. – P. 2588-2594.

Поступила до редакції 11 квітня 2017 р.

О.В. Смирнова, І.В. Єфімова, Й.О. Опейда. Спектральне дослідження форм аскорбінової кислоти в процесах радикально-ланцюгового окиснення в апротонних середовищі.

УФ-спектрофотометрично підтверджено існування відновленої, окисленої та іонних форм аскорбінової кислоти в розчинах, отриманих в результаті автоокиснення аскорбінової кислоти в апротонному середовищі і окиснення органічного субстрату в присутності аскорбінової кислоти. Методом ЯМР-спектроскопії показано, що аскорбінова кислота в процесі інгібування радикально-ланцюгового окиснення органічного субстрату в апротонному середовищі при температурі 348 К необоротно окиснюється до дегідроаскорбінової кислоти. Доведено, що подальшого окиснення дегідроаскорбінової кислоти з утворенням 2,3-дикетогулонової кислоти в даних умовах не відбувається.

Ключові слова: аскорбінова кислота, дегідроаскорбінової кислота, радикально-ланцюгове окиснення, УФ-, ЯМР-спектроскопія.

O.V. Smirnova, I.V. Efimova, I.O. Opeida. Spectral study of ascorbic acid forms in radical chain oxidation processes in aprotic medium.

UV-spectrophotometrically confirmed the existence of reduced, oxidized and ionic forms of ascorbic acid in solutions obtained as a result of auto-oxidation of ascorbic acid in aprotic medium and oxidation of organic substrate in the ascorbic acid presence. NMR spectroscopy showed that ascorbic acid during the inhibition of radical chain oxidation of an organic substrate in the aprotic medium at 348 K irreversibly oxidizes to dehydroascorbic acid. It has been proved that further dehydroascorbic acid oxidation with the 2,3-diketogulonic acid formation does not occur under these conditions.

Keywords: ascorbic acid, dehydroascorbic acid, radical chain oxidation, UV, NMR spectroscopy.

УДК 547:543.51

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АРИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ОНОВ**В.С. Толкунов*, О.В. Смирнова*, А.С. Толкунов*, С.В. Толкунов***

Разработан метод получения разномещенных 5-арил-1,2,4-триазол-3-онов, термической циклизацией амидразонов, получаемых *in situ* из метил бензимидазатов и метилкарбазата. Предложена оптимальная методика восстановления нитрофенилтриазолонов сульфидом натрия в диоксане. Соответствующие аминоксипроизводные фенилтриазолонов синтезировали карбонилированием бромфенилтриазолонов окисью углерода в присутствии [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладия (II) (Pd(dppf)Cl₂) и триэтиламина в метаноле. Показано что, окисление толилтриазолона перманганатом калия в щелочной среде сопровождается деструкцией триазолонового цикла и приводит к терефталевой кислоте. Полученные аминоксифенил- и карбоксифенил-1,2,4-триазол-3-оны представляют интерес в плане изучения биологической активности, а также для дальнейшей химической модификации.

Карбоксипроизводные фенилтриазолонов синтезировали карбонилированием бромфенилтриазолонов окисью углерода в присутствии [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладия (II) (Pd(dppf)Cl₂) и триэтиламина в метаноле. Показано что, окисление толилтриазолона перманганатом калия в щелочной среде сопровождается деструкцией триазолонового цикла и приводит к терефталевой кислоте. Полученные аминоксифенил- и карбоксифенил-1,2,4-триазол-3-оны представляют интерес в плане изучения биологической активности, а также для дальнейшей химической модификации.

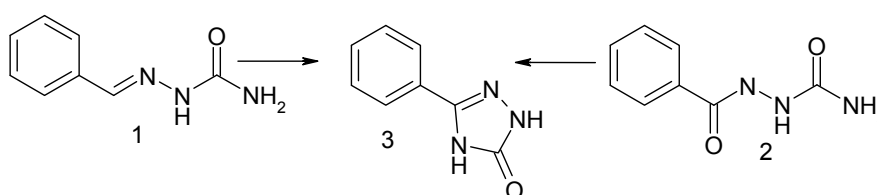
Ключевые слова: циклизация, карбонилирование, 5-арил-1,2,4-триазол-3-оны, метил карбазат, метил арилкарбоксимидазаты, [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладий (II).

Введение

1,2,4-Триазол-3-оны представляют интерес, главным образом, как фармакологически значимые соединения, активность которых зависит от характера заместителей у атомов N-2, N-4 и C-5 [1-4]. Среди них обнаружены вещества с противоопухолевыми свойствами [1], агонисты PPAR рецепторов [2] и антагонисты нейрокинаина 1 (NK₁) [3]. 2,5-Биарил-1,2,4-триазол-3-оны и 4,5-биарил-1,2,4-триазол-3-оны известны как активаторы калиевых (Maxi-K₂) каналов [4]. Триазолоны могут найти применение и в аналитических целях – в качестве хемосенсоров катионов Hg²⁺ и Cu²⁺ [5].

Цель настоящего исследования – разработка методов синтеза 5-арил-1,2,4-триазол-3-онов, содержащих в арильном кольце amino- и карбоксигруппы, легко поддающиеся дальнейшей химической модификации.

В настоящее время для получения 5-арил-1,2,4-триазол-3-онов предложено несколько общих синтетических подходов. Это окислительная циклизация семикарбазидов ариальдегидов (1) [6, 7], а также щелочная циклизация ацилсемикарбазидов (2) (схема 1) [8, 9].

**Схема 1**

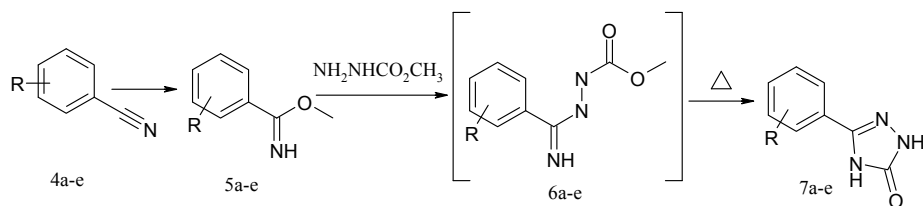
Первый метод неудобен тем, что исходные семикарбазоны (1) трудно растворимы практически во всех органических растворителях и поэтому наработка значительных количеств триазолонов (3) труднодостижимая задача. Щелочная циклизация ацилсемикарбазидов (2) зависит от заместителей в бензольном кольце и проходит, как правило, с выходами 10-30 % [8], редко до 50 % [9]. Побочный процесс в этом методе – гидролиз семикарбазидов (2) до соответствующих бензойных кислот.

Обсуждение результатов

Для синтеза целевых арилтриазолонов (7a-e) использовалась термическая циклизация амидразонов (6), получаемых *in situ* из метил бензимидазатов (5) и метилкарбазата (схема 2). Перво-

* Институт физико-органической химии и углеродных соединений им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

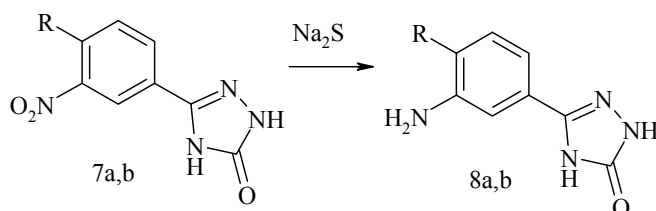
начально, при взаимодействии метил арилкарбоксиимидатов (**5a-e**) с метилкарбазатом образуются амидразоны (**6a-e**). Это быстрый процесс, проходящий при комнатной температуре, тогда как циклизация образующихся амидразонов (**6**) требует длительного выдерживания при высоких температурах. Выходы арилтриазолонов (**7a-e**) 64-78 %.



4-7 **a** R=3-NO₂, **b** 4-CH₃, 3-NO₂, **c** 3-Br, **d** 4-Br, **e** 4-CH₃.

Схема 2

Из-за низкой растворимости исходных нитрофенилтриазолонов (**7a, b**) и конечных аминотриазолонов (**8a, b**) при восстановлении водородом на катализаторе 10 % Pd/C образуются смеси этих веществ. Приемлемые результаты получены восстановлением сульфидом натрия в диоксане по методу, описанному в работе [10] (схема 3).

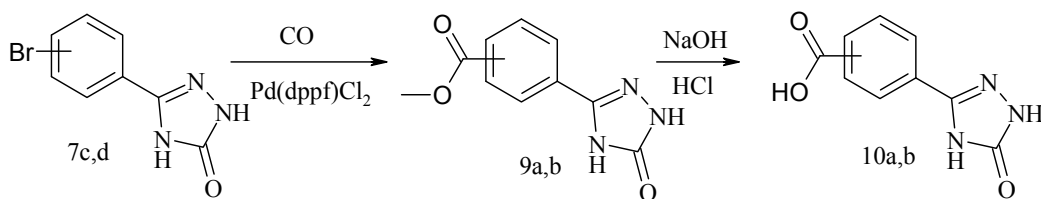


8a R=H, **b** R=CH₃.

Схема 3

Катализируемые комплексами палладия реакции органических галогенидов с монооксидом углерода в присутствии нуклеофилов широко используются в органическом синтезе в качестве мягких и селективных методов получения карбонильных соединений [11,12].

Синтез карбоксипроизводных фенилтриазолонов проводили карбонилированием соответствующих бромфенилтриазолонов (**7c, d**) окисью углерода в присутствии [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладия (II) (Pd(dppf)Cl₂) и триэтиламина в метаноле. Выходы карбоксиметилпроизводных (**9a, b**) 70 % (схема 4).



9 a 3-CO₂CH₃, **b** 4-CO₂CH₃, **10 a** 3-CO₂H, **b** 4-CO₂H.

Схема 4

4-(5-Оксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)бензоат (**10b**) практически не растворим в органических растворителях, что делает не возможным спектральный анализ соединения. Поэтому была синтезирована соответствующая литиевая соль, для которой получены спектры ЯМР ¹H и ¹³C.

Другие методы получения соединений (**9, 10**) не дали положительных результатов. Так, окисление толилтриазолона (**7e**) перманганатом калия в щелочной среде сопровождается деструкцией триазолонового цикла и приводит к терефталевой кислоте (схема 5), а реакция метил 4-[имино(метокси)метил]бензоата с метилкарбазатом завершается образованием неразделимой смеси эфира (**9b**) и производных терефталевой кислоты.

Причем содержание (**9b**) не превышало 10 % по данным хромато-масс анализа.

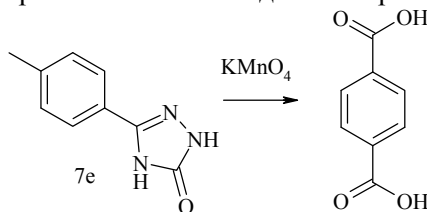


Схема 5

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР зарегистрированы на приборе Bruker AMX400 400 МГц (^1H) и 100 МГц (^{13}C). Растворитель – DMSO- D_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры ЖХ/МС записаны на системе, включающей жидкостной хроматограф Agilent 1100 Series и масс-спектрометр Agilent Technologies LC/MSD VL (с химической ионизацией), ELSD Sedex 75. Реактивы и растворители получены от компании «Enamin». Метил арилкарбоксоимидаты (**5a-e**) получены по стандартным методикам и использовались без очистки [13].

Общая методика получения замещенных 5-(арил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7a-e). Смесь метил карбазата (0.13 моль) и метил бензимидаата (**5**) (0.1 моль) в 200 мл безводного метанола кипятят 5 часов. Растворитель удаляют при пониженном давлении, прибавляют 150 мл безводного диметилформамида и реакционную массу кипятят 20 часов. Растворитель упаривают в вакууме, прибавляют 150 мл 5 % водного раствора NaOH, перемешивают 1 час, фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, кристаллизуют из диметилформамида.

5-(3-Нитрофенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7a). Выход 65 %. Т.пл. 310 °С. Найдено, %: С 46.70, Н 2.96, N 27.10. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 46.61, Н 2.93, N 27.18. ЯМР ^1H : 7.76 (1H, т, $J=8$ Гц, 5-H), 8.2 (1H, д, $J=8$ Гц, 6-H), 8.3 (1H, д, $J=8$ Гц, 4-H), 8.60 (1H, с, 1-H), 11.90 (1H, с, NH), 12.30 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 207$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

5-(4-Метил-3-нитрофенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7b). Выход 70 %. Т.пл. >360 °С. Найдено, %: С 49.16, Н 3.57, N 25.39. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 49.09, Н 3.66, N 25.44. ЯМР ^1H : 2.55 (3H, с, CH_3), 7.61 (1H, д, $J=7.6$ Гц, 5-H), 7.99 (1H, д, $J=7.6$ Гц, 6-H), 8.37 (1H, с, 2-H), 11.86 (1H, с, NH), 12.20 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 221$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

5-(3-Бромфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7c). Выход 64 %. Т.пл. 359 °С. Найдено, %: С 40.16, Н 2.59, N 17.43. $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrN}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 40.03; Н 2.52; N 17.50. ЯМР ^1H : 7.42 (1H, т, $J=6.4$ Гц, 5-H), 7.61 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 4-H), 7.78 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 6-H), 7.95 (1H, с, 1-H), 11.82 (1H, с, NH), 12.10 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 240$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

5-(4-Бромфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7d). Выход 78 %. Т.пл. >360 °С. Найдено, %: С 40.10, Н 2.50, N 17.57. $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrN}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 40.03, Н 2.52, N 17.50. ЯМР ^1H : 7.66 (2H, д, $J=8.4$ Гц, 3,5-H), 7.71 (2H, д, $J=8.4$ Гц, 2,6-H), 11.62 (1H, с, NH), 11.93 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 240$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

5-(4-Метилфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (7e). Выход 77 %. Т.пл. 240 °С. Найдено, %: С 61.61, Н 5.24, N 23.90. $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 61.70, Н 5.18, N 23.99. ЯМР ^1H : 2.30 (3H, с, CH_3), 7.50 (2H, д, $J=8.0$ Гц, 3,5-H), 7.61 (2H, д, $J=8.0$ Гц, 2,6-H), 11.60 (1H, с, NH), 11.89 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 176$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Общая методика получения 5-(3-аминофенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-онов (8a, b). К перемешиваемой суспензии 12 г (0,055 моль) нитротриазолонов (**7a, b**) в 100 мл диоксана прибавляют раствор 31 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 100 г воды. По мере добавления раствора сульфида натрия к суспензии не растворимого в диоксане исходного соединения, наблюдается выделение тепла, и гомогенизация реакционной смеси. Раствор перемешивают при 100 °С в течение 2 часов. Диоксан упаривают в вакууме. Остаток разбавляют 100 мл воды и подкисляют уксусной кислотой. Выпадает бесцветный осадок. Для очистки полученное соединение переосаждают уксусной кислотой из раствора в 5 % бикарбоната натрия, затем кристаллизуют из диметилформамида.

5-(3-Аминофенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (8a). Выход 74 %. Т.пл. 324 °С. Найдено, %: С 54.45; Н 4.52; N 31.89. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 54.54, Н 4.58, N 31.80. ЯМР ^1H :

5.40 (2H, с, NH₂), 6.63 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 4-Н), 6.89 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 6-Н), 7.05 (1H, с, 2-Н), 7.10 (1H, т, $J=6.4$ Гц, 5-Н), 11.55 (1H, с, NH), 11.85 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 177$ [M + H]⁺.

5-(3-Амино-4-метилфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-он (8b). Выход 76 %. Т.пл. 340 °С. Найдено, %: С 56.75; Н 5.36; N 29.49. C₉H₁₀N₄O. Вычислено, %: С 56.83; Н 5.30; N 29.46. ЯМР ¹H: 2.11 (3H, с, CH₃), 5.01 (2H, с, NH₂), 6.89 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 5-Н), 6.98 (1H, д, $J=6.4$ Гц, 6-Н), 7.11 (1H, с, 2-Н), 11.50 (1H, с, NH), 11.80 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 191$ [M + H]⁺.

Метил 3-(5-оксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)бензоат (9a). К суспензии 5-(3-бромфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-она (7c) (24 г, 0.1 моль) в метаноле (700 мл) прибавляют триэтиламин (20.2 г, 0.2 моль), Pd(dppf)Cl₂ (7.3 г, 0.01 моль) и выдерживают в атмосфере СО (30 атм) 24 часа при 90 °С. Охлаждают, выпавший в осадок эфир отфильтровывают, промывают метанолом затем водой. Кристаллизуют из диметилформамида. Выход 76 %. Т.пл. >300 °С. Найдено, %: С 54.75; Н 4.18; N 19.23. C₁₀H₉N₃O₃. Вычислено, %: С 54.80; Н 4.14; N 19.17. ЯМР ¹H: 3.86 (3H, с, CH₃), 7.62 (1H, т, $J=7.6$ Гц, 5-Н), 7.2 (2H, м, 4,6-Н), 8.39 (1H, с, 2-Н), 11.78 (1H, с, NH), 12.18 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 220$ [M + H]⁺.

Метил 4-(5-оксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)бензоат (9b) получают карбонилированием 5-(4-бромфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-она (7d) по методике, аналогичной приведенной выше для соединения (9a). Выход 76 %. Т.пл. >360 °С. Найдено, %: С 54.77; Н 4.20; N 19.22. C₁₀H₉N₃O₃. Вычислено, %: С 54.80; Н 4.14; N 19.17. ЯМР ¹H: 3.90 (3H, с, COOCH₃), 8.05 (2H, д, $J=6.4$ Гц, 3,5-Н), 8.10 (2H, д, $J=6.4$ Гц, 2,6-Н), 10.77 (1H, с, NH). MS (ESI): $m/z = 220$ [M + H]⁺.

3-(5-Оксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)бензойная кислота (10a). К суспензии метилбензоата (9a) 2.1 г (0.01 моль) в 100 мл метанола прибавляют раствор 1.2 г (0.03 моль) NaOH в 10 мл воды и кипятят до полного растворения. Метанол упаривают, остаток растворяют в воде, фильтруют и подкисляют до pH 2. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячей водой. Выход 98 %. Т.пл. >360 °С. Найдено, %: С 52.76; Н 3.40; N 20.42. C₉H₇N₃O₃. Вычислено, %: С 52.69; Н 3.44; N 20.48. ЯМР ¹H: 7.60 (1H, т, $J=7.6$ Гц, 5-Н), 7.98 (1H, д, $J=7.6$ Гц, 4-Н), 7.78 (1H, д, $J=7.6$ Гц, 6-Н), 8.39 (1H, с, 2-Н), 11.20 (1H, с, NH), 12.20 (1H, с, NH), 13.25 (1H, с, COOH). MS (ESI): $m/z = 206$ [M + H]⁺.

Литиевая соль 4-(5-оксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)бензоата (10b). К суспензии метилбензоата (9b) 2.1 г (0.01 моль) в 100 мл метанола прибавляют раствор 1.2 г (0.03 моль) NaOH в 10 мл воды и кипятят до полного растворения. Метанол упаривают, остаток растворяют в воде, фильтруют и подкисляют до pH 2. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячей водой. Выход 98 %. Т.пл. >360 °С. Кислоту растворяют в растворе карбоната лития (0.06 моль). Раствор упаривают до начала кристаллизации. Охлаждают, литиевую соль отфильтровывают, промывают спиртом, эфиром и сушат. ЯМР ¹H: 7.80 (2H, м, 3,5-Н), 8.10 (2H, м, 2,6-Н), 12.30 (1H, с, NH). ЯМР ¹³C: 124 (2C), 128, 130 (2C), 140, 146, 158, 170.

Литература / References

1. Demirbas N., Ugurluoglu R., Demirbas A. Synthesis of 3-Alkyl(Aryl)-4-alkylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones and 3-Alkyl-4-alkylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones as Antitumor Agents. // Bioorg. Med. Chem. – 2002. - № 10. - P. 3717 3723.
2. Xu Y., Mayhugh D., Saeed A., Wang X., Thompson R.C., Dominianni S.J., Kauffman R.F., Sing J., Bean J.S., Bensch W.R., Barr R.J., Osborne J., Montrose-Rafizadeh C., Zink R.W., Yumibe N.P., Huang N., Luffer-Atlas D., Rungta D., Maise D.E., Mantlo N.B. Design and synthesis of a potent and selective triazolone-based peroxisome proliferator-activated receptor α agonist. // J. Med. Chem. - 2003. - Vol. 46, № 24. - P. 5121 5124.
3. Cowden C.J., Wilson R.D., Bishop B.C., Cottrell I.F., Davies A.J., Dolling U. H. A new synthesis of 1,2,4-triazolin-5-ones: application to the convergent synthesis of an NK1 antagonist. // Tetrahedron Letters. – 2000. - Vol. 41. - P. 8661–8664.
4. Romine J.L., Martin S.W., Meanwell N.A., Gribkoff V.K., Boissard C.G., Dworetzky S.I., Natale J., Moon S., Ortiz A., Yeleswaram S., Pajor L., Starrett Q. G., J. E., Jr. 3-[(5-Chloro-2-hydroxyphenyl)methyl]-5-[4-(trifluoromethyl)phenyl]-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-one, BMS-191011: Opener of Large-Conductance Ca²⁺-Activated Potassium (Maxi-K) Channels, Identification, Solubility, and SAR. // J. Med. Chem. – 2007. - Vol. 50. - P. 528 542.

5. Malkondur S., Erdemir S. A triphenylamine based multi-analyte chemosensor for Hg^{2+} and Cu^{2+} ions in $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$. // *Tetrahedron*. – 2014. – Vol. 70, № 35. – P. 5494 5498.
6. Milcent R., Nguyen T.-H. Reactions of Sulfur Monochloride with some Aromatic Aldehyde Semicarbazones and Thiosemicarbazones: New Syntheses of Substituted 2,4-Dihydro-1,2,4-triazol-3-ones, 2,4-Dihydro-1,2,4-triazole-3-thiones and 2-Amino-1,3,4-oxadiazoles. // *J. Heterocyclic Chem.* – 1986. – Vol. 23. – P. 881 883.
7. Ram R.N., Kiran V. Regeneration of carbonyl compounds from semicarbazones by copper (II) chloride dihydrate. // *Tetrahedron Letters*. – 1991. – Vol. 32, № 41. – P. 5829 5832.
8. Park J., Chae J. Facile Access to a Variety of 2,5-Biaryl-1,2,4-triazol-3-ones via Regioselective N-Arylation of Triazolones. // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2010. – Vol. 31, № 8. – P. 2143 2146.
9. Mazzone G., Puglisi G., Corsaro A., Panico A., Bonina F., Amico-Roxas M., Caruso A., Trombadore S. Cyclic derivatives from alkoxybenzohydrazides. Synthesis of pyrazoles, pyrroles and triazol-5-ones of pharmaceutical interest. // *European J. Med. Chem.* – 1986. – Vol. 21, № 4. – P. 277 284.
10. Lin Y.-I., Lang S.A. Selective Reduction of Nitro-Heterocycles with Sodium Sulfide in Aqueous p-Dioxane. // *J. Heterocyclic Chem.* – 1980. – Vol. 17. – P. 1273 1275.
11. Manirul I.S., Kajari G., Singha R.A., Ali M.R. Polymer supported Pd catalyzed carbonylation of aryl bromides for the synthesis of aryl esters and amides. // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4, № 73. – P. 38986 38999.
12. Kubota K., Kurebayashi H., Miyachi H., Tobe M., Onishi M., Isobe Y. Synthesis and structure–activity relationship of tricyclic carboxylic acids as novel anti-histamines. // *Bioorg. & Med. Chem.* – 2011. – Vol. 19. – P. 3005 3021.
13. Yngve U., Khan T.S., Bergstrom M., Langstrom B. Labelling of octreotide using ^{76}Br -prosthetic groups. // *J. Labelled Cpd Radiopharm.* – 2001. – Vol. 44. – P. 561 573.

Поступила до редакції 11 квітня 2017 р.

В.С. Толкунов, О.В. Смирнова, А.С. Толкунов, С.В. Толкунов. Синтез функціональнозаміщених 5-арил-1,2,4-триазол-3-онів.

Розроблено метод отримання різнозаміщених 5-арил-1,2,4-триазол-3-онів, термічною циклізацією амідразонів, отриманих *in situ* з метил бензімідатів і метилкарбазат. Запропоновано оптимальну методику відновлення нітрофенілтриазолонів сульфідом натрію в діоксані. Відповідні аміноарилтриазолони отримані з виходами 74-76%. Карбоксипохідні фенілтриазолонів синтезували карбонілюванням бромфенілтриазолонів монооксидом карбону в присутності [1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен]-діхлорпалладія (II) і триетиламіну в метанолі. Показано що, окиснення толілтриазолону перманганатом калію в лужному середовищі супроводжується деструкцією триазолонового циклу і призводить до терефталієвої кислоти. Отримані амінофеніл- і карбоксифеніл-1,2,4-триазол-3-они представляють інтерес в плані вивчення біологічної активності, а також для подальшої хімічної модифікації.

Ключові слова: циклізація, карбонілювання, 5-арил-1,2,4-триазол-3-они, метил карбазат, метил арилкарбоксимідати, [1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен]-діхлорпалладій (II).

V.S. Tolkunov, O.V. Smirnova, A.S. Tolkunov, S.V. Tolkunov. Synthesis of functionally substituted of 5-aryl-1,2,4-triazol-3-ones.

A method for the preparation of variously substituted 5-aryl-1,2,4-triazol-3-ones, thermal cyclization of amidrazones obtained *in situ* from methyl benzimidates and methylcarbazate has been developed. An optimal procedure for the reduction of nitrophenyltriazolones with sodium sulfide in dioxane is proposed. The corresponding aminoaryltriazolones were obtained in 74-76% yields. Carboxyderivatives of phenyltriazolones were synthesized by carbonylation of the corresponding bromophenyltriazolones with carbon monoxide in the presence of [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium (II) and triethylamine in methanol. It has been shown that the oxidation of tolyl triazolone with potassium permanganate in an alkaline medium is accompanied by the destruction of the triazolone ring and leads to terephthalic acid. The obtained aminophenyl- and carboxyphenyl-1,2,4-triazol-3-ones are of interest in terms of studying biological activity, as well as for further chemical modification.

Keywords: cyclization, carbonylation, 5-aryl-1,2,4-triazol-3-ones, methyl carbazate, methyl arylcarboxyimides, [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium (II).

УДК 547.567.5

**ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ 2,3-ДИМЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНА
К ПРОИЗВОДНЫМ 1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНА****С.А. Коновалова*, А.П. Авдеенко*, Е.Н. Лысенко†**

N-Арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимины присоединяют 2,3-диметил-1,3-бутадиен по свободной связи $C^5=C^6$ хиноидного ядра с образованием N-(6,7-диметил-4-оксо-4а,5,8,8а-тетрагидронафтаден-1(4Н)-илиден)-4-метилбензолсульфонамидов, которые в кислой среде переходят в таутомерные N-(4-гидрокси-6,7-диметил-5,8-дигидронафтаден-1-ил)арилсульфонамиды. N-Фенокси(бензилиден)ацетил-2,3-диметил-1,4-бензохинонмоноимины присоединяют 2,3-диметил-1,3-бутадиен по алкилзамещенной связи $C^2=C^3$ хиноидного ядра с образованием N-(4а,6,7,8а-тетраметил-4-оксо-4,4а-дигидронафтаден-1(8аН)-илиден)ациламидами.

Ключевые слова: 1,4-бензохинонмоноимин, реакция Дильса-Альдера, циклоприсоединение, 2,3-диметил-1,3-бутадиен.

Введение

Производные нафтохинона показывают широкий спектр биологической активности – используются в качестве противоопухолевых [1], ранозаживляющих [2], противовоспалительных, антимикробных и противопаразитарных препаратов [3]. Одним из удобных способов их синтеза является реакция Дильса-Альдера [4–6].

1,4-Бензохинон как эффективный диенофил в реакции Дильса-Альдера исследован достаточно хорошо, причем, первые публикации относятся ко второй половине 19 столетия [7–9]. В случае 1,4-бензохинонмоноимина и его производных Адамсом [10], Муре и сотрудниками [11–13] исследовано всего несколько представителей данного класса, что не дает возможности вывести закономерности влияния природы заместителей у атома азота хиноидного ядра на ход данной реакции. Следует также отметить, что в литературе [10–13] отсутствует информация о данных спектров ЯМР 1H полученных продуктов, возможной регио- и стереоселективности реакции.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе изучено взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов **Ia**, **IIa–c**, N-бензилиденацетил-1,4-бензохинонмоноимина **III** и N-феноксиацетил-1,4-бензохинонмоноимина **IV** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном **V**.

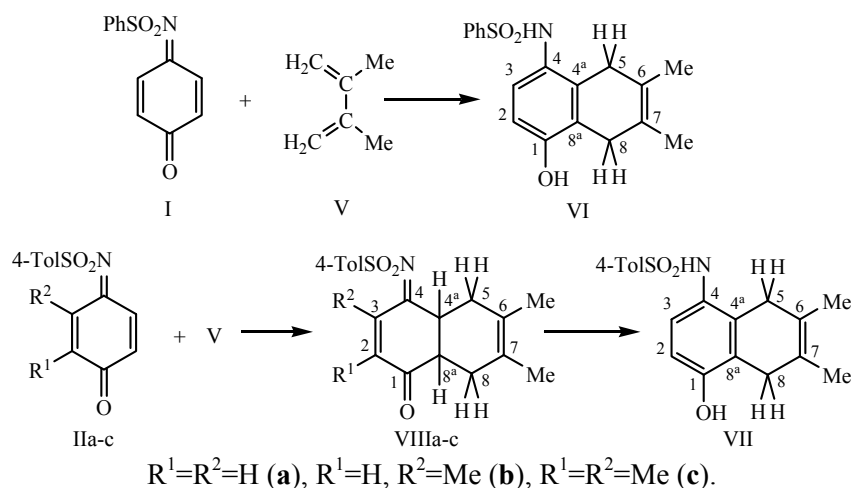
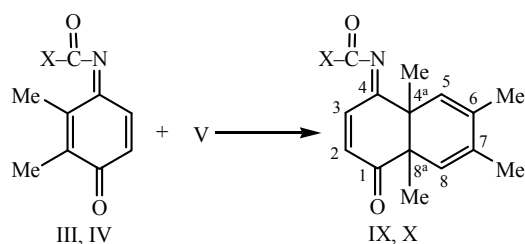
В результате реакции незамещенных в хиноидном ядре бензохинонмоноиминов **I**, **IIa** с бутадиеном **V** при комнатной температуре получены N-(4-гидрокси-6,7-диметил-5,8-дигидронафтаден-1-ил)арилсульфонамиды **VI**, **VII** (схема 1), а при пониженной (5–10 °C) – выделено соединение **VIIIa**. В случае алкилзамещенных в хиноидном ядре бензохинонмоноиминов **IIb**, **c** выделены N-(6,7-диметил-4-оксо-4а,5,8,8а-тетрагидронафтаден-1(4Н)-илиден)-4-метилбензолсульфонамиды **VIIIb**, **c** (схема 1). Ранее соединение **VI** было получено Адамсом, но в литературе отсутствуют данные его спектра ЯМР 1H , строение продуктов устанавливалось на основании ИК-спектров [10,14].

При взаимодействии бензохинонмоноиминов **III**, **IV** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном **V** выделены N-(4а,6,7,8а-тетраметил-4-оксо-4,4а-дигидронафтаден-1(8аН)-илиден)ациламидами **IX**, **X** (схема 2).

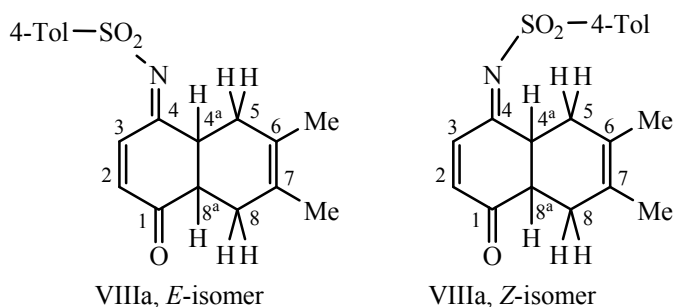
Состав и строение синтезированных соединений доказано на основании данных элементного анализа и спектров ЯМР 1H (табл. 1). В спектрах ЯМР 1H соединений **VI**, **VII** присутствуют синглеты протонов двух CH_2 -групп в области δ 2.89–2.97 и 3.00–3.11 м.д., а также дублеты протонов H^2 и H^3 в области δ 6.53–6.54 и 6.83–6.85 м.д., соответственно.

* Донбасская государственная машиностроительная академия (г. Краматорск, Донецкая обл.)

† Донецкий национальный медицинский университет (г. Лиман, Донецкая обл.)

Схема 1. Взаимодействие хинониминов **Ia**, **IIa-c** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеномСхема 2. Взаимодействие хинониминов **III**, **IV** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном

В спектрах ЯМР 1H соединений **VIIIa-c** зафиксированы дублеты протонов двух CH_2 -групп в области δ 2.12 и 2.70–2.72 м.д., уширенный синглет протона H^{4a} в области δ 3.11–3.15 м.д., а также мультиплет протона H^{8a} в области δ 3.23–4.41 м.д. Следует отметить, что в спектре ЯМР 1H соединения **VIIIa** присутствует двойной набор сигналов, что свидетельствует о наличии в растворе данного соединения *Z*- и *E*-изомеров с соотношением 0.67:0.33. Это обусловлено различным пространственным положением заместителя у атома азота за счет отсутствия стерических затруднений в положении 3 для реализации *E*-изомера. В соединениях **VIIIb-c** в положении 3 находится метильная группа – в результате в спектрах ЯМР 1H данных соединений присутствует только *Z*-изомер. Для *E*-изомера соединения **VIIIa** характерно значительное смещение химического сдвига протона H^3 в более слабое поле – 8.04 м.д. по сравнению с *Z*-изомером – 6.75 м.д. Это обусловлено экранированием положения 3 *E*-изомера объемным заместителем 4-TolSO₂.



Ранее подобные изомеры были обнаружены при взаимодействии N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с 1-метокси-1,3-бутадиеном [13].

В спектрах ЯМР 1H соединений **IX**, **X** присутствуют синглеты групп Me^{4a} в области δ 2.01–2.02 м.д. и Me^{8a} в области δ 2.14–2.25 м.д., синглеты протонов H^5 и H^8 в области δ 7.14–8.23 и 5.50–5.65 м.д., соответственно, а также два дублета протонов хиноидного ядра H^2 и H^3 в области δ 6.78–6.89 и 7.35–7.73 м.д., соответственно.

Таблица 1. Спектры ЯМР ^1H соединений (VI–X)

Номер соединения, растворитель	Химический сдвиг, δ , м.д.	
	протонов нафталинового цикла	протонов заместителя у атома азота
VI (CDCl_3)	1.61 с (3H, Me^6), 1.71 с (3H, Me^7), 2.89 с (2H, CH_2^5), 3.11 с (2H, CH_2^8), 6.05 уш.с (1H, NH), 6.54 д (1H, H^2 , J 8.7 Гц), 6.85 д (1H, H^3 , J 8.7 Гц)	7.42–7.49 м (3H, $\text{H}^{3',4',5'}$, Ph), 7.73 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ph, J 7.5 Гц)
VII (CDCl_3)	1.62 с (3H, Me^6), 1.72 с (3H, Me^7), 2.93 с (2H, CH_2^5), 3.11 с (2H, CH_2^8), 5.11 уш.с (1H, OH), 6.16 с (1H, NH), 6.53 д (1H, H^2 , J 8.4 Гц), 6.83 д (1H, H^3 , J 8.4 Гц)	2.40 с (3H, Me), 7.23 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.8 Гц), 7.61 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.8 Гц)
VII (DMSO- d_6)	1.58 с (3H, Me^6), 1.67 с (3H, Me^7), 2.97 с (2H, CH_2^5), 3.00 с (2H, CH_2^8), 6.47 с (2H, $\text{H}^{2,3}$), 9.09 с (1H, NH), 9.41 с (1H, OH)	2.36 с (3H, Me), 7.35 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.8 Гц), 7.54 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.8 Гц)
VIIIa (Z-изомер, CDCl_3)	1.58 с (3H, Me^6), 1.68 с (3H, Me^7), 2.12 д (2H, CH_2^5 , J 18.0 Гц), 2.70 д (2H, CH_2^8 , J 18.0 Гц), 3.15 уш.с (1H, H^{4a}), 4.39 м (1H, H^{8a}), 6.56 д (1H, H^2 , J 9.9 Гц), 6.75 д (1H, H^3 , J 9.9 Гц)	2.46 с (3H, CH_3 , Ts), 7.35 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.8 Гц), 7.87 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.8 Гц)
VIIIa (E-изомер, CDCl_3)	1.53 с (3H, Me^6), 1.61 с (3H, Me^7), 2.12 д (2H, CH_2^5 , J 18.0 Гц), 2.70 д (2H, CH_2^8 , J 18.0 Гц), 3.15 уш.с (1H, H^{4a}), 3.23 м (1H, H^{8a}), 6.56 д (1H, H^2 , J 10.2 Гц), 8.04 д (1H, H^3 , J 10.2 Гц)	2.46 с (3H, CH_3 , Ts), 7.35 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.8 Гц), 7.87 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.8 Гц)
VIIIb (CDCl_3)	1.57 с (3H, Me^6), 1.67 с (3H, Me^7), 1.97 с (3H, Me^3), 2.12 д (2H, CH_2^5 , J 17.7 Гц), 2.70 д (2H, CH_2^8 , J 17.7 Гц), 3.12 уш.с (1H, H^{4a}), 4.41 м (1H, H^{8a}), 6.48 с (1H, H^2)	2.46 с (3H, CH_3 , Ts), 7.36 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.8 Гц), 7.89 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.8 Гц)
VIIIc (CDCl_3)	1.56 с (3H, Me^6), 1.68 с (3H, Me^7), 1.96 с (3H, Me^2), 2.01 с (3H, Me^3), 2.12 д (2H, CH_2^5 , J 18,9 Гц), 2.72 д (2H, CH_2^8 , J 18,9 Гц), 3.11 уш.с (1H, H^{4a}), 4.39 м (1H, H^{8a})	2.46 с (3H, CH_3 , Ts), 7.35 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7,2 Гц), 7.89 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7,2 Гц)
IX (CDCl_3)	2.01 с (3H, Me^{4a}), 2.07 с (3H, Me^6), 2.09 с (3H, Me^7), 2.14 с (3H, Me^{8a}), 5.50 с (1H, H^8), 6.89 д (1H, H^2 , J 8.7 Гц), 8.23 уш.с (1H, H^5), 7.73 д (1H, H^3 , J 8.7 Гц)	7.01 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ph, J 7.5 Гц), 7.08 т (1H, $\text{H}^{4'}$, Ph), 7.37 т (1H, $\text{H}^{3',5'}$, Ph), 4.69 с (2H, PhOCH_2)
X (CDCl_3)	2.02 с (3H, Me^{4a}), 2.12 с (3H, Me^6), 2.15 с (3H, Me^7), 2.25 с (3H, Me^{8a}), 5.65 с (1H, H^8), 6.78 д (1H, H^2 , J 9.0 Гц), 7.35 д (1H, H^3 , J 9.0 Гц), 7.14 уш.с (1H, H^5)	6.49 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 15.9 Гц), 7.45 т (3H, $\text{H}^{3',4',5'}$, Ph), 7.56 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ph, J 7.5 Гц), 7.74 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 15.9 Гц)

Согласно литературным данным реакция Дильса–Альдера представляет собой [4+2]-циклоприсоединение между ненасыщенным соединением – диенофилом (в частности, производным хинона) и 1,3-диеном [15], при этом диен принимает плоскую *s-цис*-конформацию, в которой обе двойные связи находятся по одну сторону от одинарной C–C-связи [16,17].

Анализ проведённых ранее исследований показал, что при взаимодействии 1,3-бутадиена [10,14] и 1-метокси-1,3-бутадиена [13] с N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминами реакция включает две стадии – присоединение диена и перегруппировку с образованием производных 4-аминонафтален-2-ола, а при действии 2,3-диметил-1,3-бутадиена получены только аддукты диена и соответствующего хинонимина [10].

По результатам выполненного эксперимента и литературным данным можно сделать вывод, что на первой стадии взаимодействия хинонмоноиминов **I–IV** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном образуется аддукт **VIII** (схема 3), дальнейшее превращение которого возможно по двум направлениям: 1) ароматизация цикла $C^1-C^2-C^3-C^4-C^{4a}-C^{8a}$ за счет прототропной перегруппировки и 2) дегидрогенизация цикла $C^{4a}-C^5-C^6-C^7-C^8-C^{8a}$ (схема 3).

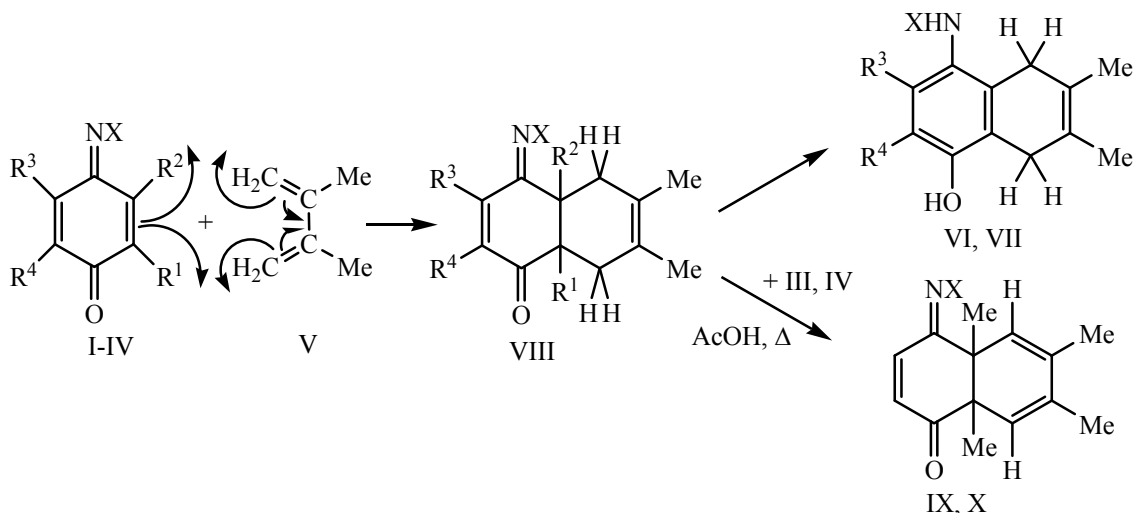
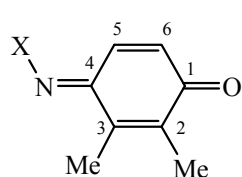


Схема 3. Схема [4+2]-циклоприсоединения диена к 1,4-хинонмоноиминам **I–IV**

Следует отметить, что аддукты **VIII** выделены только в случае N-сульфонилпроизводных **I**, **II**, причем их стабилизации способствует наличие алкильных заместителей в хиноидном ядре исходного хинонимина. Ароматизация цикла $C^1-C^2-C^3-C^4-C^{4a}-C^{8a}$ за счет прототропной перегруппировки также выявлена только для N-сульфонилпроизводных **VIII**.

В случае ацилпроизводных **III**, **IV** на первой стадии реакции присоединение молекулы бутадиена проходит по алкилзамещенной связи $C^2=C^3$ хиноидного ядра, поэтому внутримолекулярная миграция атомов водорода становится невозможной в связи с тем, что в положениях 4^a , 8^a содержатся метильные группы. Но для данных хинонмоноиминов становится возможной частичная дегидрогенизация цикла $C^{4a}-C^5-C^6-C^7-C^8-C^{8a}$. Согласно литературным данным [18] N-ацилпроизводные 1,4-бензохинонмоноимина имеют высокие значения окислительно-восстановительного потенциала, что значительно повышает их способность к восстановлению. В результате в ходе реакции с бутадиеном исходные хинонмоноимины **III**, **IV** выступают в качестве окислителя, а продукты их реакции с бутадиеном **VIII** (схема 3) – в качестве восстановителя, что и приводит к возможности дегидрогенизации цикла $C^{4a}-C^5-C^6-C^7-C^8-C^{8a}$ за счет восстановления исходного хинонмоноимина. В пользу данного процесса свидетельствуют также небольшие выходы продуктов **IX**, **X** – менее 50 %, и присутствие среди продуктов реакции восстановленных форм хинонмоноиминов **III**, **IV** – соответствующих аминофенолов.

Как уже отмечалось, N-сульфонилпроизводные **I**, **II** присоединяют молекулу бутадиена по свободной связи $C^5=C^6$, а N-ацилпроизводные **III**, **IV** – по алкилзамещенной связи $C^2=C^3$.



$N=C^4-C^3=C^2-C^1=O$ и $N=C^4-C^5=C^6-C^1=O$.

Данный факт можно объяснить различным влиянием заместителя у атома азота и группы $C^1=O$ на двойные связи $C=C$ хиноидного ядра. Ранее установлено, что заместитель $ArSO_2N$ ($X=ArSO_2$) оказывает более сильное акцепторное влияние на двойные связи хиноидного ядра [19], чем заместитель $RC(=O)N$ ($X=RCO$) [20], что можно оценить по сумме донорно-акцепторных взаимодействий по системам двойных связей

В настоящей работе акцепторное влияние заместителя у атома азота $X-N=$ и группы $C=O$ на двойные связи $C=C$ хиноидного ядра оценивалось по сумме донорно-акцепторных взаимодействий

$$E_1 = E[\pi(N=C^4) \rightarrow \pi^*(C^2=C^3)] + E[\pi(C^2=C^3) \rightarrow \pi^*(O=C^1)] + \\ + E[\pi(N=C^4) \rightarrow \pi^*(C^5=C^6)] + E[\pi(C^5=C^6) \rightarrow \pi^*(O=C^1)]; \\ E_2 = E[\pi(O=C^1) \rightarrow \pi^*(C^2=C^3)] + E[\pi(C^2=C^3) \rightarrow \pi^*(N=C^4)] + \\ + E[\pi(O=C^1) \rightarrow \pi^*(C^5=C^6)] + E[\pi(C^5=C^6) \rightarrow \pi^*(N=C^4)]; \\ \Delta E = E_1 - E_2.$$

Сумма донорно-акцепторных взаимодействий E_1 позволяют оценить акцепторное действие группы $C^1=O$, а E_2 – заместителя $X-N=$ на двойные связи $C^2=C^3$ и $C^5=C^6$ хиноидного ядра (табл. 2). Разность ΔE позволяет оценить, насколько акцепторное действие группы $C^1=O$ на двойные связи хиноидного ядра больше, чем акцепторное действие заместителя у атома азота. Анализ представленных данных показывает, что акцепторные свойства заместителя у атома азота в соединениях **III** и **IV** снижаются по сравнению с хинониминном **IIc**. Это приводит к большему вкладу акцепторного действия группы $C^1=O$ хиноидного ядра на двойные связи $C^2=C^3$ и $C^5=C^6$ (см. табл. 2).

Таблица 2. Данные квантово-химических расчетов соединений **IIc**, **III**, **IV**

Номер хинонимина	Энергия донорно-акцепторных взаимодействий			Плотность локализации НСМО			
	E_1 , кДж/моль	E_2 , кДж/моль	ΔE , кДж/моль	C^2	C^3	C^5	C^6
IIc	225.35	217.36	7.99	0.1147	0.1324	0.1345	0.1262
III	230.54	207.19	23.35	0.1884	0.2557	0.1333	0.1433
IV	237.07	199.16	37.91	0.5620	0.2897	0.1651	0.1674

Таким образом, снижение акцепторных свойств заместителя у атома азота усиливает сдвиг электронной плотности в сторону группы $C^1=O$ хиноидного ядра в N-ацилпроизводных **III**, **IV** по сравнению с N-сульфонилпроизводным **IIc**. Это, в свою очередь, приводит к росту плотности локализации НСМО на атомах углерода C^2 и C^3 по сравнению с атомами C^5 и C^6 – связь $C^2=C^3$ становится более активной по отношению к диенам. В таблице 2 приведены значения плотности локализации НСМО на атомах C^2 , C^3 , C^5 и C^6 – соответствующие орбитальные коэффициенты НСМО в квадрате.

Ранее подобное присоединение диена по замещенной связи $C=C$ наблюдалось в случае антрацен- и тетрацен-тетраонов [21], ди- [22] и три- [23] замещенных хинонов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H измерены на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц относительно ТМС в $CDCl_3$ (**VIa–X**) и в $DMSO-d_6$ (**VII**). Анализ чистоты продуктов взаимодействия хинонмоноиминов с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Для соединений **VIa–X** в качестве растворителя использовали ацетон, элюент – спирт–хлороформ, 1:10, проявляли в УФ свете.

Элементный анализ выполнялся в лаборатории аналитической химии отдела физико-химических исследований ИОХ НАН Украины.

Молекулярная структура исследуемых соединений была рассчитана в рамках теории функционала плотности, с применением функционала B3LYP, с использованием пакета Firefly QC [24], который частично основан на исходном коде пакета GAMESS (US) [25]. Для расчетов использовался стандартный базисный набор 6-31+G(d).

Конъюгационные и гиперконъюгационные взаимодействия в молекулах исследовались в рамках теории натуральных связывающих орбиталей (NBO) [26] с применением программы NBO 5.0 [27]. Авторы выражают благодарность за помощь при проведении расчетов коллективу отдела ОРСИКХ ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАНУ и Украинско-американской лаборатории квантовой химии (Харьков, Украина-Джексон, США).

1,4-Бензохинонмоноимины I, II – синтезированы по методикам, приведенным в работе [28], **1,4-бензохинонмоноимины III, IV** – в работе [29].

Взаимодействие 1,4-бензохинонмоноимinov (I, II–IV) с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном. К раствору 2 ммоль хинонмоноимина в 5 мл хлороформа прибавляли 14 ммоль 2,3-диметил-1,3-бутадиена. Выдерживали реакционную массу в течение 7 дней в закрытом сосуде до полного обесцвечивания раствора при 25°C (в случае образования продукта **VIIIa** – при 5–10°C). Отфильтровывали примеси, к прозрачному раствору добавляли петролейный эфир до помутнения. Выпавший в течение суток осадок перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных продуктов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа соединений (**VI–X**)

Номер соединения	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
VI	61	203–204	4.16, 4.38	9.59, 9.84	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ S	4.25	9.73
VII	63	204–205	4.24, 4.31	9.43, 9.52	C ₁₉ H ₂₁ NO ₃ S	4.08	9.34
VIIIa	59	163–165	3.96, 4.19	9.26, 9.47	C ₂₀ H ₂₁ NO ₃ S	4.08	9.34
VIIIb	82	178–179	4.04, 4.15	9.07, 9.18	C ₂₀ H ₂₁ NO ₃ S	3.94	8.97
VIIIc	86	183–184	3.57, 3.62	8.42, 8.53	C ₂₁ H ₂₃ NO ₃ S	3.79	8.63
IX	45	194–195	3.98, 4.25	—	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	4.01	—
X	42	230–231	4.13, 4.21	—	C ₂₃ H ₂₃ NO ₂	4.05	—

Выводы

Взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимinov с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном проходит с образованием N-(6,7-диметил-4-оксо-4а,5,8,8а-тетрагидронафтаден-1(4Н)-илиден)-4-метилбензолсульфонамидов, которые в кислой среде переходят в таутомерные N-(4-гидрокси-6,7-диметил-5,8-дигидронафтаден-1-ил)арилсульфонамиды. Наличие метильных групп в хиноидном ядре исходных хинонимinov способствует стабилизации N-(6,7-диметил-4-оксо-4а,5,8,8а-тетрагидронафтаден-1(4Н)-илиден)-4-метилбензолсульфонамидов.

При взаимодействии N-феноксиацетил- и N-бензилиденацетил-1,4-бензохинонмоноимinov с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном получены 2-фенокси-N-[4а,6,7,8а-тетраметил-4-оксо-4а,8а-дигидронафтаден-1(4Н)-илиден]ацетамид и 3-фенил-N-[4а,6,7,8а-тетраметил-4-оксо-4а,8а-дигидронафтаден-1(4Н)-илиден]проп-2-енамид, которые являются продуктами присоединения диена по алкилзамещенной связи C=C хиноидного ядра исходного хинонмоноимина. Для N-фенокси(бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноимinov характерно снижение акцепторных свойств заместителя у атома азота по сравнению с N-арилсульфонилпроизводными, что приводит к сильному сдвигу электронной плотности в сторону группы C=O хиноидного ядра, росту плотности локализации НСМО на атомах углерода C² и C³ и повышению активности связи C²=C³ по отношению к диенам.

Литература

1. Subramanian S., Ferreira M.M.C., Trsic M. A Structure-Activity Relationship Study of Lapachol and Some Derivatives of 1,4-Naphthoquinones Against Carcinosarcoma Walker 256 // Struct. Chem. – 1998. – Vol. 9, № 1. – P. 47–57.
2. Papageorgiou V.P., Assimopoulou A.N., Couladouros E.A., Hepworth D., Nicolaou K.C. The Chemistry and Biology of Alkannin, Shikonin, and Related Naphthazarin Natural Products // Angew. Chem. Int. Ed. – 1999. – Vol. 38, № 3. – P. 270–300.
3. Goulart M.O.F., Zani C.L., Tonholo J., Freitas L.R., Abreu F.G., Oliveira A.B., Raslan D.S., Starling S., Chiari E. Trypanocidal activity and redox potential of heterocyclic- and 2-hydroxy-naphthoquinones // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1997. – Vol. 7, № 15. – P. 2043–2048.

4. Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., Vaccaro L. Recent Advances in Lewis Acid Catalyzed Diels–Alder Reactions in Aqueous Media // *Eur. J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 2001, № 3. – P. 439–455.
5. S. Patai. The Chemistry of the Quinonoid Compounds. Part 1. – John Wiley & Sons Ltd.: Bristol, 1974. – P. 149–152.
6. Witayakran S., Ragauskas A.J. One-pot synthesis of 1,4-naphthoquinones and related structures with laccase // *Green Chem.* – 2007. – Vol. 9. – P. 475–480.
7. Corey E.J. Catalytic Enantioselective Diels–Alder Reactions: Methods, Mechanistic Fundamentals, Pathways, and Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 1650–1667.
8. Constantino M.G., de Oliveira K.T., Polo E.C., da Silva G.V.J., Brocksom T.J. Core Structure of Eremophilanes and Bakkanes through Niobium Catalyzed Diels–Alder Reaction: Synthesis of (±)-Bakkenolide A // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71. – P. 9880–9883.
9. de Oliveira K.T., Silva A.M.S., Tome A.C., Neves M.G.P.M.S., Neri C.R., Garcia V.S., Serra O.A., Iamamoto Y., Cavaleiro J.A.S. Synthesis of new amphiphilic chlorin derivatives from protoporphyrin-IX dimethyl ester // *Tetrahedron.* – 2008. – Vol. 64. – P. 8709–8715.
10. Adams R., Reifschneider W. The Synthesis and Reactions of quinone mono- and di-imines // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1958. – V. 25. – P. 23–65.
11. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М., Пироженко В.В. Реакция О-ацилэфиров-1,4-бензохинонмонооксидов с цикlopentadiеном // *Журн. органич. химии.* 1995. – Т.31. – Вып.8. – С.1173–1177.
12. Sunde C.J., Ericksom J.G., Raunio E.K. The Diels–Alder reactions of quinonimine and quinonediimine hydrochlorides with cyclopentadiene // *J. Org. Chem.* – 1948. – Vol. 13. – P. 742–748.
13. Rutolo D., Lee S., Sheldon R., Moore H.W. Diels–Alder Reaction of 1,4-Quinone Monobenzenesulfonimides // *J. Org. Chem.* – Vol. 43, № 11. – 1978. – P. 2304–2306.
14. Adams R., Edwards J.D. Quinone Imides. XII. Addition of Dienes to p-Quinonemonobenzenesulfonimide // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – P. 2605–2607.
15. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 750 с.
16. Матъе Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. – М.: Мир, 1975. – 556 с.
17. Uliana M.P., Servilha B.M., Alexopoulos O., de Oliveira K.T., Tormena C.F., Ferreira M.A.B., Brocksom T.J. The Diels–Alder reactions of para-benzoquinone nitrogen-derivatives: an experimental and theoretical study // *Tetrahedron.* – 2014. – Vol. 30. – P. 1–11.
18. Бурмистров К.С., Бурмистров С.И. Природа влияния заместителя при атоме азота на ОВ потенциалы п-бензохинонмоноиминов // *ЖОрХ.* – 1980. – Т. 16. – С. 1487–1494.
19. Михайличенко О.Н. Синтез, строение и реакционная способность N-сульфонилзамещенных 1,4-хинониминов: Дис...канд. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск, 2012. – 275 с.
20. Михеенко В.М. Синтез, строение и реакционная способность N-арил(фенокси, бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов: Дисс...канд. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск, 2014. – 207 с.
21. Inhoffen H.H., Muxfeldt H., Koppe V., Heimann-Trosien J. Dien-reaktionen mit chinizarin-chinon // *Chem. Ber.* – 1957. – Vol. 90. – P. 1448–1455.
22. Nicolaou K.C., Snyder S.A., Montagnon T., Vassilikogiannak G. The Diels–Alder Reaction in Total Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 1668–1698.
23. Ansell M.F., Nash B.W., Wilson D.A. The Diels–Alder Reaction of p-Benzoquinones // *J. Chem. Soc.* – 1963. – P. 3012–3028.
24. Granovsky A.A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
25. General atomic and molecular electronic structure system / Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. and others // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol.14. – № 11. – P.1347–1363.
26. Encyclopedia of Computational Chemistry / Schleyer P.v.R., Schreiner P.R., Allinger N.L. and others // Chichester: J.Wiley & Sons Inc. – 1998. – P. 1792.
27. NBO 5.0. / Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E. and others // Madison: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin. – 2001.
28. Бурмистров С.И., Титов Е.А. N-арилсульфонилхинонимины // *ЖОХ.* – 1952. – Т. 22. – С. 999–1004.

29. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М., Шишкин О.В., Паламарчук Г.В., Баумер В.Н. Синтез и структура N-арил(фенокси, бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ. – 2012. – Т. 48. Вып. 10. – С. 1313–1323.

References

1. Subramanian S., Ferreira M.M.C., Trsic M. A Structure-Activity Relationship Study of Lapachol and Some Derivatives of 1,4-Naphthoquinones Against Carcinosarcoma Walker 256 // Struct. Chem. – 1998. – Vol. 9, № 1. – P. 47–57.
2. Papageorgiou V.P., Assimopoulou A.N., Couladouros E.A., Hepworth D., Nicolaou K.C. The Chemistry and Biology of Alkannin, Shikonin, and Related Naphthazarin Natural Products // Angew. Chem. Int. Ed. – 1999. – Vol. 38, № 3. – P. 270–300.
3. Goulart M.O.F., Zani C.L., Tonholo J., Freitas L.R., Abreu F.G., Oliveira A.B., Raslan D.S., Starling S., Chiari E. Trypanocidal activity and redox potential of heterocyclic- and 2-hydroxy-naphthoquinones // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1997. – Vol. 7, № 15. – P. 2043–2048.
4. Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., Vaccaro L. Recent Advances in Lewis Acid Catalyzed Diels–Alder Reactions in Aqueous Media // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 2001, № 3. – P. 439–455.
5. S. Patai. The Chemistry of the Quinonoid Compounds. Part 1. – John Wiley & Sons Ltd.: Bristol, 1974. – P. 149–152.
6. Witayakran S., Ragauskas A.J. One-pot synthesis of 1,4-naphthoquinones and related structures with laccase // Green Chem. – 2007. – Vol. 9. – P. 475–480.
7. Corey E.J. Catalytic Enantioselective Diels–Alder Reactions: Methods, Mechanistic Fundamentals, Pathways, and Applications // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – P. 1650–1667.
8. Constantino M.G., de Oliveira K.T., Polo E.C., da Silva G.V.J., Brocksom T.J. Core Structure of Eremophilanes and Bakkanes through Niobium Catalyzed Diels–Alder Reaction: Synthesis of (±)-Bakkenolide A // J. Org. Chem. – 2006. – Vol. 71. – P. 9880–9883.
9. de Oliveira K.T., Silva A.M.S., Tome A.C., Neves M.G.P.M.S., Neri C.R., Garcia V.S., Serra O.A., Iamamoto Y., Cavaleiro J.A.S. Synthesis of new amphiphilic chlorin derivatives from protoporphyrin-IX dimethyl ester // Tetrahedron. – 2008. – Vol. 64. – P. 8709–8715.
10. Adams R., Reifschneider W. The Synthesis and Reactions of quinone mono- and di-imines // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1958. – V. 25. – P. 23–65.
11. Avdeenko A.P., Glinyanaya N.M., Pirozhenko V.V. Reaction of O-Acyl-1,4-benzoquinone Monooximes with Cyclopentadiene // Russ. J. Org. Chem. – 1995. – Vol. 31, № 8. – P. 1066–1070.
12. Sunde C.J., Ericksom J.G., Raunio E.K. The Diels–Alder reactions of quinonimine and quinonediimine hydrochlorides with cyclopentadiene // J. Org. Chem. – 1948. – Vol. 13. – P. 742–748.
13. Rutolo D., Lee S., Sheldon R., Moore H.W. Diels–Alder Reaction of 1,4-Quinone Monobenzenesulfonimides // J. Org. Chem. – Vol. 43, № 11. – 1978. – P. 2304–2306.
14. Adams R., Edwards J.D. Quinone Imides. XII. Addition of Dienes to p-Quinonemonobenzenesulfonimide // J. Amer. Chem. Soc. – 1952. – V. 74. – P. 2605–2607.
15. Smit V.A., Dilman A.D. Osnovy sovremennogo organicheskogo sinteza. – M.: BINOM. Laboratoria znaniy, 2009. – 750 s. [in Russian]
16. Mathieu J., Panico R. Mecanismes reactionnels en chimie organique. – Hermann, 1972. – 764 pp.
17. Uliana M.P., Servilha B.M., Alexopoulos O., de Oliveira K.T., Tormena C.F., Ferreira M.A.B., Brocksom T.J. The Diels–Alder reactions of para-benzoquinone nitrogen-derivatives: an experimental and theoretical study // Tetrahedron. – 2014. – Vol. 30. – P. 1–11.
18. Burmistrov K.S., Burmistrov S.I. Priroda vliyaniya zamestitelya pri atome azota na OV potentsialy p-benzokhinoniminov // Zhurnal organicheskoy khimii. – 1980. – T. 16. – S. 1487–1494. [in Russian]
19. Mikhaylichenko O.N. Sintez, stroenie i reaktsionnaya sposobnost N-sulfonilzameshchennykh 1,4-khinoniminov: Diss... kand. him. nauk: 02.00.03. – Dnepropetrovsk, 2012. – 275 s. [in Russian]

20. Mikheenko V.M. Sintez, stroenie i reaktsionnaya sposobnost N-aril(fenoksi, benziliden)atsetil-1,4-benzokhinonmonoiminov: Diss... kand. him. nauk: 02.00.03. – Dnepropetrovsk, 2014. – 207 s. [in Russian]
21. Inhoffen H.H., Muxfeldt H., Koppe V., Heimann-Trosien J. Dien-reaktionen mit chinizarin-chinon // Chem. Ber. – 1957. – Vol. 90. – P. 1448–1455.
22. Nicolaou K.C., Snyder S.A., Montagnon T., Vassilikogiannak G. The Diels-Alder Reaction in Total Synthesis // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – P. 1668–1698.
23. Ansell M.F., Nash B.W., Wilson D.A. The Diels-Alder Reaction of p-Benzoquinones // J. Chem. Soc. – 1963. – P. 3012–3028.
24. Granovsky A.A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
25. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – № 11. – P. 1347–1363.
26. Schleyer P.v.R., Schreiner P.R., Allinger N.L., Clark T., Gasteiger J., Kollman P., Schaefer III H.F. Encyclopedia of Computational Chemistry. Chichester: J.Wiley & Sons Inc. – 1998. – P. 1792.
27. Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F. NBO 5.0. Madison: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin. – 2001.
28. Burmistrov S.I., Titov E.A. N-arilsulfonilkhinoniminy // Zhurnal obshchey khimii. 1952. – T. 22. – S. 999–1004. [in Russian]
29. Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Vasil'eva V.M., Shishkin O.V., Palamarchuk G.V., Baumer V.N. Synthesis and Structure of N-Aryl(phenoxy, benzylidene)acetyl-1,4-benzoquinone monoimines // Russ. J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 48. – P. 1309–1319.

Поступила до редакції 13 січня 2017 р.

С.О. Коновалова, А.П. Авдєєнко, О.М. Лисенко. Циклоприсєднання 2,3-диметил-1,3-бутадиєну до похідних 1,4-бензохінонмоноіміна.

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни присєднують 2,3-диметил-1,3-бутадиєн за вільним зв'язком $C^5=C^6$ хіноїдного ядра з утворенням N-(6,7-диметил-4-оксо-4a,5,8,8a-тетрагідронафтален-1(4H)-іліден)-4-метилбензолсульфонамідів, котрі в кислому середовищі переходять у таутомерні N-(4-гідроксі-6,7-диметил-5,8-дигідронафтален-1-іл)арилсульфонаміди. N-Феноксі(бензіліден)ацетил-2,3-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни присєднують 2,3-диметил-1,3-бутадиєн за алкілзаміщеним зв'язком $C^2=C^3$ хіноїдного ядра з утворенням N-(4a,6,7,8a-тетраметил-4-оксо-4,4a-дигідронафтален-1(8aH)-іліден)ациламідів.

Ключові слова: 1,4-бензохінонмоноімін, реакція Дільса-Альдера, циклоприсєднання, 2,3-диметил-1,3-бутадиєн.

S.A. Konovalova, A.P. Avdeenko, O.N. Lysenko. Cycloaddition of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to 1,4-benzoquinonemonoimine derivatives.

N-Arylsulfonyl-1,4-benzoquinonemonoimines add 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to free $C^5=C^6$ bond of quinoid ring with formation of N-(6,7-dimethyl-4-oxo-4a,5,8,8a-tetrahydronaphthalen-1(4H)-ilyden)-4-methylbenzenesulfonamides which in the acid medium convert to tautomeric N-(4-hydroxy-6,7-dimethyl-5,8-dihydronaphthalen-1-yl) arylsulfonamides. N-Phenoxy(benzilyden)acetyl-2,3-dimethyl-1,4-benzoquinonemonoimines add 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to alkylsubstituted $C^2=C^3$ bond of quinoid ring with formation of N-(4a,6,7,8a-tetramethyl-4-oxo-4,4a-dihydronaphthalen-1(8aH)-ylidene)acylamides.

Keywords: 1,4-benzoquinonemonoimine, Diels-Alder reaction, cycloaddition, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene.

УДК 528.243

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ХЛЕБОПРОДУКТОВ НА ТОКСИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**О.И. Юрченко, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук, А.Н. Бакланов**

Изучено использование ультразвука (УЗ) в интенсификации мокрой минерализации хлебопродуктов. Установлено, что параметры УЗ – частота, интенсивность и время воздействия – оказывают определенное влияние на величину аналитического сигнала свинца, меди и кадмия. Максимально возможный аналитический сигнал достигается при воздействии УЗ частотой 20 – 44 кГц, интенсивностью не менее 5 Вт/см² и длительностью не менее 2 мин. Показано, что использование ультразвука ускоряет процесс пробоподготовки хлебопродуктов в 3-5 раз. Изучено действие различных окислителей: азотной кислоты, смеси азотной и соляной кислот, а также пероксида водорода, рекомендованных для мокрой минерализации хлебопродуктов. Показано, что при УЗ интенсификации мокрой минерализации хлебопродуктов, не содержащих значительных количеств сахара (хлеб, батон и т. д.), количественное извлечение свинца, меди и кадмия достигается с использованием одной азотной кислоты (1:1). Разработана методика экспрессного определения свинца, кадмия и меди в хлебопродуктах с пределами обнаружения соответственно 0.001; 0.004 и 0.5 мг/кг.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, метрологические характеристики, методика.

Введение

Пробоподготовка образцов играет очень важную роль при электротермическом атомно-абсорбционном определении токсичных элементов. Сухая минерализация хлебопродуктов, даже при использовании интенсификации, целесообразна только при массовых анализах в связи с длительностью процесса, 6-12 ч. в зависимости от содержания сахара в продукте. Чаще применяется метод мокрой минерализации хлебопродуктов, как более приемлемый по срокам проведения стадии пробоподготовки (3–5 ч) [1-3]. Ускорение процесса до 2–3 ч достигается проведением его в автоклавах [4]. Применение микроволновой интенсификации хлебопродуктов в комбинации с использованием автоклавов позволяет сократить процесс пробоподготовки хлебопродуктов до 1-3 ч [5].

Применение УЗ для интенсификации мокрой минерализации жиров и масел, мясопродуктов, сахара и продуктов на его основе ускоряет процесс в 3-10 раз [6-8].

Цель работы: путем использования ультразвуковой интенсификации пробоподготовки продуктов питания увеличить степень извлечения токсичных элементов из анализируемых образцов.

Экспериментальная часть

Использовался модернизированный УЗ диспергатор УЗДН-1М с набором трубчатых излучателей, позволяющий изменять частоты от 15 до 47 кГц при интенсивности от 0.05 до 25 Вт/см² [8].

Анализ минерализатов на содержание свинца, меди и кадмия проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-3 с электротермическим атомизатором ЕА-3 (Германия). Применяли лампы с полым катодом Nuvra, графитовые печи с пирроллитическим покрытием производства Германии.

Применяли реактивы квалификации не ниже х. ч. Растворы готовили на дважды дистиллированной воде. Параметры внешнего акустического поля рассчитывали по уравнениям [9].

1. Мощность излучения N , Вт:

$$N = U i,$$

где U – напряжение, В;

i – сила тока, А.

2. Интенсивность излучения I , Вт/см²:

$$I = N/S,$$

где S – облучаемая поверхность, см².

Интенсивность УЗ также рассчитывали по звуковому давлению, которое определяли с помощью торсионных УЗ весов ИМУ-3 и скорости распространения УЗ в растворе, устанавливаемой УЗ - анализатором скорости УЗАС-7. Интенсивность УЗ определяли из соотношения [10]:

$$P = 2I \rho a;$$

$$I = P/2 \rho a,$$

где P – звуковое давление, н/м^2 ;

ρ – плотность раствора, кг/м^3 ;

a – скорость звука в растворе, м/с .

Результаты определения интенсивности УЗ двумя вышеприведенными методами оказались достаточно близкими.

Методика эксперимента. Навеску хлебопродуктов массой 0.5...2.0 г (взвешенной с погрешностью не более 0.0002 г) количественно переносили в пробирку, приливали определенные количества азотной кислоты (1:1), смеси азотной и соляной кислот в соотношении (3:1), пероксида водорода (30 %) и смеси пероксида водорода с азотной кислотой в соотношении (1:1) – согласно рекомендациям [1, 8]. Пробирку помещали в трубчатый магнитострикционный излучатель и подвергали воздействию УЗ частотой 18...47 кГц и интенсивностью 1...7 Вт/см² в течение определённого времени. В полученном минерализате определяли содержание свинца, меди и кадмия непламенным атомно-абсорбционным методом. Свинец, медь и кадмий определяли по программам, подобранным экспериментально, согласно рекомендациям изложенным в [11]. Для уменьшения депрессирующего влияния хлоридов перед определением к минерализатам добавляли по 0.5 мл 15 % раствора нитрата аммония.

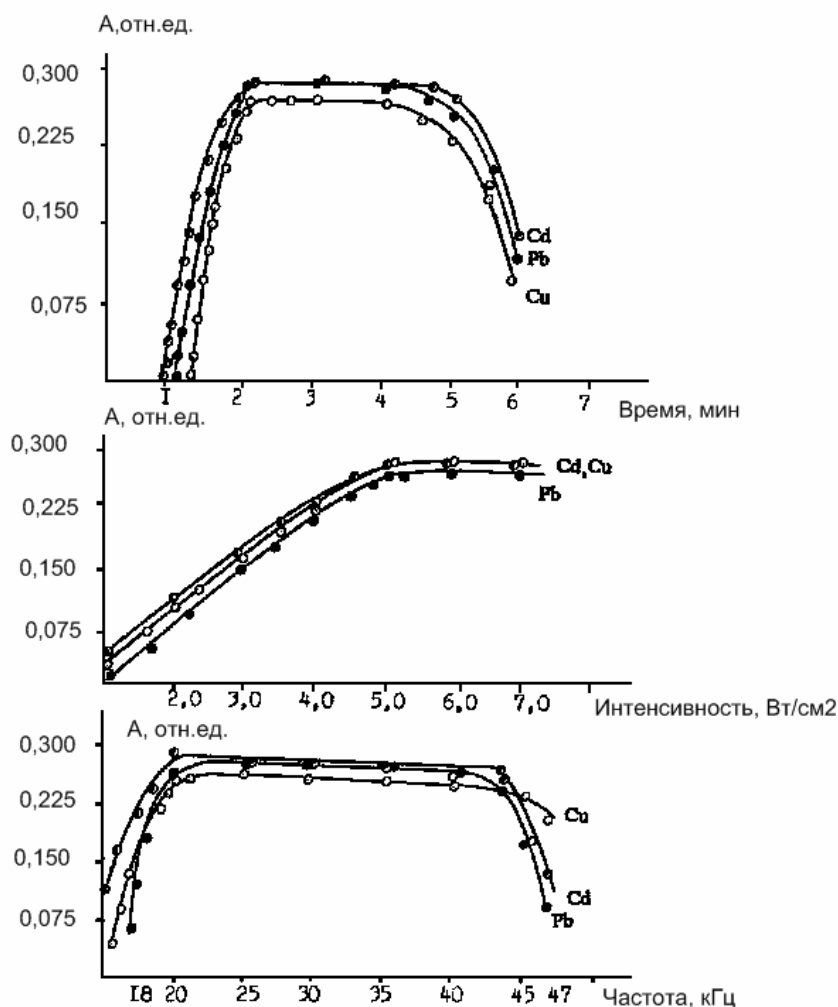


Рисунок 1. Зависимость величины аналитического сигнала свинца, меди и кадмия от параметров ультразвука: времени воздействия (а), интенсивности (б) и частоты (в).

Результаты и их обсуждение

Параметры УЗ – частота, интенсивность и время воздействия – оказывают определённое влияние на величину аналитического сигнала свинца, меди и кадмия (рис. 1). Максимально возможный аналитический сигнал достигается при воздействии УЗ частотой 20...44 кГц, интенсивностью не менее 5 Вт/см² и длительностью не менее 2 мин.

Изучено действие различных окислителей: азотной кислоты, смеси азотной и соляной кислот, а также пероксида водорода, рекомендованных для мокрой минерализации хлебопродуктов [1, 5]. Показано, что при УЗ интенсификации мокрой минерализации хлебопродуктов, не содержащих значительных количеств сахара (хлеб, батон и т. д.), количественное извлечение свинца, меди и кадмия достигается с использованием одной азотной кислоты (1:1).

При анализе хлебопродуктов, в состав которых входит значительное количество сахара (сдоба, булочка с повидлом и т. д.) полное извлечение свинца, меди и кадмия достигается только при использовании смеси азотной (1:1) и соляной (1:1) кислот в соотношении (3:1); а также смеси азотной кислоты с пероксидом водорода в соотношении (1:1), причем лучшие результаты получены в последнем случае (табл. 1).

В нашей работе показано, что применение только одного УЗ (без введения окислителей), не позволяет провести минерализацию хлебопродуктов.

Таблица 1. Влияние действия различных окислителей на степень извлечения Pb, Cu и Cd

Продукты	Окислители	Степень извлечения, %					
		Pb (1)	Pb (2)	Cu (1)	Cu (2)	Cd (1)	Cd (2)
Хлеб	H ₂ O ₂	86	87	82	88	79	87
	HNO ₃	95	96	95	97	95	97
	HNO ₃ +HCl	96	97	96	97	96	98
	H ₂ O ₂ +HNO ₃	99	98	99	99	99	99
Рогалик	H ₂ O ₂	84	86	77	88	79	88
	HNO ₃	95	96	94	96	96	97
	HNO ₃ +HCl	96	97	97	97	97	98
	H ₂ O ₂ +HNO ₃	99	98	99	99	99	99
Сдоба	H ₂ O ₂	45	47	39	41	56	59
	HNO ₃	76	77	73	76	79	81
	HNO ₃ +HCl	93	95	95	96	94	95
	H ₂ O ₂ +HNO ₃	99	99	99	99	99	99
Булочка сладкая	H ₂ O ₂	38	39	35	37	38	41
	HNO ₃	75	76	76	77	75	77
	HNO ₃ +HCl	93	94	94	95	95	95
	H ₂ O ₂ +HNO ₃	99	99	99	99	99	99

Представлены усредненные результаты шести опытов.

(1) – Количество окислителя – 10 мл.

(2) – Количество окислителя – 15 мл.

При насыщении пробы диоксидом углерода положительный эффект незначителен (табл. 2). Известно [9], что при насыщении проб газами растворимыми в воде, звукохимические реакции не протекают, т.к. растворимые газы проникают в кавитационный пузырек на стадии его роста и препятствуют электрическому пробую или эффективному дезактивирующему возбужденному состоянию. Таким образом, экспериментально установлено, что в основе наблюдаемого положительного эффекта лежит протекание звукохимических реакций в УЗ поле с участием радикалов, инициаторами образования которых являются введенные в систему окислители [8,9].

Продукты, свидетельствующие об образовании радикалов, обнаружены нами в тест-системе, используемой для доказательства образования радикалов в УЗ и микроволновых полях [8,9]. При воздействии УЗ частотой 18...44 кГц и интенсивностью более 1 Вт/см² на насыщенный водный раствор тетрахлорида углерода обнаружены хлорид-ионы (по образованию хлорида серебра при добавлении раствора нитрата серебра). Причем, хлорид-ионы обнаруживаются в растворе только при воздействии УЗ с параметрами, соответствующими началу кавитации.

Вышеизложенное позволяет предположить, что именно образование радикалов является причиной значительного повышения экспрессности разложения органических веществ в УЗ поле, поскольку окисление органических веществ, входящих в состав пищевых продуктов, происходит по радикальному механизму [9].

Таблица 2. Влияние ультразвука на интенсивность мокрой минерализации хлебопродуктов

Наименование продуктов	Степень извлечения, %								
	Без воздействия УЗ*			С воздействием УЗ			С воздействием УЗ при насыщении CO ₂		
	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu	Cd
Хлеб подовый	15.4	16.1	16.7	98.2	99.6	98.7	20.3	19.5	17.4
Хлеб подовый **	15.6	16.2	16.9	98.5	99.0	98.9	20.7	20.9	18.6
Выпечка «Черника» (Кулинич)	14.8	14.3	14.6	96.2	97.6	97.2	17.3	17.0	17.2
Выпечка «Черника» (Кулинич)**	14.0	14.5	14.2	96.0	97.1	97.8	17.7	17.9	17.9

*Пробы анализировались после встряхивания в механическом встряхивателе (120 встряхиваний в мин) в течение 1 ч. При анализе хлебопродуктов частота УЗ – 22 кГц, интенсивность – 5 Вт/см², время воздействия – 2 мин. **Во время опытов температура поддерживалась постоянной – (20 ± 1) °С (n = 6).

Разработана методика экспрессного определения свинца, кадмия и меди в хлебопродуктах с пределами обнаружения соответственно 0.001; 0.004 и 0.5 мг/кг. Правильность методики проверяли методом добавок на различных образцах хлебопродуктов, а также путем сравнения результатов анализа одних и тех же проб, минерализация которых осуществлялась предлагаемым и рекомендованным методом мокрой минерализации (табл.3). Время анализа одной пробы на содержание свинца, меди и кадмия не превышает 40 мин (при условии готовности всех реактивов и прогрева аппаратуры).

Таблица 3. Результаты анализа хлебопродуктов атомно-абсорбционным методом

Наименование продукта	Введено, мг/кг	Найдено ($n = 6$; $P = 0.95$), мг/кг					
		Pb		Cu		Cd	
		C	S_r	C	S_r	C	S_r
после мокрой минерализации							
Хлеб белый	0	0.149	0.117	1.391	0.114	0.0150	0.116
1 с., подовый	*	0.258	0.113	1.894	0.110	0.0340	0.117
Сдоба, в/с	0	0.093	0.119	1.221	0.116	0.0122	0.117
	*	0.208	0.117	1.667	0.115	0.0330	0.116
Булочка с	0	0.193	0.119	1.172	0.115	0.0160	0.118
повидлом, в/с	*	0.299	0.121	1.713	0.115	0.0370	0.117
после мокрой минерализации с УЗ интенсификацией							
Хлеб белый	0	0.151	0.103	1.332	0.087	0.0151	0.106
1 с., подовый	*	0.248	0.102	1.819	0.086	0.0358	0.107
Сдоба, в/с	0	0.108	0.105	1.203	0.090	0.0126	0.109
	*	0.201	0.103	1.689	0.087	0.0320	0.105
Булочка с	0	0.199	0.104	1.204	0.089	0.0168	0.108
повидлом, в/с	*	0.304	0.101	1.710	0.090	0.0373	0.107

Примечание. *Введено Pb – 0.10 мг/кг, Cu – 0.50 мг, Cd – 0.02 мг/кг.

Предложена методика анализа хлебопродуктов. Навеску хлебопродукта массой 2.00 г (при анализе хлеба) или 1.00 г (при анализе сладких хлебопродуктов) (взвешенных с погрешностью не более 0.0002 г) помещают в пробирку и добавляют в первом случае 3 мл азотной кислоты (1:1); во втором – 3 мл смеси азотной (1:1) и соляной (1:1) в соотношении 3:1 или смеси азотной кислоты с пероксидом водорода в соотношении (1:1).

Пробирку устанавливают в трубчатый магнитострикционный излучатель и воздействуют на полученную смесь УЗ частотой 20...44 кГц, интенсивностью не менее 5 Вт/см² и длительно-

стью не менее 2 мин. «Минерализат разбавляют дважды дистиллированной водой до объема 6 мл.

Таблица 4. Температурно-временные программы работы ЕА–3 (электротермическая атомизация)

Стадия анализа	Температура, °С	Скорость подъема температуры, °С/с	Экспозиция при заданной температуре, с
Свинец			
Высушивание	130	10	30
Озоление I	260	50	20
Озоление II	550	150	10
Атомизация*	1 100	2 000	5
Очистка	1 700	2 500	3
Медь			
Высушивание	130	10	30
Озоление I	300	150	20
Озоление II	800	250	10
Атомизация*	2 300	2 500	5
Очистка	2 700	2 500	3
Кадмий			
Высушивание	120	10	30
Озоление I	230	50	20
Озоление II	300	150	10
Атомизация*	1 200	2 500	5
Очистка	1 800	2 500	3

Примечание: Режим «газ–стоп».

Для определения свинца, меди и кадмия к минерализату добавляют 0.5 мл 15 %-го раствора нитрата аммония и разбавляют бидистиллированной водой до объема 6 мл. 20 мкл полученного раствора вводят в графитовую печь. Определение выполняют по температурно-временным программам, приведенным в табл. 4. В качестве защитного газа используют аргон, на стадии атомизации используют режим «газ–стоп».

Выводы

Методом добавок, а также путем сравнения результатов анализа одних и тех же проб образцов различных хлебопродуктов, минерализация которых осуществлялась предлагаемым и рекомендованным методами показано отсутствие систематических погрешностей. Изучено использование ультразвука для интенсификации мокрой минерализации различных хлебопродуктов. Применение ультразвука ускоряет процесс мокрой минерализации в 3-5 раз. Экспериментально установлено, что в основе интенсифицирующего действия ультразвука на процессы мокрой минерализации хлебопродуктов лежит протекание звукохимических реакций с участием радикалов, для инициирования которых необходимо введение в систему химических реагентов-окислителей. Разработана экспрессная методика анализа хлебопродуктов, которая позволяет максимально извлекать токсичные элементы из анализируемых проб.

Литература

1. ГОСТ 26927–ГОСТ 26935 – 86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. Москва: Гос. комитет СССР по стандартам, 1986. – 85 с.
2. Юрченко О. И., Бакланов А. Н., Белова Е. А. и др. Интенсификация сухой минерализации пищевых продуктов парами окислителей с ИК-облучением // Укр. хім. журн. – 2015. Т. 81, № 4. – С. 98-102.
3. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Belova E. A. et al. Ultrasound to intensify of food dry mineralization by the oxidants in vapor form // Theoretical & Applied Science. – 2015. – V. 27, № 7. – P. 122-129.

4. Орлова В. А., Шерстнякова С.А., Каропов Ю.А. Современные возможности автоклавной химической подготовки аналитических проб // Зав. Лаб. –1993. –Т. 59, №9. – С. 1–7.
5. Кубракова И. В. Воздействие МВ–излучения на физико-химические процессы в растворах и гетерогенных системах. Использование в аналитической химии // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 2. – С. 1239–1249.
6. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Belova E. A. et al. Ultrasound in the determination of lead, copper and cadmium in the sugar and products on its basis // Theoretical & Applied Science. – 2016. – V. 33, № 1. – P. 158-163.
7. Юрченко О. І., Калиненко О. С., Бакланова Л. В. и др. Двочастотный ультразвук в підготовці проб жирів та олій для визначення плюмбуму та кадмію // Вісник Харківського національного університету. – 2014. – Серія "Хімія", Вип. 24 (47), № 1136. – С. 126-132.
8. Бакланов А. Н. Ультразвук в аналитической химии и химической технологии: монография / А.Н. Бакланов. – Краматорск : ДГМА, 2012. – 333 с.
9. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция, Москва, Химия, 1986. – 288 с.
10. Шутилов В. А. Основы физики ультразвука, Ленинград, "ЛГУ", 1982. – 280 с.
11. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно–абсорбционном анализе, Донецк, "ДонГУ", 1997. – 297 с.

References

1. GOST 26927-GOST 26935 - 86 Sy'r'e i produkty' pisch'evy'e. Metody' opredeleniya toksichny'h e'lementov. Moskva: Gos. komitet SSSR po standartam, 1986.- 85 s. (Rus)
2. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Belova E. A. et al. // Ukr. hi'm. jurn. – 2015. V. 81, № 4. – S. 98-102. (Rus).
3. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Belova E. A. et al. // Theoretical & Applied Science.– 2015. – V. 27, № 7. – P. 122-129.
4. Orlova V. A., Sherstnyakova S.A., Karopov Yu.A. // Zavod. Laboratoriya. -1993. -V. 59, №9. - S. 1-7.
5. Kubrakova I. V. // Jurn. analit. ximii. - 2000. - V. 55, № 2. - S. 1239-1249. (Rus).
6. Yurchenko O. I., Baklanov A. N., Belova E. A. et al. // Theoretical & Applied Science. – 2016. – V. 33, № 1. – P. 158-163.
7. Yurchenko O. I., Kalinenko O. S., Baklanova L. V. et al. // Vi'snik Hark. Nac. uni'vers. - 2014. - Seri'ya "Hi'mi'ya", Vip. 24 (47), № 1136. - S. 126-132. (Rus).
8. Baklanov A. N. Ul'trazvuk v analiticheskoy himii i himicheskoy tehnologii: monografiya / A.N. Baklanov. - Kramatorsk : DGMA, 2012. – 333 s. (Rus).
9. Margulis M. A. Zvukohimicheskie reakcii i sonolyuminescenciya, Moskva, Himiya, 1986. – 288 s.
10. Shutilov V. A. Osnovy' fiziki ul'trazvuka, Leningrad, "LGU", 1982. – 280 s. (Rus).
11. Alemasova A.S. Vy'sokotemperaturny'e processy' prevrasch'eniya kompleksobrazovateley i kompleksov metallov v atomno-absorbcionnom analize, Doneck, "DonGU", 1997. – 297 s. (Rus).

Поступила до редакції 13 січня 2017 р.

О.І. Юрченко, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук, О.М. Бакланов. Використання ультразвуку при електротермічному атомно-абсорбційному аналізі хлібопродуктів на токсичні елементи

Вивчено використання ультразвуку (УЗ) в інтенсифікації мокрої мінералізації хлібопродуктів. Встановлено, що параметри УЗ – частота, інтенсивність та час дії – оказують певний вплив на величину аналітичного сигналу Плюмбуму, Купруму та Кадмію. Максимально можливий аналітичний сигнал досягається при дії УЗ частотою 20 – 44 кГц, інтенсивністю не менше ніж 5 Вт/см² та тривалістю не менше ніж 2 хв. Показано, що використання ультразвуку прискорює процес пробопідготовки хлібопродуктів в 3-5 разів. Вивчено дію різних окиснювачів: нітратної кислоти, суміші нітратної та хлоридної кислот, а також пероксиду гідрогену, що рекомендовані для мокрої мінералізації хлібопродуктів. Показано, що при УЗ інтенсифікації мокрої мінера-

лізації хлібопродуктів, які містять значну кількість цукру (хліб, батон та т. ін.), кількісне вилучення Плюмбуму, Купруму та Кадмію досягається з використанням однієї нітратної кислоти (1:1). Розроблено методику експресного визначення Плюмбуму, Купруму та Кадмію в хлібопродуктах з межою виявлення відповідно 0.001; 0.004 та 0.5 мг/кг.

Ключові слова: ультразвукова обробка, метрологічні характеристики, методика.

O.I. Yurchenko, L.V. Baklanova, T.V. Chernozhuk, A.N. Baklanov. The use of ultrasound at electrothermal atomic absorption analysis of bakery products on toxic elements.

Use of ultrasound (US) in intensification of wet mineralization of bread products was studied. It was established that US parameters-frequency, intensity and time of influence make perfect influence on the value of analytical signal of lead, copper and cadmium. Maximal possible analytical signal is reached at influence of US of 20 – 44 kHz frequency, intensity not less than 5 W/cm² and time not less than 2 minutes. It was shown that use of ultrasound make faster the process of sample preparation of bread products in 3-5 times. An influence of various oxidizers :nitric acid, mixture of nitric and hydrochloric acids, also hydrogen peroxide, that is recommended for wet mineralization of bread products, was studied. It was shown that at US intensification of wet mineralization of bread products, that does not contains a lot of sugar (white bread), qualitative extraction of lead, copper and cadmium is made with use only nitric acid (1:1). The methodic of qualitative determination of lead, copper and cadmium in bread products with limits of determination correspondingly 0.001; 0.004 and 0.5 mg/kg was developed.

Keywords: ultrasound treatment, metrological characteristics, method.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 28 (51), 2017

УДК 541.13

**УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДИКИ СТАЦІОНАРНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ
НА ОБЕРТОВОМУ ДИСКОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ ШЛЯХОМ ВРАХУВАННЯ
МІГРАЦІЇ ЕЛЕКТРОАКТИВНОГО КОМПОНЕНТА****В.В. Міщенко*, М.М. Ткачук*, В.Д. Юзькова†, В.В. Нечипорук‡**

Проведено аналіз експериментальних даних стаціонарної вольтамперометрії на обертовому дисковому електроді. Розрахунок кінетичних параметрів здійснено на основі теорії подвійного електричного шару Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема, теорії уповільненого розряду-іонізації Фрумкіна та теорії масопереносу з врахуванням та без врахування міграції електроактивного компонента. Показано, що знаходження кінетичних параметрів в розчинах з низькою іонною силою на основі теорії конвективної дифузії Левича є джерелом систематичних методичних похибок.

Ключові слова: подвійний електричний шар, модель, електровідновлення, кінетичні параметри, міграція, обертовий дисковий електрод.

Вступ

Процеси, які відбуваються в дифузійній частині ПЕШ суттєво впливають на кінетику електродних реакцій при низькій іонній силі. Слід також зазначити, що зазвичай ці реакції протікають в змішаному кінетично-дифузійному режимі. Вдалих від рівноваги умовах вони відповідальні за виникнення коливних та монотонних нестійкостей стаціонарних станів в системах N-NDR типу [1,2].

Вплив електроадсорбції іонів електроліту (структури ПЕШ) на кінетику електродних процесів традиційно враховується в рамках моделі ПЕШ Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема (ГЧШГ) [3,4] та теорії розряду-іонізації Фрумкіна [5,6]. Використання цих теорій в електроаналітичних дослідженнях кінетики електродних процесів на ртутному капаючому та обертовому дисковому електродах із різних металів лежить в основі "класичного" методу побудови виправлених тафелівських залежностей та розрахунку кінетичних параметрів досліджуваної реакції [7-12].

Слід звернути увагу, що в «класичній» моделі [7-14] описання концентраційної поляризації здійснюється на основі стаціонарного рівняння конвективної дифузії Левича, яке враховує масоперенос електроактивних компонентів в дифузійному шарі внаслідок конвекції й дифузії та нехтує міграційним потоком. Нехтування міграцією в розчинах поверхнево-неактивного електроліту з низькою іонною силою може бути джерелом систематичної похибки методу, оскільки концентрація електроліту фону не достатня, щоб забезпечити малість коефіцієнту міграційного переносу t_i електроактивних компонентів.

Тому для підвищення точності розрахунку кінетичних параметрів реакції потрібна методика, яка ґрунтується на розв'язку рівнянь масопереносу з врахуванням дифузії, міграції та конвекції всіх компонентів, що і презентується в даній роботі.

Базова теоретична частина

Загальний опис впливу ПЕШ на макрокінетику електродних процесів. Дифузійний і дифузійний шари. В рамках теорії масопереносу строге описання переміщення частинок в електрохімічних системах здійснюється з допомогою рівнянь матеріального балансу з врахуванням механізмів переносу речовини завдяки дифузії, міграції, конвекції та гомогенній реакції з участю електроактивної речовини. Для системи з n -ю кількістю видів іонів, дані рівняння мають вигляд [1,13]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i, \quad \vec{J}_i = -D_i \nabla c_i - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \phi + \vec{V} c_i, \quad i=1, \dots, n-1 \quad (1)$$

* Буковинський державний медичний університет

† Комунальний заклад «Інститут післядипломної педагогічної освіти Чернівецької області»

‡ Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

© Міщенко В.В., Ткачук М.М., Юзькова В.Д., Нечипорук В.В., 2017

mishchenchuk.vitalij@bsmu.edu.ua

Електростатична взаємодія іонів із зарядженою електродною поверхнею (електростатична адсорбція) описується рівнянням Пуассона:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \sum_{k=1}^n z_k c_k \quad (2)$$

Щодо гідродинамічних умов, то в роботі розглядається випадок стаціонарної конвекції для систем з ОДЕ постійної частоти обертання. Розв'язок гідродинамічних рівнянь Нав'є-Стокса і неперервності для стаціонарної швидкості в циліндричних координатах має вигляд [14]:

$$\vec{V} = V_\rho \vec{e}_\rho + V_\phi \vec{e}_\phi + V_x \vec{e}_x \quad (3)$$

де $\vec{e}_\rho, \vec{e}_\phi, \vec{e}_x$ - ортонормований базис у циліндричній системі координат;

$$V_\rho(x, \rho) = \rho \omega F(\zeta); \quad V_x(x) = \sqrt{\nu \omega} H(\zeta); \quad V_\phi(x, \rho) = \rho \omega G(\zeta); \quad \zeta = x \sqrt{\frac{\omega}{\nu}}; \quad F(\zeta) = a\zeta - \frac{\zeta^2}{2} - \frac{1}{3} b\zeta^3 + \dots; \\ G(\zeta) = 1 + b\zeta + \frac{1}{3} a\zeta^3 + \dots; \quad H(\zeta) = -a\zeta^2 + \frac{1}{3} \zeta^3 + b\zeta^4 + \dots; \quad a = -0.51023; \quad b = -0.61602.$$

Простір біля робочого обертового дискового електроду зручно розбити на три ділянки, де згідно рівнянь (1)-(3) будуть переважати ті чи інші механізми переносу речовини:

- **дифузний приелектродний шар** - визначальними є сили електростатичної взаємодії іонів із зарядженою поверхнею електроду (електроадсорбція);
- **дифузійний приелектродний шар** - перенесення компонентів здійснюється в основному з допомогою молекулярної дифузії (і міграції);
- **об'єм розчину** - переважає механізм вимушеної конвекції, що в свою чергу призводить до зникнення концентраційних градієнтів.

Важливо відзначити, що чисельне інтегрування системи рівнянь (1)-(3) у всьому приелектродному просторі пов'язане з математичними труднощами наступного плану: за межами дифузного шару концентрації практично задовольняють умові електронейтральності і незначна похибка в їх обчисленні призводить до значних помилок в обчисленні напруженості електричного поля і потенціалу, а це, в свою чергу, впливає на точність розрахунку концентраційного профілю. Тобто система рівнянь за межами дифузного шару є жорсткою (дуже чутливою до похибок в обчисленні концентрації).

Загальноприйнята методологія інтегрування вказаних рівнянь із збереженням необхідної точності зв'язана з розбиттям приелектродного простору на вищевказані області: приелектродні дифузний, дифузійний шари та об'єм розчину.

Тоді, в межах *дифузного шару*, $0 \leq x < 5 \cdot \lambda$, де $\lambda = \left\{ \left(R \cdot T \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \right) / \left(F^2 \cdot \sum_{k=1}^n z_k^2 c_k \right) \right\}^{1/2}$ - характеристична

Дебаєва довжина дифузного шару, математична модель описується рівняннями (1), (2) з нехтуванням конвективного потоку.

В межах *дифузійного шару*, $5 \cdot \lambda \leq x < 5 \cdot \delta$, де

$$\delta = \int_0^\infty \exp \left[\int_0^x (V_x / D) dx \right] dx = 1.6117 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \left\{ 1 + 0.2980 (D/\nu)^{1/3} + 0.14514 (D/\nu)^{2/3} \right\} - \text{характеристична товщина}$$

дифузійного шару, маємо систему рівнянь (1) і (3), а рівняння Пуассона-Больцмана (2) може бути замінено умовою електронейтральності (4):

$$\sum_{k=1}^n z_k c_k = 0 \quad (4)$$

Об'єм розчину - область, в якій концентраційні градієнти практично рівні нулю, а концентрації компонентів наближаються до початкових, що відображено граничними умовами: $\frac{\partial c_i(\infty, t)}{\partial x} = 0$, $c_i(\infty, t) = c_{i,0}$. Однак концентраційний профіль асимптотично наближається до $c_{i,0}$ вже на відстанях порядку δ , тобто при $x \geq 5 \cdot \delta$, $c_i(x, t) \cong c_{i,0}$.

Дифузійний шар. Інтегрування рівнянь багатоконпонентної дифузії. Використання умови електронейтральності (4) і введення густини струму $\vec{j} = F \sum_{k=1}^n z_k \vec{J}_k$ дозволяє виключити

концентрацію іонів типу n та градієнт потенціалу $\nabla\varphi$. Отримується еквівалентна до (1), (4) система рівнянь матеріального балансу з меншою кількістю змінних (рівняння багатоконпонентної дифузії [13]):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i - \vec{V} \nabla c_i - \frac{j \nabla t_i}{z_i F} - \frac{1}{z_i} \sum_{k=1}^{n-1} z_k (D_k - D_n) \nabla (t_i \nabla c_k), \quad i=1, \dots, n-1 \quad (5)$$

Як і в роботі [1] в моделі припускається ізотермічність та одновірність системи. Стаціонарна крайова задача інтегрування рівнянь матеріального балансу компонентів матиме вигляд:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 = -\frac{\partial N_i}{\partial x} - V_x \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad 5\lambda \leq x \leq 5\delta, \quad i=1, \dots, n-1; \quad (6)$$

де $N_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{t_i}{z_i F} (j - j_c)$, $V_x(x) = \sqrt{v\omega} \left(-a\xi^2 + \frac{1}{3}\xi^3 + \frac{b}{6}\xi^4 + \dots \right)$, що доповнюються граничними умовами та умовою електронейтральності (4):

$$c_i(t, 5 \cdot \delta) = c_{i,0}, \quad i=1, \dots, n \quad (7)$$

$$N_i(t, 5 \cdot \lambda) = N_{i,0} = \sum_{k=1}^m v_{i,k} w_k(t), \quad i=1, \dots, n; \quad (8)$$

де m – число електродних реакцій на робочому ОДЕ.

Дифузний шар. Врахування впливу структури подвійного електричного шару на кінетику електродних реакцій. Для систем з низькою іонною силою електроліту кінетика електродних процесів суттєво залежить від будови ПЕШ, що описано в рамках теорії Фрумкіна та моделі ГЧШГ.

Модель ГЧШГ. Дифузний та гелмгольцівська частина ПЕШ. Швидкі релаксаційні процеси в зарядженому дифузному шарі призводять до встановлення розподілу Больцмана (електроадсорбції) для концентрацій іонів:

$$c_i = c_i(5 \cdot \lambda) \cdot \exp(-z_i \cdot f \cdot \varphi_2), \quad i=1, \dots, n, \quad (9)$$

де $f=F/(R \cdot T)$.

Розв'язок одновірного рівняння Пуассона (2) дає можливість визначення скачка потенціалу в дифузному шарі φ_2 .

$$q^2 = 2 \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \sum_{i=1}^n c_i(5 \cdot \lambda) \cdot (\exp(-z_i \cdot f \cdot \varphi_2) - 1) \quad (10)$$

а модель плоского конденсатора - стрибок потенціалу в щільному шарі

$$q = C_{02}(q) \cdot (\varphi - \varphi_{z=0} - \varphi_2) = C_{02}(q) \cdot \varphi_{02} \quad (11)$$

Особливістю моделі є залежність диференціальної ємності щільного шару від густини заряду $C_{02}(q)$, яка знаходиться експериментально (див. рис. 6) і емпірично враховує всі «ефекти», що виникають у щільній частині ПЕШ (фізична адсорбція та орієнтація диполів води, електростатична взаємодія окремих диполів між собою, електрострикція, діелектричне насичення тощо) [15].

В рамках моделі ГЧШГ [3,4], було зроблено припущення, що в розчинах поверхнево-неактивного електроліту диференціальна ємність $C_{02} = \frac{dq}{d\varphi_{02}}$ щільної частини ПЕШ та стрибок

потенціалу в ньому φ_{02} залежать від природи металу, розчинника та густини заряду q на поверхні електрода і не залежать від концентрації та виду іонів поверхнево-неактивного електроліту. З іншого боку, стрибок потенціалу φ_2 в дифузній частині ПЕШ і диференціальна ємність

$C_2 = \frac{dq}{d\varphi_2}$ дифузної частини ПЕШ не залежать від природи металу і однозначно пов'язані з діелектричною постійною ε розчинника, концентраціями іонів у розчині $c_1, c_2, \dots, c_n$ та густиною заряду q електрода класичними рівняннями моделі дифузного шару Гуї-Чепмена (10). Диференціюючи рівняння (10), одержимо:

$$C_2 = \frac{dq}{d\varphi_2} = \varepsilon \varepsilon_0 \left(-\frac{\rho}{\sigma} \right) \quad (12)$$

де $\rho = F \sum_{i=1}^N z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \varphi_2\right)$ - об'ємна густина заряду в щільній частині Гельмгольца.

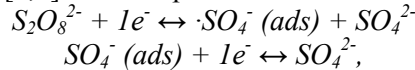
Рівняння (9-12) повинні бути доповнені балансом заряду

$$\frac{dq(t)}{dt} = j(t) - j_F(t), \quad j_F(t) = F \sum_{k=1}^m n_k w_k(t) \quad (13)$$

Механізм та фрумкінівська кінетика електровідновлення персульфат-іонів. Модель апробовано на прикладі електрохімічного відновлення персульфат-іонів ($Na_2S_2O_8$) на обертових дискових електродах з розчину поверхнево-неактивного електроліту (NaF) в стаціонарних умовах [5-12]. Електровідновлення персульфат-іонів:



з врахуванням двохстадійності [5,6] можна представити схемою:



що відповідає протіканню процесу (14) з розчину поверхнево-неактивного електроліту (наприклад NaF) на електродах $Cd, In, Pb, Sb, Sn, Bi, Hg, Cu(Hg)$, на яких специфічна адсорбція електроактивних частинок (сульфат-іону та персульфат-іону) відсутня або знехтувано мала [16-18].

Вирази для швидкостей електродних реакцій згідно теорії розряду-іонізації Фрумкіна мають вигляд:

$$w_1 = k_1 \cdot (1-\theta) \cdot c_1 \cdot \exp(-z_1 f \varphi_2) \exp(-\alpha_1 f(\varphi - \varphi_2)), \quad w_{-1} = k_{-1} \cdot \theta \cdot c_2 \cdot \exp(-z_2 f \varphi_2) \exp((1-\alpha_1) f(\varphi - \varphi_2)), \quad (15)$$

$$w_2 = k_2 \cdot \theta \cdot \exp(-\alpha_2 f(\varphi - \varphi_2)), \quad w_{-2} = k_{-2} \cdot (1-\theta) \cdot c_2 \cdot \exp(-z_2 f \varphi_2) \exp((1-\alpha_2) f(\varphi - \varphi_2)),$$

а степінь заповнення поверхні інтермедіатом $\cdot SO_4^-$ змінюється по закону:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma_m} \cdot (w_1 - w_{-1} - w_2 + w_{-2}) \quad (16)$$

Очевидно, що експериментальні вольт-амперні характеристики електровідновлення на олові згідно [6], проводилися в умовах значної перенапруги (див. рис. 1), а отже оборотність обох стадій не проявляється, тобто швидкості реакції $w_{-1} \approx 0$, $w_{-2} \approx 0$. В стаціонарному стані з (16) отримуємо: $w_s = w_1 = w_2$.

Сумарний фарадеївський струм системи описується рівнянням:

$$j_F = F \cdot (w_1 + w_2) = 2 \cdot F \cdot w_s = 2 \cdot F \cdot k_1 \cdot (1-\theta) \cdot c_1 \cdot \exp(-z_1 f \varphi_2) \exp(-\alpha_1 f(\varphi - \varphi_2)) \quad (17)$$

і, нехтуючи ступенем заповнення поверхні інтермедіатом ($(1-\theta) \approx 1$), маємо:

$$\ln(j_F) + z_1 f \varphi_2 = \ln(2 \cdot F \cdot k_1 \cdot c_1) - \alpha_1 f(\varphi - \varphi_2) \quad (18)$$

або

$$\ln(k_{s1}) + z_1 f \varphi_2 = \ln(k_1) - \alpha_1 f(\varphi - \varphi_2) \quad (19)$$

де $k_{s1} = \frac{j_F}{2Fc_1} = k_1 \exp(-z_1 f \varphi_2) \exp(-\alpha_1 f(\varphi - \varphi_2))$ - гетерогенна константа швидкості.

Результати та їх обговорення

Для знаходження кінетичних характеристик реакції електровідновлення персульфату на олов'яному обертовому дисковому електроді методом стаціонарної вольтамперометрії використані експериментальні результати [6] (рис.1). Розрахунок параметрів рівняння лінійної регресії (ВТЗ) здійснювався з врахуванням теорій ПЕШ ГЧШГ (9)-(11), розряду-іонізації Фрумкіна (19); концентрації електроактивних іонів біля поверхні електрода розраховані на основі рівнянь масопереносу (3) і (6), які доповнені граничними умовами (7)-(8) та умовою електронейтральності (4).

Методика розрахунку ВТЗ включає наступні кроки:

А. Використовуючи експериментальні залежності j від φ як параметри, здійснюється стаціонарне інтегрування рівнянь масопереносу в дифузійному шарі (6-8) з врахуванням (3) та (4) (розраховується значення $c_i(5 \cdot \lambda)$ для кожної експериментально знайденої "точки", тобто пари значень (j , φ) (рис. 1))

Розв'язок рівнянь масопереносу без врахування міграції можна знайти аналітично:

$$c_i(0) = c_i^0 - \frac{j \delta_i}{2FD_i}, \quad i = 1, 2, \quad \delta_i = 1.6117 D_i^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \left\{ 1 + 0.2980 (D_i/\nu)^{1/3} + 0.14514 (D_i/\nu)^{2/3} \right\} \quad (20)$$

а розрахунок концентраційного профілю електроактивних іонів з врахуванням міграції здійснювався чисельними методами.

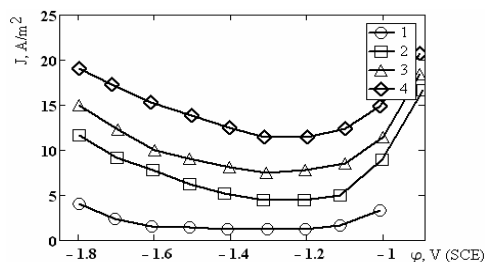


Рисунок 1. Експериментальні вольт-амперні залежності для електровідновлення 0.5 mol/m^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на олові згідно [6]. Концентрація NaF , mol/m^3 : 1 - 4; 2 - 9; 3 - 14; 4 - 19.

На рис. 2 демонструється залежність концентрацій електроактивних компонентів – персульфат та сульфат-іонів біля поверхні електрода $c_{i,s}(5\lambda)$ від густини струму в системі (кутова швидкість обертання електрода $\omega=250 \cdot 2\pi \text{ c}^{-1}$) для різних концентрацій фоновому електроліту. Як видно з рисунка, невідповідність між нашими розрахунковими концентраціями іонів персульфату або сульфату поблизу електрода з одного боку, і відповідні значення, обчислені з теорії Левича (червоні лінії), стає все більш і більш значною, коли концентрація фоновому електроліту зменшується і/або густина електричного струму зростає.

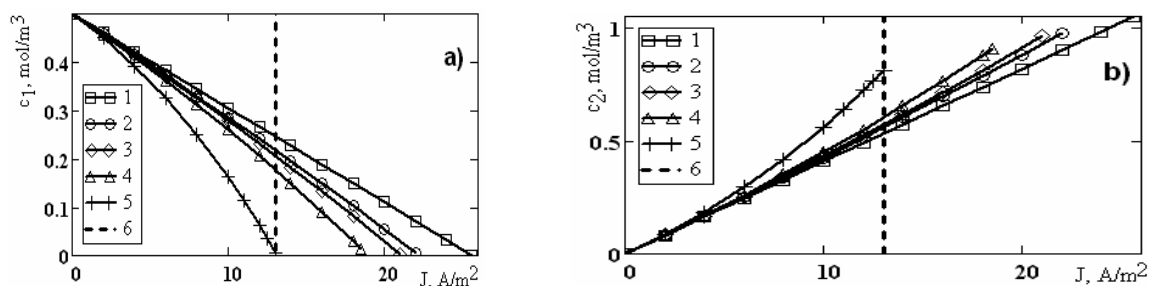


Рисунок 2. Залежність концентрації електроактивних частинок: персульфат-іону (рис. 2a) та сульфат-іону (рис. 2b) біля поверхні електрода $c_{i,s}(5\lambda)$ від густини струму в системі 0.5 mol/m^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 1 - згідно теорії Левича, яка відповідає розв'язку рівняння конвективної дифузії при нехтуванні міграції іонів (значний надлишок фоновому електроліту NaF); інші – враховують масоперенос електроактивних частинок внаслідок міграції, дифузії та конвекції для наступних значень концентрації NaF , mol/m^3 : 2 - 19; 3 - 14; 4 - 9; 5 - 4.

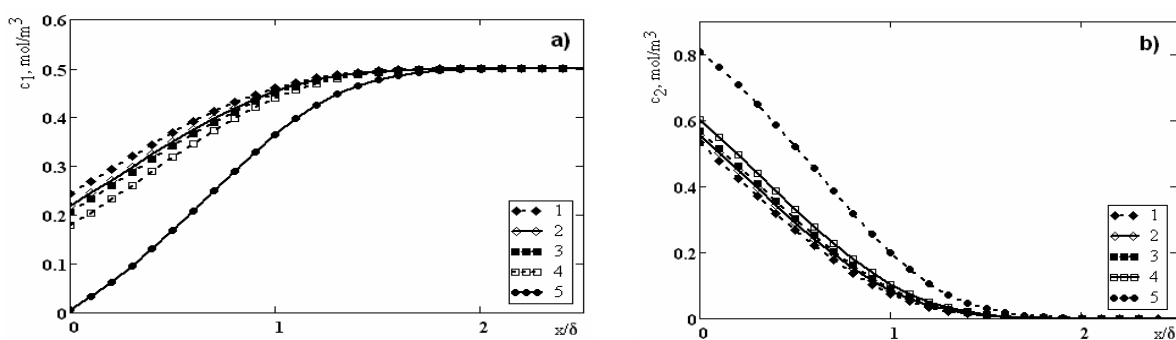


Рисунок 3. Концентраційний профіль в дифузійному шарі персульфат- (рис. 3a) та сульфат-іону (рис. 3b) в координатах c від x/δ , який розраховано для значення $j=13 \text{ A/m}^2$ (див. рис. 2 вертикальна пунктирна лінія). Концентрація персульфату натрію 0.5 mol/m^3 ; концентрація фоновому електроліту NaF , mol/m^3 : 1 - 200; 2 - 19; 3 - 14; 4 - 9; 5 - 4.

На рис. 3 показано концентраційний профіль в дифузійному шарі персульфат- та сульфат-іонів, який відповідає густині струму $J=13 \text{ A/m}^2$ (пунктирна крива рис. 2) для 0.5 mol/m^3 персульфат-іону та різних концентрацій електроліту фону.

На рис. 4 показано розраховані значення концентрацій електроактивних іонів біля поверхні електроду (пунктирна крива) для кожної експериментально знайденої "точки" (рис. 1); суцільною кривою показано значення концентрації розраховані без врахування міграції.

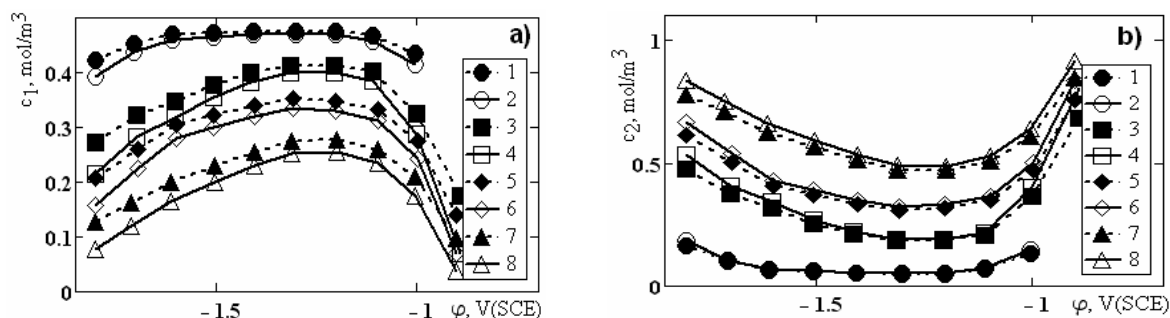


Рисунок 4. Залежність концентрації персульфат- (рис. 4а) та сульфат-іонів (рис. 4б) біля поверхні електроду ($c_{i,s}(5\lambda)$) від потенціалу. Значення концентрацій ті ж, що і на рис. 1. Суцільна крива – розрахунок за теорією Левича, пунктирна – з врахуванням міграції електроактивних частинок.

В. Для знайдених концентрацій іонів, використовуючи рівняння теорії ГЧШГ (9)-(11), по емпіричній залежності диференціальної ємності $C_{02}(q)$ (рис. 5) розраховують значення потенціалу $\varphi_2(\varphi)$ для кожної експериментально знайденої «точки».

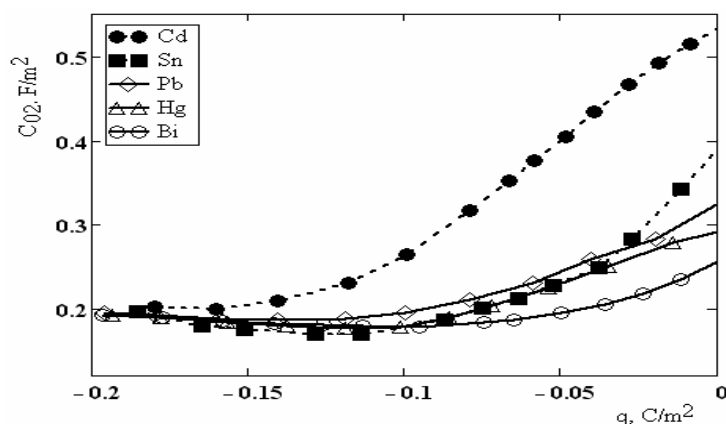


Рисунок 5. Криві залежностей диференціальних ємностей щільного шару $C_{02}(q)$ від густини заряду q на Cd, Sn, Pb, Hg, Bi полікристалічних електродах згідно даних [5].

С. Відповідно до рівняння теорії розряду-іонізації Фрумкіна (18)-(19) експериментальні результати представляються у вигляді виправленої тафелівської залежності (ВТЗ), тобто в координатах: $\ln\left(\frac{j_F}{2Fc_1}\right) + \frac{z_1 F}{RT} \varphi_2$ від $\varphi - \varphi_2$ (рис.6). Шляхом порівняння одержаних параметрів рівняння лінійної регресії із теоретичною формулою (19) розраховуються кінетичні параметри реакції (див. табл.1).

Як видно з рис.6. ВТЗ (для обох методів: з та без врахування міграції) має лінійний вигляд, що є підтвердженням адекватності модельного описання впливу ПЕШ на макрокінетику, тобто обґрунтовує можливість застосування моделі ПЕШ ГЧШГ, теорії уповільненого розряду-іонізації Фрумкіна, теорії масопереносу для вивчення і ефективного моделювання впливу ПЕШ на стаціонарну макрокінетику електродних процесів. Це видно також з рис. 7 (див. нижче).

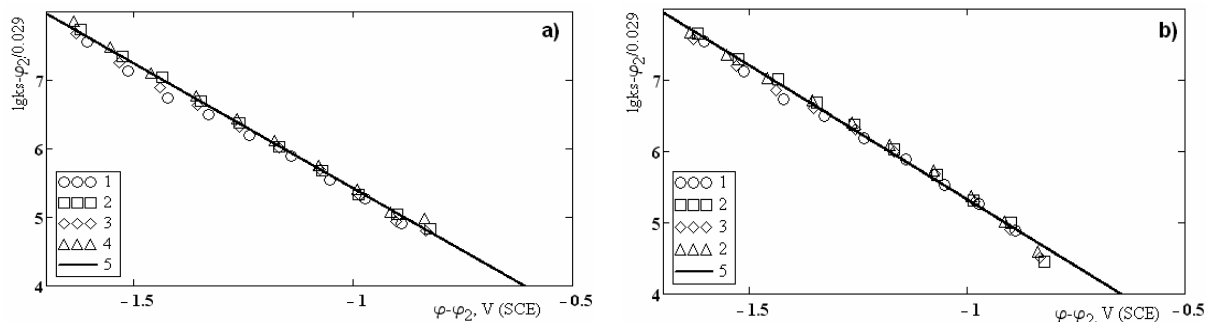


Рисунок 6. ВТЗ для електровідновлення персульфат-іонів на олові для різних концентрацій фонового електроліту (див. рис. 1). а) – згідно методики презентованої в роботі; б) – «класичний» метод.

В таблиці здійснено порівняння метрологічних характеристик обох методів.

Таблиця. Метрологічні характеристики ВТЗ та кінетичні параметри реакції електровідновлення персульфату.

Параметри	«Класичний» метод	Презентований метод
1. Коефіцієнт парної кореляції Пірсона r_{xy} для змінних ВТЗ (рис. 6)	$r_{xy} = -0.996$	$r_{xy} = -0.998$
2. Дисперсія лінії регресії S_0^2 та середньоквадратична помилка розсіювання даних відносно лінії регресії S_0	$S_0^2 = 8.0 \cdot 10^{-3}$ $S_0 = 8.9 \cdot 10^{-2}$	$S_0^2 = 4.4 \cdot 10^{-3}$ $S_0 = 6.6 \cdot 10^{-2}$
3. Дисперсії S_{a0}^2 , S_{a1}^2 та довірчі інтервали коефіцієнтів a_0 , a_1 рівняння лінійної регресії $y = a_0 + a_1 \cdot x$ (коефіцієнт Ст'юдента для $P=0.95$ і $f=N-2$ становить $t=2.05$)	$S_{a0}^2 = 6.2 \cdot 10^{-3}$ $S_{a1}^2 = 4.0 \cdot 10^{-3}$ $a_0 \pm t \cdot S_{a0} = 1.6 \pm 0.2$ $a_1 \pm t \cdot S_{a1} = -3.75 \pm 0.1$	$S_{a0}^2 = 3.4 \cdot 10^{-3}$ $S_{a1}^2 = 2.2 \cdot 10^{-3}$ $a_0 \pm t \cdot S_{a0} = 1.8 \pm 0.1$ $a_1 \pm t \cdot S_{a1} = -3.6 \pm 0.1$
4. Інтервальні оцінки кінетичних параметрів k_1 , α_1 реакції, що пов'язані з коефіцієнтами регресії співвідношеннями: $\lg(2 \cdot F \cdot k_1) = a_0$; $-\frac{\alpha_1 \cdot F \cdot \lg(e)}{R \cdot T} = a_1$	$\lg(k_1) \pm \Delta_{\lg k_1} = -3.7 \pm 0.2$ $\alpha_1 \pm \Delta_{\alpha_1} = 0.22 \pm 0.01$	$\lg(k_1) \pm \Delta_{\lg k_1} = -3.5 \pm 0.1$ $\alpha_1 \pm \Delta_{\alpha_1} = 0.21 \pm 0.01$

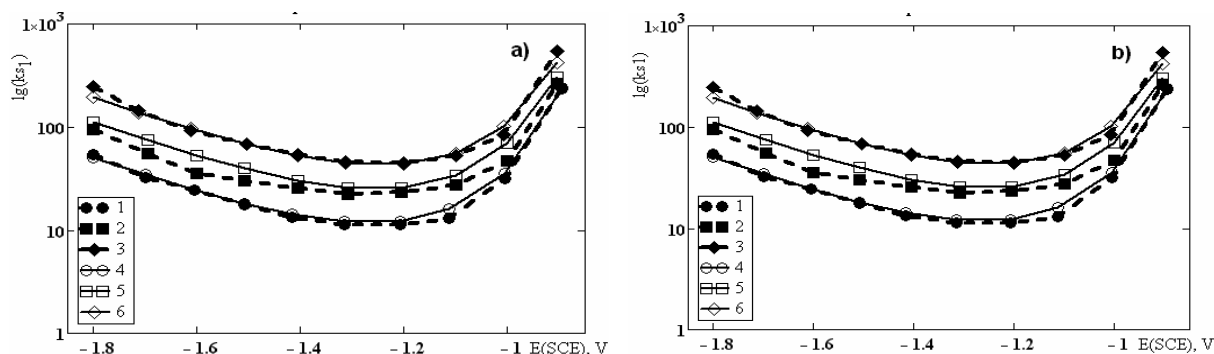


Рисунок 7. Залежність логарифму гетерогенної константи $\lg(k_{s1})$ від φ . Суцільні криві – розраховані залежності $k_{s1} = k_1 \exp(-z_1 f \varphi_2) \exp(-\alpha_1 f (\varphi - \varphi_2))$, пунктирні – експериментальні, знайдені як $k_{s1} = \frac{j_F}{2Fq(0)}$. Дані константи залежать від концентрації фону (оскільки від них залежить φ_2): концентрації NaF, mol/m³: 1,4 – 9; 2,5 – 14; 4,6 – 19. Рис. 7а і рис. 7б – розраховані згідно методик, що враховують і нехтують міграцією електроактивних частинок відповідно.

Порівняння дисперсій обох методів з допомогою тесту Фішера показує, що різниця дисперсій статистично не значима, тобто обидва методи мають однакову відтворюваність. Модифікований тест Стюдента показує, що різниця кінетичних параметрів знайдених за обома методами

статистично значима. Це означає, що в розчинах з низькою іонною силою нехтування міграції електроактивних компонентів є джерелом систематичної методичної похибки у визначенні кінетичних параметрів, оскільки концентрація електроліту фону недостатня, щоб забезпечити малість коефіцієнту міграційного переносу t_i електроактивних компонентів.

Використовуючи знайдені кінетичні параметри процесу (див. табл.) стаціонарне інтегрування рівнянь моделі дасть змогу порівняти теоретично розраховану гетерогенну константу швидкості першої стадії k_{s1} із врахуванням (рис. 7а) і нехтуванням (рис. 7б) міграції електроактивних частинок з одержаною із експериментальних даних.

Заключення

1. На прикладі електровідновлення персульфат-іонів на обертовому дисковому електроді (олові) здійснено порівняння методу побудови виправлених тафелівських залежностей заснованого на врахуванні і нехтуванні міграційним переносом електроактивних частинок. Показано, що нехтування міграції електроактивних іонів вносить методичні систематичні похибки у виправлені тафелівські залежності та кінетичні параметри досліджуваного процесу, які значно проявляються при низькій іонній силі розчину.

2. Презентований метод побудови ВТЗ може бути використаний дослідниками для підвищення точності знаходження кінетичних параметрів досліджуваного процесу (порівняно з «класичним» методом побудови ВТЗ), а також при моделюванні (теоретичному дослідженні) впливу ПЕШ на макрокінетику електродних реакцій на ОДЕ.

В роботах [7-11] показано, що електровідновлення персульфат-іону на монокристалічних електродах Bi, Cd, Au може відбуватися за більш складним механізмом. Зокрема механізм реакції чутливий до рН середовища, може включати специфічну адсорбцію електроактивних частинок (SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Проте, незалежно від механізму проходження реакції методика розрахунку концентрації електроактивних частинок біля поверхні є спільною для всіх випадків. Таким чином, висновки роботи можуть бути поширені на всі випадки електровідновлення аніонів, в яких лімітуючою є перша стадія одноелектронного переносу [8].

Додаток. Список позначень. Значення констант і параметрів моделі.

$c_i, \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	об'ємна молярна концентрація i -го виду іону; Якщо немає спеціальних обговорень, то індекси відносяться до наступних видів іонів: 1 – $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; 2 – SO_4^{2-} ; 3 – Na^+ ; 4 – F^- Таким чином: $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})=c_1$; $c(\text{SO}_4^{2-})=c_2$; $c(\text{Na}^+)=c_3$; $c(\text{F}^-)=c_4$
$D_i, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	коефіцієнт дифузії i -го іону; Коефіцієнти дифузії відповідають гранично розведеним розчинам і перераховані по даним відповідних граничних еквівалентних електропровідностей: $D_1=D(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})=1.15 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_2=D(\text{SO}_4^{2-})=1.07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_3=D(\text{Na}^+)=1.338 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_4=D(\text{F}^-)=0.98 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
z_i	зарядове число i -го іону
$J_i, \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	сумарний молярний потік i -го іону
$N_i, \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	сума дифузійного та міграційного потоків i -го іону
$F, \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$	стала Фарадея; $F=9.6485 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$
$R, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	універсальна газова постійна; $R=8.3144598 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$
T, K	абсолютна температура; температура ізотермічної електрохімічної системи $T=298.15 \text{ K}$
$\epsilon_0, \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	універсальна електрична постійна; $\epsilon_0=8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
$\rho, \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	густина води; $\rho=997.07 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\eta, \text{Pa} \cdot \text{s}$	динамічна в'язкість; динамічна в'язкість води $\eta=8.94 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
ω, s^{-1}	кутова швидкість обертання робочого ОДЕ; $\omega=250 \cdot 2\pi \text{ s}^{-1}$
$C_{02}, \text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	електрична ємність щільного шару Гельмгольца
ϵ	діелектрична проникність води; діелектрична проникність розчину ϵ_s та дифузійного шару ϵ_d : $\epsilon_d \sim \epsilon_s \sim 77.97$
L, m	відстань від поверхні ОДЕ до протиелектрода
$\Gamma_m, \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	максимальна поверхнева концентрація адсорбтива
$v, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	кінематична в'язкість води
δ_i, m	товщина дифузійного шару i -го іону

Продовження додатку.

$V, m \cdot s^{-1}$	гідродинамічна швидкість руху рідини
t_i	$t_i = \frac{z_i^2 D_i c_i}{\sum_{k=1}^n z_k^2 D_k c_k} = \frac{z_i^2 D_i c_i}{\sum_{k=1}^{n-1} (z_k D_k - z_n D_n) c_k}$ - коефіцієнт переносу i -го іону в розчині
$j, A \cdot m^{-2}$	густина фазового струму
$j_m, A \cdot m^{-2}$	міграційна складова густини фазового струму, що виникає внаслідок градієнту електричного поля
$j_c, A \cdot m^{-2}$	$\vec{j}_c = -F \sum_{k=1}^n z_k D_k \nabla c_k = -F \sum_{k=1}^{n-1} z_k (D_k - D_n) \nabla c_k$ - концентраційна складова густини фазового струму, яка зумовлена існуванням концентраційних градієнтів;
$j_F, A \cdot m^{-2}$	густина сумарного фарадєйського струму, зумовленого електрохімічними процесами на робочому ОДЕ
$w_k, mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	швидкість k -го гетерогенного процесу на поверхні ОДЕ
$v_{i,k}$	стехіометричний коефіцієнт i -го компонента в k -му електродному процесі, взятий зі знаком «+» для продуктів реакції і «-» для вихідних речовин
n_k	кількість електронів, які беруть участь в k -му процесі, взятий зі знаком «+» для електровідновлення і «-» для електроокиснення
$k_1, m \cdot s^{-1}$ $k_{-1}, mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ $k_2, mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ $k_{-2}, m \cdot s^{-1}$	константи швидкостей електродних реакцій
α_1, α_2	коефіцієнти переносу електродних реакцій
$\sigma, C \cdot m^{-2}$	густина заряду на поверхні ОДЕ
ϕ, V	потенціал робочого електрода, виміряний відносно SCE
$\phi_{z=0}, V$	потенціал робочого електрода, виміряний відносно SCE, який відповідає нульовій густині заряду поверхні робочого електрода
ϕ_0, V	потенціал виміряний відносно точки нульового заряду: $\phi_0 = \phi - \phi_{z=0}$, який можна представити як суму стрибків потенціалу в щільному ϕ_{02} та дифузному ϕ_2 шарах ПЕШ: $\phi_0 = \phi_2 + \phi_{02}$

Література

1. V. V. Mishchenchuk, V.V. Nechiporuk, M. M. Tkachuk, V.D. Yuz`kova, *Electrochim. Acta*, 2013, 108, 153.
2. V. V. Nechiporuk, V. D. Yuz`kova, M. M. Tkachuk, *Rus. J. of Electrochemistry*, 2011, 47, 1343.
3. D. C. Grahame, *J. Chem. Rev.*, 1947, 41, 441.
4. D. C. Grahame, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1054.
5. А. Н. Фрумкин, *Электродные процессы : избранные труды*, Москва, Наука, 1987.
6. N. V. Fedorovich, A. N. Frumkin, H. E. Case, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 1971, 36, 722.
7. T. Thomborg, J. Nerut, R. Jager, P. Moller, K. Lust, E. Lust, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 582, 130.
8. E. E. Ferapontova, N. V. Fedorovich, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 476, 26.
9. G. N. Botukhova and O. A. Petrii, *R. J. Electrochem.*, 2013, 49, 1145.
10. R. Jäger, S. Kallip, V. Grozovski, K. Lust, E. Lust, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 622, 79.
11. T. Thomborg, J. Nerut, K. Lust, R. Jager, E. Lust, *J. Electrochim. Acta*, 2008, 53, 3337.
12. T. G. Nikiforova, O. A. Petrii, *R. J. of Electrochem.*, 2005, 41, 118.
13. J. S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.
14. V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice-Hall. Englewood Cliffs, 1962.
15. J. R. MacDonald and C. A. Barlow, *Journal of Chemical physics*, 1962, 36, 3062.
16. R. R. Nazmutdinov, D. V. Glukhov, G. A. Tsirlina, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 582, 118.
17. R. R. Nazmutdinov, D. V. Glukhov, G. A. Tsirlina, O. A. Petrii, *Elektrokhimiya*, 2002, 38, 812.
18. R. R. Nazmutdinov, D. V. Glukhov, O. A. Petrii, G. A. Tsirlina, G. N. Botukhova, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 552, 261.

References

1. V. V. Mishchenchuk, V.V.. Nechiporuk, M. M. Tkachuk, V.D. Yuz`kova, *Electrochim. Acta*, 2013, 108, 153.
2. V. V. Nechiporuk, V. D. Yuz`kova, M. M. Tkachuk, *Rus. J. of Electrochemistry*, 2011, 47, 1343.
3. D. C. Grahame, *J. Chem. Rev.*, 1947, 41, 441.
4. D. C. Grahame, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1054.
5. A. N. Frumkin, *E`lektroodny'e processy' : izbranny'e trudy'*, Moskva, Nauka, 1987. [in Russian]
6. N. V. Fedorovich, A. N. Frumkin, H. E. Case, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 1971, 36, 722.
7. T. Thomborg, J. Nerut, R. Jager, P. Moller, K. Lust, E. Lust, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 582, 130.
8. E. E. Ferapontova, N. V. Fedorovich, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 476, 26.
9. G. N. Botukhova and O. A. Petrii, *R. J. Electrochem.*, 2013, 49, 1145.
10. R. Jäger, S. Kallip, V. Grozovski, K. Lust, E. Lust, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 622, 79.
11. T. Thomborg, J. Nerut, K. Lust, R. Jager, E. Lust, *J. Electrochim. Acta*, 2008, 53, 3337.
12. T. G. Nikiforova, O. A. Petrii, *R. J. of Electrochem.*, 2005, 41, 118.
13. J. S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.
14. V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice-Hall. Englewood Cliffs, 1962.
15. J. R. MacDonald and C. A. Barlow, *Journal of Chemical physics*, 1962, 36, 3062.
16. R. R. Nazmutdinov, D. V. Glukhov, G. A. Tsirlina, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 582, 118.
17. R.R. Nazmutdinov, D.V. Glukhov, G.A. Tsirlina, O.A. Petriy, *Elektrokhimiya*, 2002, 38, 812.
18. R. R. Nazmutdinov, D. V. Glukhov, O. A. Petrii, G. A. Tsirlina, G. N. Botukhova, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 552, 261.

Поступила до редакції 30 березня 2017 р.

В.В. Міщенко, М.М. Ткачук, В.Д. Юзькова, В.В. Нечипорук. Совершенствование методики стационарной вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде путем учета миграции электроактивного компонента.

Проведен анализ экспериментальных данных стационарной вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. Расчет кинетических параметров осуществлено на основе теории двойного электрического слоя Гуи-Чепмена-Штерна-Грэхема, теории замедленного разряда-ионизации Фрумкина и массопереноса с учетом и без учета миграции электроактивного компонента. Продемонстрировано, что нахождение кинетических параметров в растворах с низкой ионной силой на основе теории конвективной диффузии Левича, является источником возникновения систематических методических погрешностей.

Ключевые слова: двойной электрический слой, модель, электровосстановление, кинетические параметры, миграция, вращающийся дисковый электрод.

V.V. Mishchenchuk, M.M. Tkachuk, V.D. Yuzkova, V.V. Nechiporuk. Improvement of the RDE stationary voltammetry method by consideration the electroactive components migration.

An extended analysis of the experimental data of stationary voltammetry on the rotating disk electrode has been performed and some kinetic parameters were calculated using the Gouy-Chapman-Stern-Grahame electrical double layer theory, the Frumkin slow discharge - ionization theory and theory of mass transfer with or without accounting of the electroactive component's migration. It has been found that the constant systematic error arises as a result of application of the Levich's convective diffusion theory to calculation of the kinetic parameters in the low ionic strength solutions.

Keywords: electric double layer; model, electroreduction, kinetic parameters; migration; rotating disk electrode.

УДК 541.138.3

**СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК
КОБАЛЬТУ(III)-НІКЕЛЮ(II) З МОНОЕТАНОЛАМІНОМ****А.О. Зульфiгаров*, О.О. Андрiйко*, С.В. Ковальчук†, А.Г. Гребенюк‡, І.С. Кузеванова*,
В.А. Потаскалов***

Досліджено процес поетапного утворення $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ в спиртових розчинах. Методом електронної спектроскопії у видимій та ультрафіолетовій областях спектру вивчено протікання процесу комплексоутворення. За допомогою ІЧ-спектроскопії встановлені основні функціональні групи та задовільно описано будову триядерного гетерометалічного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном. Підтверджено збереження координаційного оточення кобальту(III) при синтезі $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ із внутрішньокмплесної сполуки Co(III) з моноетаноламіном.

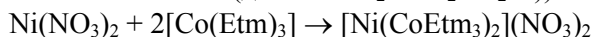
Ключові слова: моноетаноламін, гетерометалічний комплекс кобальту(III)-нікелю(II), електронні спектри поглинання, ультрафіолетова та видима частина спектру, інфрачервона спектроскопія.

Вступ

Гетерометалічні комплексні сполуки 3d-металів на основі аміноспиртових комплексів (зокрема моноетаноламінових) та їх депротонованих форм можуть мати перспективне практичне значення в каталітичних процесах, що сприяють покращенню ефективності роботи вуглецевих наноматеріалів шляхом модифікування їх поверхні [1,2]. Аміноспирти є багатофункціональними O,N-лігандами, які можуть приєднуватись до йонів металів в депротонованій формі у вигляді аміноалкоголятів. В такому випадку атоми різних металів координуються між собою через місткові атоми кисню, в результаті чого утворюються поліядерні комплекси [3]. Вперше такі різнометалічні комплекси отримані з внутрішньокмплесної сполуки Co(III) з моноетаноламіном(МЕА) та солей 3d-металів [4], однак важливим залишається вивчення процесу утворення вказаних сполук в спиртових розчинах, з яких в подальшому відбувається модифікація поверхні вуглецевих наноматеріалів. Вивчення поетапного процесу отримання $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ в спиртових розчинах та у кристалічному стані в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній частині спектру стало метою нашого дослідження.

Експериментальна частина

Синтез поліядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном(Hetm) проводили в два етапи. Спочатку отримували внутрішньокмплесну сполуку(ВКС) Co(III) з HEtm за методикою [5], після чого синтезували поліядерний комплекс 2Co-Ni з моноетаноламіновими лігандами. Для цього розчиняли нітрат нікелю(II) в метанолі та додавали його до розчину раніше приготовленої внутрішньокмплесної сполуки при постійному перемішуванні. Отриману суміш залишали для визрівання поліядерного комплексу на 3 дні. Хімічну реакцію утворення триядерної кмплесної сполуки з моноетаноламіном (де Etm – $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$) наведено нижче:



Спектроскопічне дослідження виконувалося на спектрофотометрі UV/VIS Specord 210 Plus з товщиною кювети 1 см.

Елементний аналіз на C, N, H проводили газохроматографічним методом на приладі Carlo Erba Elemental Analyzer 1106.

Визначення вмісту кобальту та нікелю виконували методом атомно-емісійної спектроскопії з індукційно-зв'язаною плазмою на спектрометрі Jobin Yvon-Horiba 180 Ultrase.

Спектральні дослідження в інфрачервоній області спектру виконувалися за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометру Vertex 70 (Bruker, Німеччина).

* Національний технічний університет України «КПІ» ім. Ігоря Сікорського

† Інститут Фізики НАН України

‡ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

© Зульфiгаров А.О., Андрiйко О.О., Ковальчук С.В., Гребенюк А.Г., Кузеванова І.С., Потаскалов В.А., 2017

sars2007@ukr.net

Результати та обговорення

Попередньо до проведення спектроскопічних досліджень, визначався склад синтезованих комплексів за допомогою елементного аналізу, результати якого наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Склад та результати елементного аналізу синтезованих комплексних сполук.

	C, %		N, %		H, %		Co, %		Ni, %	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
Co(Etm) ₃	30.1	29.97	17.6	17.9	7.51	7.42	24.69	24.58	—	—
[Ni(CoEtm ₃) ₂](NO ₃) ₂	21.78	21.2	16.94	17.0	5.45	5.37	17.84	17.79	8.92	8.81

Для дослідження процесу комплексоутворення внутрішньокмплесної сполуки кобальту(III) з моноетаноламіном були вичені електронні спектри поглинання (ЕСП) метанольного розчину ВКС Co(III) з моноетаноламіновим лігандом. На рисунку 1 наведені електронні спектри поглинання вищевказаного комплексу кобальту (III) у порівнянні з ЕСП спиртових розчинів нітрату кобальту (II) та моноетаноламіну, що використовувалися як прекурсори в процесі синтезу Co(Etm)₃. Представленні спектри отримані в інтервалі довжин хвиль від 250 до 750 нм.

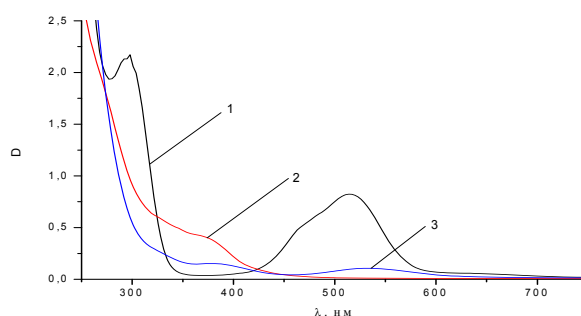


Рисунок 1. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів Co(Etm)₃ та прекурсорів отриманні ВКС кобальту(III).

- 1 – метанольний розчин нітрату кобальту(II) (концентрація Co(II) $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л);
- 2 – метанольний розчин моноетаноламіну (концентрація HEtm $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л);
- 3 – метанольний розчин Co(Etm)₃ (концентрація Co(III) $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Згідно отриманих результатів, спостерігається батохромне зміщення максимумів d-d смуг поглинання (параметри наведені в табл.2), притаманних спектру Co(NO₃)₂ на спектрі ВКС Co(III) з 298 та 514 нм до 376 та 535 нм відповідно. Також помітне значне зменшення інтенсивності смуг наведених переходів та відмінність характеру спектральної кривої у порівнянні з кривими прекурсорів.

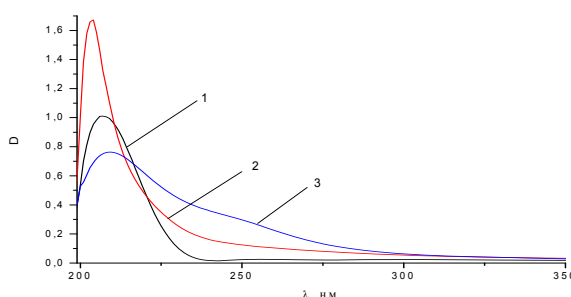


Рисунок 2. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів Co(Etm)₃ та прекурсорів отриманні ВКС кобальту(III) в УФ діапазоні.

- 1 – метанольний розчин нітрату кобальту(II) (концентрація Co(II) $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
- 2 – метанольний розчин моноетаноламіну (концентрація HEtm $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
- 3 – метанольний розчин Co(Etm)₃ (концентрація Co(III) $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Результати спектроскопічного дослідження в більш вузькій частині УФ діапазону (інтервал довжин хвиль 200 – 350 нм) наведені на рисунку 2. Як і у видимій частині спектрального діапа-

зону, спостерігається поступове батохромне зміщення в область менших енергій максимумів моноетаноламіну (смуга при 204 нм) та нітрату кобальту(II) (смуга при 207 нм) до 210 нм на кривій ВКС Co(III).

Також вигляд кривої Co(Etm)_3 видозмінюється з утворенням «плеча» в інтервалі довжин хвиль між 235 та 290 нм, що може бути обумовлене смугами перенесення заряду і внутрішньолігандними переходами.

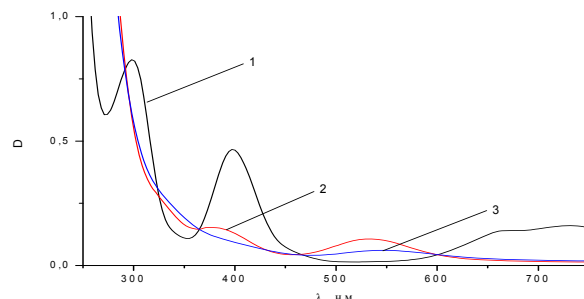


Рисунок 3. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів $\text{Ni[Co(Etm)}_3\text{]}_2(\text{NO}_3)_2$ та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном.

1 – метанольний розчин нітрату нікелю(II) (концентрація Ni(II) $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л);

2 – метанольний розчин Co(Etm)_3 (концентрація Co(III) $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л);

3 – метанольний розчин $\text{Ni[Co(Etm)}_3\text{]}_2(\text{NO}_3)_2$ (концентрації Co(III) $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, Ni(II) $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Синтез комплексних сполук 2Co-Ni з етаноламіновими лігандами проводили з попередньо отриманих ВКС Co(III) з відповідними аміноспиртами. На рисунку 3 наведені ЕСП $\text{Ni[Co(Etm)}_3\text{]}_2(\text{NO}_3)_2$ в порівнянні з електронними спектрами ВКС кобальту(III) з моноетаноламіном та нітрату нікелю(II), що використовувалися при синтезі триядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II).

Згідно до рис.3, в спектрі поліядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) відсутні смуги d-d переходів з максимумами при 298 нм и 397 нм, які характерні для нітрату нікелю(II). Водночас, аналізуюючи спектр $\text{Ni[Co(Etm)}_3\text{]}_2(\text{NO}_3)_2$, можна відмітити зникнення максимуму при 376 нм та батохромне зміщення в область менших енергій смуги з максимумом 535 нм до 547 нм (параметри наведені в табл.2), що були наявні в спектрі ВКС кобальту(III). Крім того, характер спектральної кривої внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) у порівнянні з кривою триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном дещо змінюється.

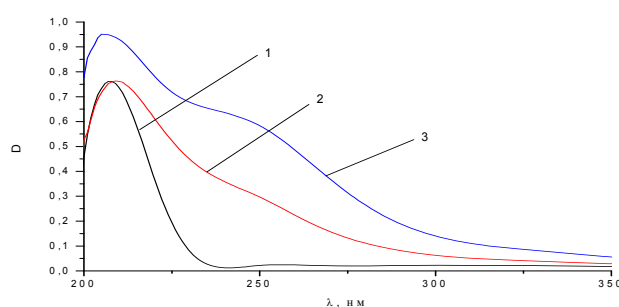


Рисунок 4. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів $\text{Ni[Co(Etm)}_3\text{]}_2(\text{NO}_3)_2$ та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном.

1 – метанольний розчин нітрату нікелю(II) (концентрація Ni(II) $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л);

2 – метанольний розчин Co(Etm)_3 (концентрація Co(III) $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л);

3 – метанольний розчин $\text{Ni[Co(Etm)}_3\text{]}_2(\text{NO}_3)_2$ (концентрації Co(III) $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Ni(II) $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Таблиця 2. Параметри d-d смуг поглинання ВКС кобальту(III) та триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном

Синтезована сполука	λ , нм	ϵ
Co(Etm)_3	535	7.12
$\text{Ni[Co(Etm)}_3\text{]}_2(\text{NO}_3)_2$	547	6.09

На рисунку 4 приведенi кривi, вимiрянi в ультрафiолетовiй частинi спектру в дiапазонi хвиль мiж 200 та 350 нм.

Згiдно отриманих результатiв, чiтко спостерiгається вiдмiннiсть характеру спектральної кривої $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ вiд спектру внутрiшньокмлексної сполуки $\text{Co}(\text{III})$ з моноетаноламіном. Зокрема бiльш виразною стає «полiця» в дiапазонi довжин хвиль вiд 235 до 310 нм, що як i у випадку ВКС $\text{Co}(\text{III})$ ймовiрно обумовлена внутрiшньолiгандними переходами. Пiдводячи пiдсумки проведених дослiджень методом ЕСП, можна пiдкреслити наявнiсть в процесі утворення комплексних сполук батохромного змiщення максимумiв d-d смуг поглинання кобальту. В той же час спостерiгається рiзке пiдвищення поглинання в ультрафiолетовому дiапазонi, при чому поглинанням в УФ областi бiльше нiж у 100 разiв вище аниж у видимiй частинi спектру. Це пояснюється сильною внутрiшньомолекулярною взаємодiєю за рахунок водневих зв'язкiв, що виникають мiж лiгандами, а також утворенням асоцiатив мiж молекулами розчинника (метанолу) та комплексних сполук. Крім того у випадку нiтратiв металiв вiрогiдним є утворення в розчинi аквакомплексiв кобальту(II) та ймовiрно нiкелю(II) за рахунок молекул кристалiзацiйної води, що присутня у вихiдних прекурсорах синтезу. Якісним пiдтвердженням такої взаємодії у випадку сполук кобальту(II) є рожеве забарвлення спиртового розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, а не синій колір сумiшi, що притаманний безводному розчину нiтрату кобальту(II) у метиловому спиртi.

На рисунку 5 представлени ІЧ-спектри ВКС кобальту(III) та гетероядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіновими лiгандами.

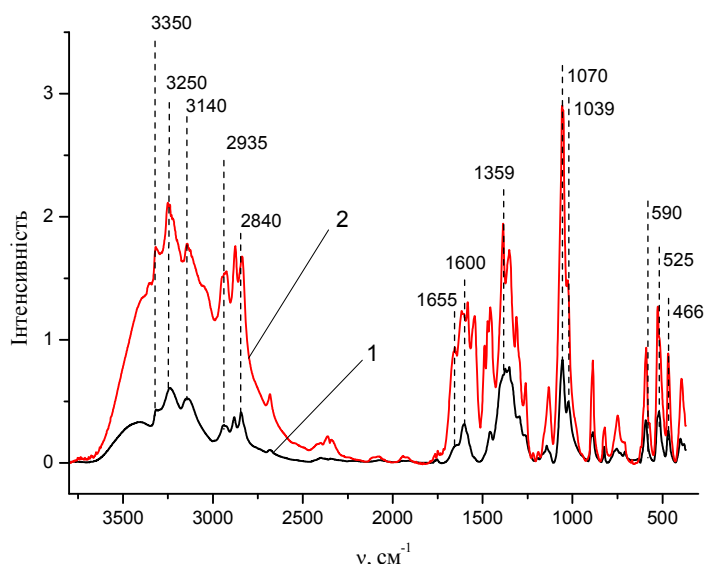


Рисунок 5. ІЧ спектри поглинання спиртових розчинiв $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ та прекурсорiв отриманнi триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном.

1 – спектр ВКС $\text{Co}(\text{III})$ з моноетаноламіном;

2 – спектр полiядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном.

Високочастотна область спектру поглинання характеризується смугами поглинання при 3350, 3250 и 3140 cm^{-1} , зумовлених вiдповiдно валентними коливаннями ОН групи, антисиметричними и симетричними валентними коливаннями N-H зв'язкiв. Крім того, для спектру характернi смуги поглинання в областi частот 2935, 2840, 1655, 1600, 1359, 1070 и 1039 cm^{-1} , що вiдносяться вiдповiдно валентних асиметричних та симетричних коливань CH_2 , просторових деформацiйних коливань ОН та NH, плоских деформацiйних коливань ОН та частотних коливань $\nu(\text{C-O})$ i $\nu(\text{CN})$. Також спектрах комплексних сполук наявнi смуги в областi 450 – 590 cm^{-1} , якi можна вiднести до смуг валентних коливань зв'язкiв М-О.

Вцiлому збiльшення iнтенсивностi областi поглинання $\nu(\text{CO})$ при 1070 - 1010 cm^{-1} на спектрі $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ у порiвняннi зi спектром $\text{Co}(\text{Etm})_3$ може вказувати на координацію лiган-

дів через атом кисню, а збільшення інтенсивності на спектрі $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ в області нижче 600 cm^{-1} може бути непрямым підтвердженням утворення зв'язків Ni-O.

Смути поглинання деформаційних коливань $\delta_{\text{as}}(\text{CH})$ чутливі до комплексоутворення. У лініях ВКС кобальту(III) та $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$ спостерігається однаковий характер поглинання цих смуг в області їх коливань, що може вказувати про однакову координацію CH_2 -груп в цих комплексах.

На рисунку 6 наведений теоретичний ІЧ-спектр внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) з моноетаноламіном розрахований за допомогою програми Gaussian 9.1.

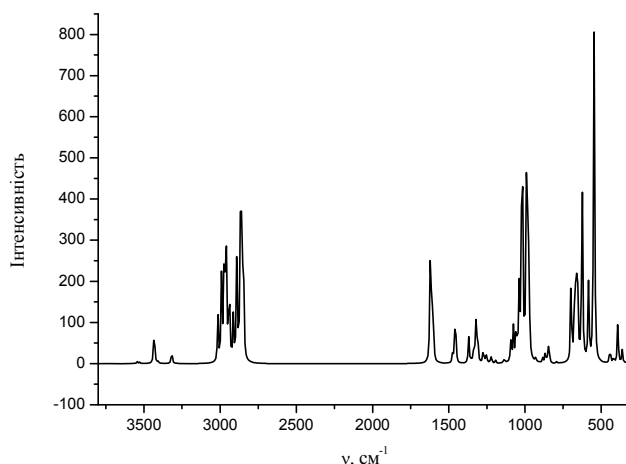


Рисунок 6. Теоретичний ІЧ-спектр ВКС Co(III) з моноетаноламіном.

Порівнюючи розрахований та експериментальний ІЧ-спектри внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) з моноетаноламіном, можна помітити задовільне співпадіння смуг поглинання функціональних груп, що дає можливість стверджувати про справедливості теоретичних квантово-хімічних розрахунків структури вищенаведеної комплексної сполуки, що розглядались у попередніх дослідженнях [6] та наявності координаційного оточення кобальту(III) CoO_3N_3 .

Висновки

Проведено синтез внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) з моноетаноламіном та триядерного комплексу $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$. За допомогою електронних спектрів поглинання у видимій та ультрафіолетовій областях спектра, досліджено поетапне протікання реакцій комплексоутворення вищенаведених сполук у метанольних розчинах.

За допомогою ІЧ спектрів (теоретичних та експериментальних) підтверджено наявності координації атомів Co^{3+} та Ni^{2+} зі збереженням координаційного оточення кобальту(III) в триядерній сполуці $\text{Ni}[\text{Co}(\text{Etm})_3]_2(\text{NO}_3)_2$.

Література

1. А.А. Андрийко, Н.И. Глоба, А.О. Зульфигаров и др. Разряд-ионизация водорода на углеродных нанотрубках. // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – Т.1, №4. – с. 28-31.
2. A.O. Zulfigarov, V.A. Potaskalov, A.P. Pomytkin, A.A. Andriiko et al. Electrochemical synthesis of lithium fullerenes // Chemistry of Metals and Alloys. – 2013. - №6. – p.40-42.
3. V.G. Makhankova, O.Yu. Vassilyeva, V.N. Kozzey et al. Novel polynuclear Cu(II)/Co(II) complexes constructed from one and two Cu_2Co triangles with antiferromagnetic exchange coupling // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2002. – p. 4253-4259.
4. О.Н. Степаненко, Л.Г. Рейтер Синтез, строение и кислотно-основные свойства комплексов кобальта(III) с аминспиртами // Укр. хим. журн. – 1992. – Т.58, № 12. – с.1047-1053.

5. Удовенко В. В., Герасенкова А.Н. Комплексные соединения кобальта с моноэтаноламином // Журн. неорг. химии. – 1968. – Т.13, № 11. – с.3012-3013.
6. А.О. Зулфігаров, В.А. Потаскалов, О.О. Андрійко Будова та термічний розклад триядерних комплексних сполук $2\text{Co}(+3)\text{-Ni}(+2)$ з етаноламінами // Укр. хим. журн. – 2016. – Т.82, №7. – с.46-53.

References

1. A.A. Andriiko, N.I. Globa, A.O. Zulfigarov et al. Razryad-ionizaciya vodoroda na uglevodnykh nanotrubkakh // Voprosy himii i himicheskoi technologii. – 2011. - №4(1). – p. 28-31.(Rus.)
2. A.O. Zulfigarov, V.A. Potaskalov, A.P. Pomytkin, A.A. Andriiko et al. Electrochemical synthesis of lithium fullerides // Chemistry of Metals and Alloys. – 2013. - №6. – p.40-42.
3. V.G. Makhankova, O.Yu. Vassilyeva, V.N. Kokozev et al. Novel polynuclear Cu(II)/Co(II) complexes constructed from one and two Cu_2Co triangles with antiferromagnetic exchange coupling // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2002. – p. 4253-4259.
4. O.N. Stepanenko, L.G. Reiter Syntez, stroenie i kislotno-osnovnye svoistva kompleksov kobal'ta(III) s aminospirtami // Ukr. him. jour. – 1992. – № 12(58). – p.1047-1053.(Rus.)
5. Udoenko V.V., Gerasenkova A.N. Kompleksnye soedineniya kobal'ta s monoetanolamanom // Journ. neorg. himii. – 1968. – № 11(13). – p. 3012-3013.(Rus.)
6. A.O. Zulfigarov, V.A. Potaskalov, A.A. Andriiko Budova ta termichnyi rozklad triyadernuh kompleksnyh spolyk $2\text{Co}(+3)\text{-Ni}(+2)$ z etanolaminami // Ukr. him. jour. – 2016. – №7(82). – p.46-53.(Ukr.)

Поступила до редакції 10 квітня 2017 р.

А.О. Зулфігаров, А.А. Андрійко, С.В. Ковальчук, А.Г. Гребенюк, І.С. Кузеванова, В.А. Потаскалов. Спектроскопические исследования комплексных соединений кобальта(III) - никеля(II) с моноэтаноламином.

Исследован процесс поэтапного образования $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ в спиртовых растворах. Методом электронной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовых областях спектра изучено прохождение процесса комплексообразования. С помощью ИК-спектроскопии установлены основные функциональные группы и удовлетворительно описано строение триядерного гетерометаллического комплекса 2Co-Ni с моноэтаноламином. Подтверждено сохранение координационного окружения кобальта(III) при синтезе $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ из внутрикислотного соединения Co(III) с моноэтаноламином.

Ключевые слова: моноэтаноламин, гетерометаллический комплекс кобальта(III)-никеля(II), электронные спектры поглощения, ультрафиолетовая и видимая часть спектра, инфракрасная спектроскопия.

A.O. Zulfigarov, A.A. Andriiko, S.V. Kovalchuk, A.G. Grebenyuk, I.S. Kyzevanova, V.A. Potaskalov. Spectroscopic study of complex compounds of cobalt(III) - nickel(II) with monoethanolamine.

The process of stage formation of $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ in alcohol solutions was studied. Electron spectroscopy in the visible and ultraviolet regions of the spectrum was used to study the passage of the complexation process. Using IR spectroscopy, the basic functional groups were established and the structure of the 2Co-Ni heterometal complex with monoethanolamine was satisfactorily described. The preservation of the coordination environment of cobalt(III) in the synthesis of $[\text{Ni}(\text{CoEtM}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ from the intracomplex compound Co(III) with monoethanolamine was confirmed.

Keywords: monoethanolamine, heterometal complex cobalt(III)-nickel(II), electronic absorption spectra, visible and ultraviolet regions of the spectrum, infrared spectroscopy.

УДК 544.4+541.182

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЁНОГО И БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЁНОГО С ВОДОЙ**А.Н. Лагута, С.В. Ельцов**

Спектрофотометрическим методом определены зависимости констант скорости взаимодействия красителей малахитового зелёного (МЗ) и бриллиантового зелёного (БЗ) с водой от концентрации ПАВ разного типа: неионогенного – Бридж-35, анионного – додецилсульфат натрия (ДСН), катионного – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и цвиттерионного – 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат (ДМДАПС). Установлено влияние мицелл ПАВ на константы скорости реакций описываются в рамках эффекта среды и эффекта концентрирования. Проведено сравнение влияния ПАВ на кинетику реакций данных красителей с водой с ранее изученными реакциями МЗ и БЗ с гидроксидом ионом. Количественное описание мицеллярного эффекта проведено на основе модели Пишкевича.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, мицелла, константа скорости, мицеллярный эффект, малахитовый зелёный, бриллиантовый зелёный.

Введение

Реакцию нуклеофильного присоединения гидроксид иона к трифенилметановым красителям часто используют для изучения кинетических мицеллярных эффектов [1-3], для получения более полного представления о влиянии мицелл необходимо исследование реакций с участием различных нуклеофилов, в том числе воды [4]. В результате присоединения гидроксид иона к ионам красителей наблюдается обесцвечивание раствора, обусловленное образованием неокрашенного карбинола. Обесцвечивание трифенилметановых красителей может протекать также и в кислой среде, однако, в этом случае ионы красителей взаимодействуют с водой. Кинетические и равновесные свойства этого процесса для ряда трифенилметановых красителей достаточно подробно исследованы и описаны в работах [5,6]. Представляется актуальным проведение подобного исследования в мицеллярных растворах ПАВ.

Данная работа является продолжением исследования мицеллярных кинетических эффектов и посвящена определению влияния ПАВ разного зарядного типа: неионогенного – Бридж-35, катионного – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), анионного – додецилсульфат натрия (ДСН) и цвиттерионного – 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат (ДМДАПС) на константы скорости реакции нуклеофильного присоединения H_2O к малахитовому зелёному (МЗ) и бриллиантовому зелёному (БЗ).

В слабо кислой среде обесцвечивание МЗ и БЗ описывается схемой 1 (где k_1 – константа скорости прямой реакции, k_2 – константа скорости обратной реакции). В соответствии со схемой 1 в общем случае реакция является обратимой. В случае МЗ действительно наблюдается установление равновесия, а для БЗ $k_1 \gg k_2$, следовательно, равновесие реакции смещено в сторону образования продукта и она протекает до полного обесцвечивания раствора.

В работах [5,6] было показано, что определяемая экспериментально константа скорости обесцвечивания красителя за счет взаимодействия с водой зависит от pH. В щелочной среде значение k_1 намного меньше величины константы скорости реакции красителя с гидроксид ионом. Так как со снижением величины pH раствора концентрация гидроксид ионов уменьшается, а константа скорости взаимодействия с водой возрастает, то, можно считать, что в слабо-кислой среде общая скорость обесцвечивания красителя определяется только взаимодействием его катиона с водой.

Экспериментальная часть

Реактивы, их подготовка к работе и методика проведения эксперимента были такими же, как и в работах [1-3]. Постоянство величины pH растворов создавалось добавками хлоридной кислоты, приготовленной из фиксала. Ацетонитрил был очищен по стандартной методике [7].

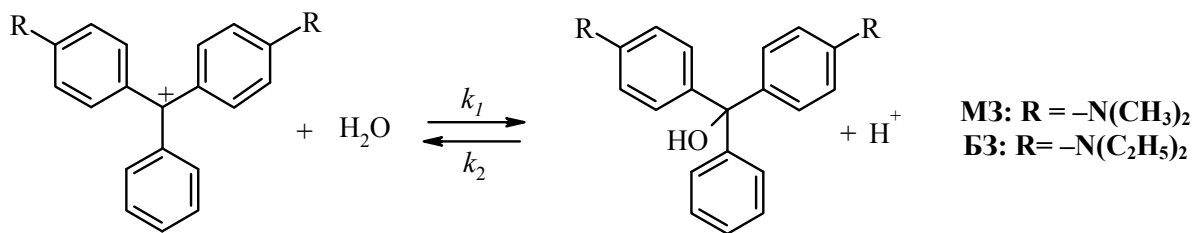


Схема 1. Взаимодействие воды и катионов красителей МЗ и БЗ

Определение констант скорости. Так как в качестве нуклеофила была выбрана H_2O , то для приготовления рабочих растворов использовали исходный раствор красителя в безводном ацетонитриле. Поэтому в рабочих растворах содержание CH_3CN всегда составляло 1 % по объему. Концентрация красителей во всех рабочих растворах составляла $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л для МЗ и БЗ, соответственно. Для проведения эксперимента выбрано такое значение pH раствора, при котором: а) скорость принимает удобное значение для проведения кинетического эксперимента, б) краситель находится в форме монокатиона. Этим требованиям отвечает значение pH, равное 3, которое создавалось добавлением HCl. Эксперимент проведен при температуре 25 °С.

Поскольку обесцвечивание МЗ является обратимой реакцией, расчет констант скорости был проведен аналогично, как и для реакции щелочного обесцвечивания фенолфталеина [3]. Для нахождения величины k_c , равной сумме $k_c = k'_1 + k'_2$ (где k'_1 и k'_2 – константы скорости псевдопервого порядка для прямой и обратной реакций, равные $k_1[H_2O]$ и $k_2[H^+]$, соответственно) использовали зависимость в координатах $\ln(A_t - A_\infty)$ от времени (A_t и A_∞ – светопоглощения рабочего раствора в текущий момент времени и после установления равновесия, соответственно). Константа скорости псевдопервого порядка для прямой реакции была рассчитана по формуле

$$k'_1 = \frac{Kk_c}{1 + K}, \quad (1)$$

с использованием выражения для константы равновесия реакции (2)

$$K = \frac{k'_1}{k'_2} \quad (2)$$

Константа скорости псевдопервого порядка обесцвечивания БЗ была определена как тангенс угла наклона зависимости логарифма светопоглощения раствора от времени аналогично, как и для необратимого щелочного обесцвечивания [8].

Относительная погрешность определения константы скорости реакции находится в пределах 5%.

Результаты и их обсуждение

Известно, что в мицеллярном растворе происходит связывание гидрофобных частиц с агрегатами ПАВ. Связывание ионов трифенилметановых красителей с мицеллами ПАВ описано в ряде работ, например, в [9-12]. Процесс связывания происходит за счет гидрофобного взаимодействия, которое усиливается электростатическим притяжением иона красителя к противоположно заряженной поверхности мицеллы в случае ионогенных ПАВ. Так как при pH = 3 красители БЗ и МЗ находятся в растворе в виде катионов, то наиболее сильное их связывание будет наблюдаться в случае анионных и цвиттерийонных ПАВ, менее выраженное – в неионных, а наименьшая степень связывания – в катионных ПАВ.

Эти рассуждения подтверждаются видом спектров поглощения красителя в исследованных системах: в мицеллярных растворах наблюдается смещение максимума светопоглощения красителя в красную область: для МЗ – от 617 нм до 619 нм для ЦТАБ, Бридж-35 до 624 нм, ДМДАПС до 625 нм и ДСН до 626 нм; для БЗ – от 624 нм до 632 нм для ЦТАБ, Бридж-35, ДМДАПС и до 633 нм для ДСН.

На рисунке 1 представлены результаты эксперимента по определению констант скорости реакции взаимодействия воды с МЗ и БЗ от концентрации ПАВ разного зарядного типа: ДСН, Бридж-35, ЦТАБ и ДМДАПС. Экспериментальные данные свидетельствуют, что константа скорости возрастает с ростом $c(\text{ПАВ})$, по сравнению с системой, не содержащей ПАВ, с выходом на плато в мицеллярной области, а в случае ДСН постоянство значения k достигается уже в предмицеллярной области. При этом отношение k_{plateau}/k_w (где k_{plateau} – константа скорости, соответствующая плато, k_w – константа скорости в воде) равно для БЗ: 1.17, 1.28, 1.69 и 2.00 для Бридж-35, ЦТАБ, ДМДАПС и ДСН, соответственно; для МЗ: 1.30, 1.56, 1.87 и 2.11 для Бридж-35, ЦТАБ, ДМДАПС и ДСН, соответственно.

Выход на плато в предмицеллярной области в случае ДСН вероятно обусловлен высокой степенью сродства красителя и мономеров ПАВ, которое приводит к мицеллообразованию до его ККМ или взаимодействию с предмицеллярными агрегатами [13].

Анализируя полученные данные, можно отметить, что эффект повышения константы скорости в мицеллярных растворах более выражен для систем с высокой степенью связывания красителя мицеллами. Можно утверждать, что изменение константы скорости реакции обусловлено переходом иона красителя из водной фазы в мицеллярную псевдофазу. Известно, что ионы трифенилметановых красителей при связывании находятся в слое Штерна мицелл ионогенных ПАВ и поверхностном слое мицелл неионогенного ПАВ (рисунок 2), которые имеют свойства, отличные от свойств объемной фазы. Например, диэлектрическая проницаемость здесь ниже, чем в воде; так для слоя Штерна мицелл ЦТАБ в литературе приводится значение, равное 36 [14]. Таким образом, связывание катиона красителя приводит к снижению полярности его микроокружения, что в свою очередь влияет на константу скорости реакции в соответствии с правилом Хьюза-Ингольда [15].

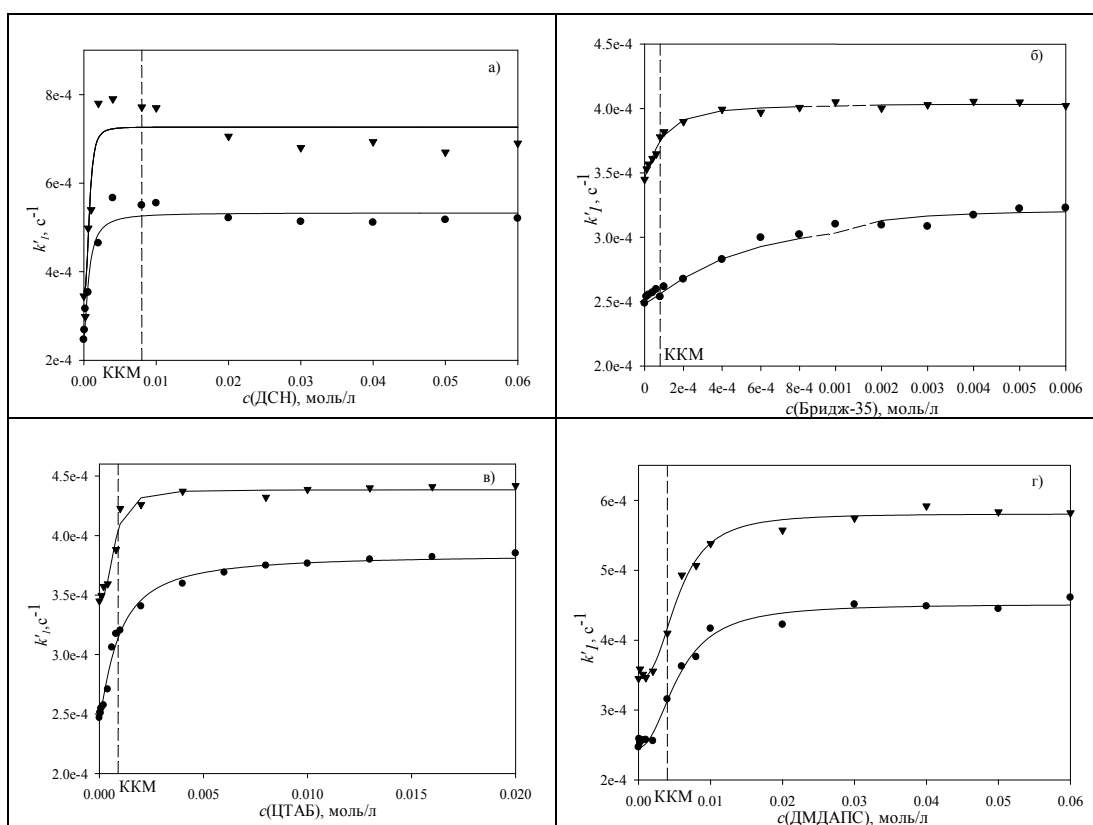


Рисунок 1. Зависимость константы скорости псевдопервого порядка взаимодействия МЗ (●) и БЗ (▼) с водой от концентрации ПАВ: а) ДСН, б) Бридж-35, в) ЦТАБ, г) ДМДАПС, $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, раствор содержит 1.0 % об. ацетонитрила. На рисунке б) абсцисса имеет различный масштаб до 0.001 моль/л и после этого значения. Линии проведены в соответствии с уравнением модели Пишкевича. Пунктиром обозначена область ККМ соответствующего ПАВ.

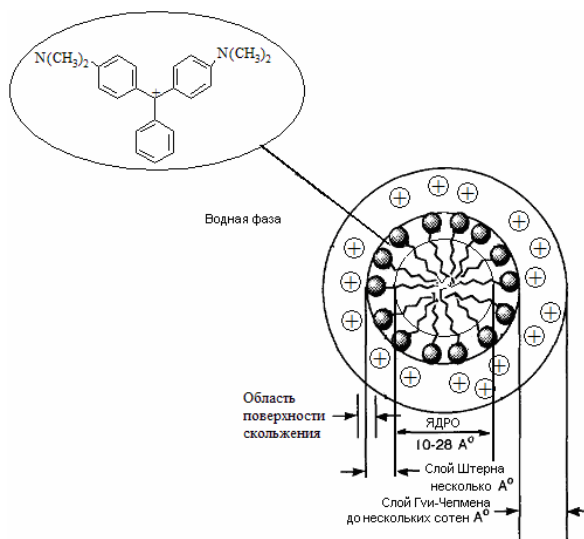


Рисунок 2. Схематическое изображение мицеллы анионного ПАВ с указанием места локализации красителя на примере МЗ и противоионов ($\oplus$).

Для изученных реакций активированный комплекс является менее полярным, чем реагенты, поэтому, согласно правилу Хьюза–Ингольда, снижение полярности среды и приводит к наблюдаемому ускорению процесса.

Ускорение реакции и сдвиг максимума поглощения красителя в предмицеллярной области концентраций ПАВ вероятно обусловлены образованием ассоциатов между красителем и мономерами ПАВ – предмицеллярных агрегатов, которое приводит к изменению сольватной оболочки красителя, а, следовательно, и к постепенной смене полярности микроокружения реагентов.

Сравнение полученных кинетических зависимостей с таковыми, полученными для реакции нуклеофильного присоединения OH^- к карбкатиону соответствующего красителя в щелочной среде [8], показывает, что влияние катионных и неионогенных ПАВ для двух изученных реакций аналогичное, только отношение k_{plateau}/k_w в мицеллярных растворах ЦТАБ больше в случае присоединения гидроксид иона, где обесцвечивание рабочего раствора происходит уже во время его приготовления. В то же время для анионного ПАВ наблюдается противоположный эффект: ускорение реакции с водой и замедление вплоть до полного торможения присоединения OH^- . Такое различие наглядно демонстрирует еще один фактор влияния мицелл – эффект концентрирования, который, как правило, налагается на эффект среды, описанный выше.

В мицеллярном растворе нуклеофилы (OH^- , H_2O) распределяются между объемной фазой и мицеллярной псевдофазой. В рамках электростатической модели распределение между объемной (водной) и псевдофазой (мицеллярной фазой) ионов и молекул описывается константой распределения P_i :

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = \frac{[i_m]f_i^m}{[i_w]f_i^w} = \gamma_i^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right) \quad (3)$$

где f_i^m и f_i^w – концентрационные коэффициенты активности частицы в мицеллярной и водной фазах, соответственно; z_i – заряд распределяющейся частицы; Ψ – электрический потенциал в области локализации данной частицы; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; γ_i – коэффициент активности переноса частицы из воды в мицеллярную фазу, который связан с адсорбционным потенциалом Штерна, Φ_i , соотношением $\gamma_i = \exp\left(\frac{\Phi_i}{RT}\right)$; $[i]$ – равновесная концентрация; индексы, m и w обозначают принадлежность частицы к мицеллярной и водной фазам, соответственно [9].

Если допустить, что соотношение концентрационных коэффициентов активности, а также коэффициент активности переноса гидроксид ионов не зависят от типа ПАВ, то из уравнения

(3) следует, что при постоянной общей концентрации гидроксид ионов в растворе в зависимости от знака заряда поверхности мицелл возможны три случая [1]:

а) для мицелл неионогенного ПАВ $\Psi = 0$ и $\frac{[i_m]}{[i_w]} = \gamma_i^{-1} f_i^w / f_i^m = const$,

б) для мицелл катионного ПАВ $\Psi > 0$ и $\frac{[i_m]}{[i_w]} > \gamma_i^{-1} f_i^w / f_i^m$,

в) для мицелл анионного ПАВ $\Psi < 0$ и $\frac{[i_m]}{[i_w]} < \gamma_i^{-1} f_i^w / f_i^m$.

Область Штерна мицелл ионных ПАВ достаточно гидратирована. Локальная концентрация воды здесь всё же ниже, чем в объемной водной фазе, но её реакционная способность остаётся практически такой же [10]. Обычно в мицеллах ионогенных ПАВ от 50 до 80 % поверхностно-активных ионов нейтрализовано противоионами [9]. Таким образом, в случае мицелл катионных ПАВ наблюдается концентрирование гидроксид иона в слое Штерна мицелл, в то время как, концентрация H_2O несколько снижается в сравнении с объемной фазой, поэтому в первом случае мы наблюдаем более существенное ускорение. Мицеллы анионных ПАВ наоборот отталкивают OH^- , что затрудняет протекание реакции, и наблюдается снижение константы скорости реакции присоединения гидроксид иона, а в мицеллярном растворе ДСН скорость реакции с H_2O не зависит от этого фактора.

Распределение реагентов между водной фазой и мицеллярной псевдофазой приводит к тому, что образование продукта происходит одновременно в обеих фазах, а общая скорость процесса определяется выражением

$$v = \frac{d[ROH]}{dt} = k_w[R^+]_w[H_2O]_w + k_m[R^+]_m[H_2O]_m \quad (4a)$$

где k_w и k_m – константы скорости реакции в водной фазе и в мицеллярной псевдофазе, соответственно; $[R^+]$, $[H_2O]$ и $[ROH]$ – текущие концентрации реагентов и продукта, индексы w и m – относятся к водной фазе и мицеллярной псевдофазе, соответственно.

С другой стороны, кинетическое уравнение реакции может быть записано через текущие общие концентрации реагентов в растворе

$$v = k_{obs}[R^+]_t[H_2O]_t \quad (4б)$$

где k_{obs} – константа скорости, наблюдаемая экспериментально; $[R^+]_t$, $[H_2O]_t$ – общие концентрации реагентов в растворе; $[R^+]_t = [R^+]_w + [R^+]_m$, $[H_2O]_t = [H_2O]_w + [H_2O]_m$.

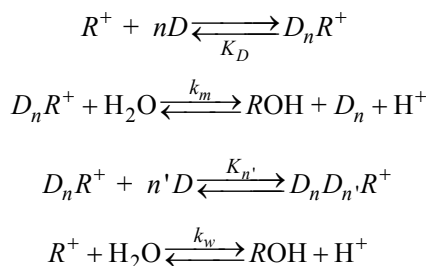
Так как концентрация воды остается постоянной, то уравнение (4б) может быть записано в виде:

$$v = k'_{obs}[R^+]_t, \quad (4в)$$

где k'_{obs} – константа скорости псевдопервого порядка, наблюдаемая экспериментально; $k'_{obs} = k_{obs}[H_2O]_t$.

Очевидно, что определяемая экспериментально константа скорости реакции k_{obs} является эффективной величиной, определяемой значениями констант скорости k_w и k_m в каждой из фаз, а также констант распределения реагентов, и зависящей от общих концентраций реагентов в растворе.

Анализ зависимости наблюдаемой константы скорости реакции от концентрации ПАВ в растворе, с целью определения величины k_m , может быть произведен на основе различных моделей. Простейшей из них является модель Пишкевича [16–18], в которой используется представление о каталитической мицелле, которая представляет собой агрегат, состоящий из n мономеров ПАВ (D), окружающих молекулу реагента и изменяющих свойства его локального микроокружения. Согласно этой модели в растворе, содержащем ПАВ, схема реакции может быть записана в виде



где R^+ – катион красителя, K_D – константа диссоциации каталитической мицеллы на катионы красителя и n мономеров ПАВ; n' – некоторое дополнительное количество мономеров ПАВ, присоединение которого к каталитической мицелле приводит к её инактивированию; $K_{n'}$ – константа равновесия процесса взаимодействия каталитической мицеллы с n' мономерами ПАВ.

Согласно модели Пишкевича зависимость наблюдаемой константы скорости от общей концентрации поверхностно-активного вещества, $[D]$, при низких концентрациях ПАВ описывается уравнением

$$k_{obs} = \frac{k_w K_D + k_m [D]^n}{K_D + [D]^n}. \quad (5)$$

Для нахождения параметров уравнения (5) был использован нелинейный метод наименьших квадратов, реализованный в компьютерной программе SigmaPlot 12.0. Данные, полученные обработкой зависимости констант скорости реакции псевдопервого порядка от концентрации ПАВ в растворе, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры уравнения (5)*

Реакция	ПАВ	R^2	$k'_m \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	K_D	n
$MZ^+ + H_2O = MZOH + H^+,$ $k'_w = 2.45 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$	Бридж-35	0.96	3.22 ± 0.04	$(4.56 \pm 8.70) \cdot 10^{-5}$	1.29 ± 0.23
	ЦТАБ	0.99	3.84 ± 0.04	$(1.71 \pm 1.53) \cdot 10^{-4}$	1.24 ± 0.18
	ДМДАПС	0.99	4.52 ± 0.05	$(1.53 \pm 2.25) \cdot 10^{-5}$	2.14 ± 0.28
	ДСН	0.96	5.33 ± 0.11	$(1.78 \pm 5.47) \cdot 10^{-5}$	1.50 ± 0.41
$BZ^+ + H_2O = BZOH + H^+,$ $k'_w = 3.45 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$	Бридж-35	0.99	4.03 ± 0.01	$(0.90 \pm 1.35) \cdot 10^{-6}$	1.49 ± 0.02
	ЦТАБ	0.99	4.38 ± 0.03	$(1.01 \pm 1.63) \cdot 10^{-8}$	2.54 ± 0.14
	ДМДАПС	0.99	5.80 ± 0.05	$(1.71 \pm 2.62) \cdot 10^{-6}$	2.55 ± 0.32
	ДСН	0.90	7.27 ± 0.20	$(2.24 \pm 9.40) \cdot 10^{-9}$	2.78 ± 0.16

* – в таблице приведены также и стандартные отклонения параметров

Среди результатов, приведенных в таблице 1, обращает на себя внимание весьма высокое значение коэффициентов корреляции (за исключением системы БЗ – ДСН), а также хорошее соответствие линий, проведенных на рисунке 1 по рассчитанным значениям параметров, и экспериментальных точек. Это свидетельствует, что формально уравнение (5) хорошо описывает экспериментальные данные.

Приведенные в таблице 1 величины K_D свидетельствуют об устойчивости каталитических мицелл, при этом их значения для БЗ ниже, чем для МЗ, что согласуется с представлениями о большей гидрофобности бриллиантового зелёного по сравнению с малахитовым зеленым. Стандартные отклонения величин констант диссоциации каталитических мицелл превышают значения K_D , что свидетельствует о статистической незначимости влияния данного параметра на скорость реакции.

Для каждого красителя рассчитанные значения k'_m больше, чем соответствующие величины k'_w . Эффект ускорения реакции под действием каталитических мицелл возрастает в ряду Бридж-35 < ЦТАБ < ДМДАПС < ДСН.

Значения параметра n лежат в пределах от 1 до 3, что значительно меньше, чем числа агрегации ПАВ. При этом найденные значения n не являются целочисленными, что противоречит модельным представлениям о стехиометрическом взаимодействии реагента с мономерами ПАВ при образовании каталитической мицеллы. Этот факт был отмечен и обсужден нами ранее при

анализе зависимости констант скорости взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид ионом [1]. Таким образом, результаты применения модели Пишкевича для описания зависимости константы скорости обесцвечивания красителей МЗ и БЗ от концентрации ПАВ в кислой среде являются аналогичными к таковым, установленным ранее для процесса щелочного обесцвечивания трифенилметановых красителей.

Выводы

Обнаруженные закономерности влияния мицелл ПАВ на константы скорости взаимодействия трифенилметановых красителей бриллиантового зелёного и малахитового зелёного с водой в кислой среде являются следствием действия двух факторов: 1) эффект среды, обусловленный связыванием ионов красителей с мицеллами ПАВ, что ведёт к снижению полярности микроокружения реагентов и приводит к возрастанию скорости изученных реакций; 2) эффект концентрирования, обусловленный увеличением или снижением локальных концентраций реагентов на границе между объемной фазой раствора и мицеллярной псевдофазой, что приводит к ускорению, или наоборот к замедлению реакции в зависимости от знаков заряда реагентов и мицеллярной поверхности.

Анализ результатов применения модели Пишкевича для описания мицеллярных эффектов в изученных системах свидетельствует, что формально её основное уравнение хорошо описывает экспериментальные зависимости констант скорости от концентрации ПАВ в растворе. Однако, получаемые при этом значения параметра n не являются целочисленными, что противоречит используемым в модели представлениям о стехиометричности взаимодействия ПАВ – реагент, а величины стандартных отклонений констант диссоциации каталитических мицелл превышают значения соответствующих величин, что говорит о статистической незначимости этого параметра.

Литература

1. Roshchyna K. V., Eltsov S. V., Laguta A. N., Mchedlov-Petrosyan N. O. // J. Mol. Liq. – 2015. – Vol.201, P.77–82.
2. Mchedlov-Petrosyan N. O., Laguta A. N., Shekhovtsov S. V., Eltsov S. V., Cheipesh T. A., Omelchenko I. V., Shishkin O. V. // Coloration Technology. – 2017. Vol.133, No.2. P.135–144.
3. Лагута А. Н., Ельцов С. В. // Вісник Харківського національного університету. 2014. №1136. Хімія. Вип. 24 (47). С.19–30.
4. Bunton C. A., Huang S. K. // J. Am. Chem. Soc. – 1972. Vol.94, No.10. – P.3536 – 3544.
5. Cigen R. // Acta Chem. Scand. –1961. – Vol.15, P.1892–1904.
6. Cigen R., Ekstrom C-G. // Acta Chem. Scand. – 1963. Vol.17, P.2091–2103
7. Armarego W. L. F., Christina C. L. L. Purification of laboratory chemicals, 7 th ed. Elsevier, 2013.1002 p.
8. Рощина Е. В., Ельцов С. В., Мчедлов-Петросян Н. О. // Укр. Хим. Журн. 2013. Т.79, № 9. С.25–30.
9. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: изд-во ХНУ им. В.Н.Каразина, 2004. 326 с.
10. Bunton C.A., Savelli G. // Adv. Phys. Org. Chem. – 1986. Vol. 22. – P.213–309.
11. Samiey B., Cheng C.-H., Wu J. // J. Chem. – 2014. Vol.2014 – P.1–14
12. Tasciologly S. // Tetrahedron. – 1996. – Vol.52. – P.11113–11152.
13. Bunton C.A. Reactions in micelles and similar self-organized aggregates // In: The chemistry of enzyme action / Ed. by M. I. Page. Elsevier science publishers, 1984. P. 461–504.
14. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I.V. // In: Micellization, solubilization, and microemulsions / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N. Y.: Plenum Press, 1977. P.489–508.
15. Reichardt C., Welton T. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
16. Piskiewicz D. // J. Am. Chem. Soc. – 1976. Vol.98, No.10. – P.3053–3055.
17. Piskiewicz D. // J. Am. Chem. Soc. – 1977. Vol.99, No.23. – P.1550–1557.
18. Piskiewicz D. // J. Am. Chem. Soc. – 1977. Vol.99, No.5. – P.7695–7697.

References

1. Roshchyna K. V., Eltsov S. V., Laguta A. N., Mchedlov-Petrosyan N. O. // J. Mol. Liq. – 2015. – Vol.201, P.77–82.

2. Mchedlov-Petrosyan N. O., Laguta A. N., Shekhovtsov S. V., Eltsov S. V., Cheipesh T. A., Omelchenko I. V., Shishkin O. V. // *Coloration Technology*. – 2017. Vol.133, No.2. P.135–144.
3. Laguta A. N., Eltsov S. V. // *Visn. Hark. nac. univ.* 2014. №1136. Ser. Him. Issue 24 (47). P.19–30. (In Russian).
4. Bunton C. A., Huang S. K. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. Vol.94, No.10. – P.3536 – 3544.
5. Cigen R. // *Acta Chem. Scand.* –1961. – Vol.15, P.1892–1904.
6. Cigen R., Ekstrom C-G. // *Acta Chem. Scand.* – 1963. Vol.17, P.2091–2103
7. Armarego W. L. F., Christina C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*, 7 th ed. Elsevier, 2013.1002 p.
8. Roshchina E.V., Eltsov S.V., Mchedlov-Petrosyan N. O. // *Ukrain. Chem. J.* 2013. Vol.79, № 9. C.25–30. (In Russian)
9. Mchedlov-Petrosyan N. O. *Differencirovanie sily' organicheskikh kislot v istinn'h i organizovanny'h rastvorah. H. : HNU imeni V. N. Karazina*, 2014. – 460 s.
10. Bunton C.A., Savelli G. // *Adv. Phys. Org. Chem.* – 1986.Vol. 22. – P.213–309.
11. Samiey B., Cheng C.-H., Wu J. // *J. Chem.* – 2014. Vol.2014 – P.1–14
12. Tasciologly S. // *Tetrahedron*. – 1996. – Vol.52. – P.11113–11152.
13. Bunton C.A. *Reactions in micelles and similar self-organized aggregates* // In: *The chemistry of enzyme action* / Ed. by M. I. Page. Elsevier science publishers, 1984. P. 461–504.
14. Martinek K., Yatsimirski A. K., Levashov A. V., Berezin I.V. // In: *Micellization, solubilization, and microemulsions* / Ed. by K. L. Mittal. Vol.2. N. Y.: Plenum Press, 1977. P.489–508.
15. Reichardt C., Welton T. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. 4 th ed. WILEY-VCH, 2011. 692 p.
16. Piskiewicz D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. Vol.98, No.10. – P.3053–3055.
17. Piskiewicz D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. Vol.99, No.23. – P.1550–1557.
18. Piskiewicz D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. Vol.99, No.5. – P.7695–7697.

Поступила до редакції 21 березня 2017 р.

А.М. Лагута, С.В. Ельцов. Міцелярні ефекти в кінетиці реакцій взаємодії малахітового зеленого та брильянтового зеленого з водою.

Спектрофотометричним методом визначено залежності констант швидкості взаємодії барвників малахітового зеленого (МЗ) і брильянтового зеленого (БЗ) з водою від концентрації ПАР різного типу: неіонна ПАР – Бридж-35, аніонна ПАР – додецилсульфат натрію (ДСН), катіонна ПАР – цетилтриметиламмоній бромід (ЦТАБ) і цвітеріонна ПАР – 3-(диметилдодециламоній)-пропансульфонат. Встановлений вплив міцел ПАР на константи швидкості реакцій описуються в рамках ефекту середовища і ефекту концентрування. Проведено порівняння впливу ПАР на кінетику реакцій даних барвників з водою з раніше вивченими реакціями МЗ та БЗ з гідроксид іоном. Кількісний опис міцелярного ефекту проведено на основі моделі Пішкєвича.

Ключові слова: поверхнево-активна речовина, міцела, константа швидкості, міцелярний ефект, малахітовий зелений, брильянтовий зелений.

A.N. Laguta, S.V. Eltsov. Micellar effects in kinetics of interaction of malachite green and brilliant green with water.

The dependences of the rate constants for the interaction of the dyes of the malachite green (MG) and brilliant green (BG) with water on the concentration of surfactants of various types were determined spectrophotometrically: Brij-35 (nonionic surfactant), sodium dodecylsulfate (anionic surfactant), cetyltrimethylammonium bromide (cationic surfactants) and 3-(dimethyldodecylammonio)-propanesulfonate (zwitterionic surfactant). The influence of surfactant micelles on reaction rate constants is described in terms of the medium effect and the concentration effect. The influence of surfactants on the kinetics of the reactions of these dyes with water with the previously studied reactions of MG and BG with hydroxide ion was compared. A quantitative description of the micellar effect is based on Piskiewicz's model.

Keywords: surfactant, micelle, rate constant, micellar effect, malachite green, brilliant green.

ПАМ'ЯТИ ПРОФЕССОРА Ю. В. ХОЛИНА**(4.04.1962 – 1.05.2017)**

1 мая 2017 года ушел из жизни первый проректор Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, Лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, Заслуженный деятель науки и техники Украины, член Научных советов НАН Украины по проблемам «Аналитическая химия» и «Неорганическая химия», член Национальной команды экспертов по реформированию высшего образования, многолетний член экспертного совета ВАК (ДАК) Украины, экспертной группы Научного совета МОН (секция «Химия»), специализированного совета по защите диссертаций, многолетний организатор Всеукраинских школьных олимпиад по химии, главный редактор журнала «UNIVERSITATES», член редколлегии нашего журнала, доктор химических наук, профессор, заслуженный профессор университета Юрий Валентинович Холин. Масштабный, эрудированный, благородный Человек, образец профессионализма, принципиальности, обязательности.

Впервые переступив порог университета еще школьником, на этапе подготовки к всесоюзной и международной олимпиадам, и поступив в него в 1979 году золотым медалистом международной олимпиады, Ю. В. навсегда связал свою судьбу и с университетом, и с олимпиадным движением. И за свою короткую, но яркую жизнь сумел сделать для них неправдоподобно много. Недюжинную энергию, инициативность и целеустремленность ему приходилось делить между научными исследованиями, преподаванием и административной деятельностью.

Сферой научных интересов Ю. В. была физическая и аналитическая химия органо-кремнеземных материалов. Он внес значительный вклад в эту область знаний, пользовался неподдельным авторитетом отечественных и зарубежных коллег; является автором и соавтором около 300 научных и научно-методических работ, в том числе пяти монографий и пятнадцати учебных пособий. Многие статьи опубликованы в авторитетных международных журналах и имеют высокий индекс цитируемости. Созданный под его руководством и при непосредственном участии программный пакет CLINP получил международное признание и широко применяется в течение многих лет для анализа сложных многоступенчатых равновесий. Систематически развивая свое научное направление, Ю. В. в 2004 году преобразовал кафедру технической химии, которой заведовал, в кафедру химического материаловедения и в дальнейшем прилагал значительные усилия для ее развития. Он неизменно подчеркивал, что без современных фундаментальных исследований аутентичное университетское образование невозможно.

Результаты научных исследований закономерно воплощались в преподавательской деятельности, главным образом в курсах «Количественный физико-химический анализ комплексобразования, сорбции и ионного обмена», «Статистические и хемометрические методы в химии», «Хемометрические методы анализа данных». По инициативе и под руководством Ю. В. была организована новая учебная специализация «Дизайн материалов и химическая информатика». Также Ю. В. разработал и одно время читал курс лекций «Основы химической экологии». В последние годы много внимания уделял модернизации курса «Химия высокомолекулярных соединений». Несмотря на занятость, Ю. В., поддерживая сложившиеся традиции, не только читал лекции, но и вел лабораторные занятия. Неизменно принимал активное участие в работе со школьниками-олимпиадниками. Много лет возглавлял жури Всеукраинских школьных олимпиад по химии и делегации украинских школьников на международных олимпиадах.

Основными направлениями административной деятельности последних лет были обеспечение качества высшего образования, научно-методическое обеспечение компетентностного подхода к организации образовательного процесса, достойное представление университета в авторитетных международных рейтингах, реформирование высшей школы. Его новаторский стратегический подход к этому кругу проблем, умение находить рациональное зерно и решать проблемы в реальном времени, талант работы с коллегами и внимательное отношение к их мнению и проблемам снискали ему уважение не только в университете, но и далеко за его пределами. Он, безусловно, был достойным и уважаемым представителем университета на всех уровнях.

Ю. В. обладал тонким пониманием людей и особым стилем общения. Его уход из жизни – личная трагедия и невосполнимая потеря для всех, кому довелось с ним дружить, работать, общаться.

* * *

Юрий Валентинович Холин родился в Харькове 4 апреля 1962 года. В 1979 году окончил среднюю школу № 136 и поступил на химический факультет Харьковского государственного университета имени А. М. Горького. Научную деятельность начал в студенческие годы на кафедре химической метрологии в группе профессора А. А. Бугаевского. По окончании университета поступил в аспирантуру, которую окончил в 1987 году с защитой кандидатской диссертации «Расчет равновесий, определение состава и устойчивости комплексов в растворах с реакциями произвольной стехиометрии». В 2000 году защитил докторскую диссертацию на тему «Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их использование». В 2003 году получил звание профессора. Работал в университете на следующих должностях: старший научный сотрудник НИИ химии (1987 – 1991), доцент кафедры технической химии (1991 – 2001), заведующий кафедры технической химии (в 2004 преобразована в кафедру химического материаловедения), проректор по научно-методической работе (2004 – 2009), проректор по научно-педагогической работе (2009 – 2016), первый проректор (2016 – 2017). Подготовил шесть кандидатов химических наук, одного доктора философии (Бразилия) и одного доктора химических наук.

Лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники (2007), Заслуженный деятель науки и техники Украины (2009), знак отличия НАН Украины «За подготовку научной смены» (2010), кавалер ордена «За заслуги» III степени (2013), почетная грамота Кабинета министров Украины (2007), «Отличник образования Украины» (1994, 1998, 2002).

Information about authors

Solvatochromic Reichardt's dye in micelles of sodium cetyl sulfate: MD modeling of location character and hydration.

[V.S. Farafonov*](#), [A.V. Lebed*](#), [N.O. Mchedlov-Petrosyan*](#)

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Physical Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

Influence of the ionic and non-ionic additives on the acid strength of neutral red in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate).

[A.Yu. Kharchenko*](#), [O.G. Moskaeva*](#)

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Physical Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

Hydration free energies of the silica silanol groups in the density functional theory.

[M.O. Onizhuk*](#), [V.V. Ivanov*](#), [A.V. Panteleimonov*](#), [Yu.V. Kholin*](#)

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Materials Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

L₁-regularized solutions of coupled cluster theory equations. Test system F₂.

[V.V. Ivanov*](#)

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Materials Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

Electron-topological indexes for SiC nanoclusters and other carbon-containing systems.

[A.V. Luzanov*](#)

* SSI "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Ave., 61001 Kharkiv, Ukraine

Synthesis and reduction of 6-nitroso-5,7-dimethyl-4,7 dihydro[1,2,4]triazolo [1,5-a]pyrimidine.

[M.A. Kolosov*](#), [O.H. Shvets*](#), [V.D. Orlov*](#)

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Organic Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

Non-symmetric substituted ethylenediamines.

[V.M. Kotlyar*](#), [D.V. Nikolaevsky*](#), [O.O. Kolomoicev*](#), [O.V. Buravov†](#), [V.D. Orlov‡](#)

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Materials Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

† Enamine Ltd., 78 Chervonotkatska St., 02094 Kyiv, Ukraine

‡ V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Organic Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

Spectral study of ascorbic acid forms in radical chain oxidation processes in aprotic medium.

[O.V. Smirnova*](#), I.V. Efimova*, I.O. Opeida*

* Litvinenko Institute of physico-organic chemistry and coal chemistry of NAS of Ukraine, 50 Kharkivska road, 02160 Kyiv, Ukraine

Synthesis of functionally substituted of 5-aryl-1,2,4-triazol-3-ones.

V.S. Tolkunov*, [O.V. Smirnova*](#), A.S. Tolkunov*, S.V. Tolkunov*

* Litvinenko Institute of physico-organic chemistry and coal chemistry of NAS of Ukraine, 50 Kharkivska road, 02160 Kyiv, Ukraine

Cycloaddition of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to 1,4-benzoquinonemonoimine derivatives.

[S.A. Konovalova*](#), [A.P. Avdeenko*](#), [O.N. Lysenko†](#)

* Donbas State Engineering Academy, Department of Chemistry and Labor Protection, 72 Akademichna str., 84313 Kramatorsk, Donetsk reg., Ukraine

† Donetsk National Medical University, Department of General and Biological Chemistry №1, 27 Privokzalna str., 84404 Liman, Donetsk reg., Ukraine

The use of ultrasound at electrothermal atomic absorption analysis of bakery products on toxic elements.

[O.I. Yurchenko](#)*, [L.V. Baklanova](#)*, [T.V. Chernozhuk](#)†, [A.N. Baklanov](#)*

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Chemical Metrology, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

† V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

Improvement of the RDE stationary voltammetry method by consideration the electroactive components migration.

[V.V. Mishchenchuk](#)*, [M.M. Tkachuk](#)*, [V.D. Yuzkova](#)†, [V.V. Nechyporuk](#)

* Bukovinian State Medical University, Department of Medical and Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, 2 Theatralna sq., 58002 Chernivtsi, Ukraine

† Institute of Postgraduate Pedagogical Education, Chernivtsi region, Department of methods of teaching natural and mathematical sciences, 20 Franko str., 58002 Chernivtsi, Ukraine

Spectroscopic study of complex compounds of cobalt(III) - nickel(II) with monoethanolamine.

[A.O. Zulfigarov](#)*, [A.A. Andriiko](#)*, S.V. Kovalchuk, [A.G. Grebenyuk](#)†, [I.S. Kyzevanova](#)*, [V.A. Potaskalov](#)*

* National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnical Institute", chemical technology faculty, chair of general and inorganic chemistry, 37 Peremohy ave., 03056 Kyiv, Ukraine

† Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17 Henerala Naumova str., 03164 Kyiv, Ukraine

Micellar effects in kinetics of interaction of malachite green and brilliant green with water.

[A.N. Laguta](#)*, [S.V. Eltsov](#)*

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Department of Physical Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

Інформація про авторів

Сольватохромний барвник Райхардта в міцелах цетилсульфату натрію: МД моделювання характеру локалізації та гідратації.

[B.C. Фарафонов](#)*, [O.B. Лебідь](#)*, [M.O. Мчедлов-Петросян](#)*

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра фізичної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Вплив іонних і неіонних добавок на кислотну силу нейтрального червоного в водних розчинах полі (4-стиренсульфонату натрію).

[A.Ю. Харченко](#)*, [O.Г. Москаєва](#)*

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра фізичної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Вільні енергії гідратації силанольних груп кремнеземів в теорії функціоналу густини.

[M.O. Оніжук](#)*, [B.B. Іванов](#)*, [A.B. Пантелеймонов](#)*, [Ю.В. Холін](#)*

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра хімічного матеріалознавства, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

L₁-регуляризовані розв'язки рівнянь теорії зв'язаних кластерів. Тестова система F₂.

[B.B. Іванов](#)*

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра хімічного матеріалознавства, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Електронно-топологічні індекси у нанокластерах SiC та інших вуглецьмістких системах.

[А.В. Лузанов*](#)

* «НТК «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки, 60, Харків 61001, Україна

Синтез та відновлення 6-нітрозо-5,7-диметил-4,7 дигідро[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідину.

[М.О. Колосов*](#), [О.Г. Швець*](#), [В.Д. Орлов*](#)

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра органічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Несиметричні заміщені етилендіаміни.

[В.М. Котляр*](#), [Д.В. Ніколаєвський*](#), [О.О. Коломойцев*](#), [О.В. Буравов†](#), [В.Д. Орлов‡](#)

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра хімічного матеріалознавства, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

† Enamine Ltd., вул. Червоноткацька, 78, Київ, 02094, Україна

‡ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра органічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Спектральне дослідження форм аскорбінової кислоти в процесах радикально-ланцюгового окислення в апротонних середовищі.

[О.В. Смирнова*](#), І.В. Єфімова*, Й.О. Опейда*

* Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненко НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна

Синтез функціональнозаміщених 5-арил-1,2,4-триазол-3-онів

В.С. Толкунов*, [О.В. Смирнова*](#), А.С. Толкунов*, С.В. Толкунов*

* Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненко НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна

Циклоприсднання 2,3-диметил-1,3-бутадієну до похідних 1,4-бензохінонмоноіміна.

[С.О. Коновалова*](#), [А.П. Авдєєнко*](#), [О.М. Лисенко†](#)

* Донбаська державна машинобудівна академія, кафедра хімії та охорони праці, вул. Академічна, 72, м. Краматорськ, 84313, Донецька обл., Україна

† Донецький національний медичний університет, кафедра загальної та біологічної хімії №1, вул. Привокзальна, 27, м. Лиман, 84404, Донецька область, Україна

Використання ультразвуку при електротермічному атомно-абсорбційному аналізі хлібопродуктів на токсичні елементи

[О.І. Юрченко*](#), [Л.В. Бакланова*](#), [Т.В. Черножук†](#), [О.М. Бакланов*](#)

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра хімічної метрології, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

† Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Удосконалення методики стаціонарної вольтамперометрії на обертовому дисковому електроді шляхом врахування міграції електроактивного компонента

[В.В. Міщенко*](#), [М.М. Ткачук*](#), [В.Д. Юзькова†](#), [В.В. Нечипорук](#)

* Буковинський державний медичний університет, кафедра медичної та фармацевтичної хімії, Театральна площа 2, м. Чернівці, 58002, Україна

† Інститут післядипломної педагогічної освіти Чернівецької області, кафедра методики викладання природничо-математичних дисциплін, вул. І. Франка, 20, м. Чернівці, 58002, Україна

Спектроскопічні дослідження комплексних сполук Кобальту(III)-Нікелю(II) з моноетаноламіном

[А.О. Зульфигаров*](#), [О.О. Андрійко*](#), С.В. Ковальчук, [А.Г. Гребенюк†](#), [І.С. Кузеванова*](#), [В.А. Потаскалов*](#)

* Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», хіміко-технологічний факультет, кафедра загальної та неорганічної хімії, пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

† Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Мицелярні ефекти в кінетиці реакцій взаємодії малахітового зеленого та брильянтового зеленого з водою.

[А.М. Лагута*](#), [С.В. Єльцов*](#)

* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра фізичної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Информация про авторов

Сольватохромный краситель Райхардта в мицеллах цетилсульфата натрия: МД моделирование характера локализации и гидратации.

[В.С. Фарафонов*](#), [А.В. Лебедь*](#), [Н.О. Мчедлов-Петросян*](#)

* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра физической химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Влияние ионных и неионных добавок на кислотную силу нейтрального красного в водных растворах поли (4-стиролсульфоната натрия)

[А.Ю. Харченко*](#), [Е.Г. Москаева*](#)

* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра физической химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Свободные энергии гидратации силанольных групп кремнеземов в теории функционала плотности

[Н.О. Онижук*](#), [В.В. Иванов*](#), [А.В. Пантелеймонов*](#), [Ю.В. Холин*](#)

* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра химического материаловедения, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

L₁-регуляризированные решения уравнений теории связанных кластеров. Тестовая система F₂.

[В.В. Иванов*](#)

* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра химического материаловедения, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Электронно-топологические индексы для нанокластеров SiC и других углеродсодержащих систем.

[А.В. Лузанов*](#)

* «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Науки, 60, Харьков 61001, Украина

Синтез и восстановление 6-нитрозо-5,7-диметил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло [1,5-a]пиримидина

[М.А. Колосов*](#), [Е.Г. Швец*](#), [В.Д. Орлов*](#)

* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра органической химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Несимметричные замещенные этилендиамины

[В.Н. Котляр*](#), [Д.В. Николаевский*](#), [А.О. Коломойцев*](#), [А.В. Бураков†](#), [В.Д. Орлов†](#)

* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра химического материаловедения, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

† Enamine Ltd., ул. Червоноткацкая, 78, Киев, 02094, Украина

‡ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра органической химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Спектральное исследование форм аскорбиновой кислоты в процессах радикально-цепного окисления в апротонной среде

[О.В. Смирнова*](#), И.В. Ефимова*, Й.А. Опейда*

* Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина

Синтез функционально замещенных 5-арил-1,2,4-триазол-3-онов

В.С. Толкунов*, [О.В. Смирнова*](#), А.С. Толкунов*, С.В. Толкунов*

* Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина

Циклоприсоединение 2,3-диметил-1,3-бутадиена к производным 1,4-бензохинонмоноимина

[С.А. Коновалова*](#), [А.П. Авдеенко*](#), [Е.Н. Лысенко†](#)

* Донбасская государственная машиностроительная академия, кафедра химии и охраны труда, ул. Академическая, 72, г. Краматорск, 84313, Донецкая обл., Украина

† Донецкий национальный медицинский университет, кафедра общей и биологической химии №1, ул. Привокзальная, 27, г. Лиман, 84404, Донецкая обл., Украина

Использование ультразвука при электротермическом атомно-абсорбционном анализе хлебопродуктов на токсичные элементы

[О.И. Юрченко*](#), [Л.В. Бакланова*](#), [Т.В. Черножук†](#), [А.Н. Бакланов*](#)

* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра химической метрологии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

† Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра неорганической химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Совершенствование методики стационарной вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде путем учета миграции электроактивного компонента.

[В.В. Мищенко*](#), [М.М. Ткачук*](#), [В.Д. Юзькова†](#), [В.В. Нечипорук](#)

* Буковинский государственный медицинский университет, кафедра медицинской и фармацевтической химии, Театральная площадь 2, Черновцы, 58002, Украина

† Институт последипломного образования Черновицкой области, кафедра преподавания естественно-математических дисциплин, ул. И. Франка, 20, Черновцы, 58002, Украина

Спектроскопические исследования комплексных соединений кобальта(III) - никеля(II) с моноэтаноламином.

[А.О. Зульфигаров*](#), [А.А. Андрийко*](#), С.В. Ковальчук, [А.Г. Гребенюк†](#), [И.С. Кузеванова*](#), [В.А. Потаскалов*](#)

* Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический университет имени Игоря Сикорского», химико-технологический факультет, кафедра общей и неорганической химии, пр. Победы 37, Киев, 03056, Украина

† Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина

Мицеллярные эффекты в кинетике реакций взаимодействия малахитового зеленого и бриллиантового зеленого с водой

[А.Н. Лагута*](#), [С.В. Ельцов*](#)

* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра физической химии, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

ЕТИЧНІ НОРМИ ПУБЛІКАЦІЇ НАУКОВИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ЇХ ПОРУШЕННЯ.

Редакційна колегія робить все можливе для дотримання етичних норм, прийнятих міжнародним науковим товариством, і для запобігання будь-яких порушень цих норм. Така політика є важливою умовою плідної участі журналу в розвитку цілісної системи знань в галузі хімії та суміжних галузях. Діяльність редакційної колегії значною мірою спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (Committee of Publication Ethics), а також на цінний досвід міжнародних журналів та видавництв. Подання статті на розгляд означає, що вона містить отримані авторами нові нетривіальні наукові результати, які раніше не були опубліковані. Кожну статтю рецензують щонайменше два експерти, які мають усі можливості вільно висловити мотивовані критичні зауваження щодо рівня та ясності представлення матеріалу, його відповідності профілю журналу, новизни та достовірності результатів. Рекомендації рецензентів є основою для прийняття остаточного рішення щодо публікації статті. Якщо статтю прийнято, вона розміщується у відкритому доступі; авторські права зберігаються за авторами. За наявності будь-яких конфліктів інтересів (фінансових, академічних, персональних та інших), учасники процесу рецензування мають сповістити редакційну колегію про це. Всі питання, пов'язані з можливим плагіатом або фальсифікацією результатів ретельно обговорюються редакційною колегією, рівно як спори щодо авторства та доцільність роздроблення результатів на невеличкі статті. Доведені плагіат чи фальсифікація результатів є підставами для безумовного відхилення статті.

STATEMENT ON THE PUBLICATION ETHICS AND MALPRACTICE. The Editorial Board has been doing its best to keep the ethical standards adopted by the world scientific community and to prevent the publication malpractice of any kind. This policy is considered to be an imperative condition for the fruitful contribution of the journal in the development of the modern network of knowledge in chemistry and boundary fields. The activity of the Editorial Board in this respect is based, in particular, on the recommendations of the Committee of Publication Ethics and valuable practice of world-leading journals and publishers. The submission of a manuscript implies that it contains new significant scientific results obtained by authors that were never published before. Each paper is peer reviewed by at least two independent experts who are completely free to express their motivated critical comments on the level of the research, its novelty, reliability, readability and relevance to the journal scope. These comments are the background for the final decision about the paper. Once the manuscript is accepted, it becomes the open-access paper, and the copyright remains with authors. All participants of the review process are strongly asked to disclose conflicts of interest of any kind (financial, academic, personal, etc.). Any indication of plagiarism or fraudulent research receives extremely serious attention from the side of the Editorial Board, as well as authorship disputes and groundless subdivision of the results into several small papers. Confirmed plagiarism or fraudulent research entail the categorical rejection of the manuscript.

ЭТИЧЕСКИЕ НОРМЫ ПУБЛИКАЦИИ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ НАРУШЕНИЯ. Редакционная коллегия делает все возможное для соблюдения этических норм, принятых международным научным сообществом, и для предотвращения любых нарушений этих норм. Такая политика является необходимым условием плодотворного участия журнала в развитии целостной системы знаний в области химии и смежных областях. Эта деятельность редакционной коллегии опирается, в частности, на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (Committee of Publication Ethics), а также на ценный опыт авторитетных международных журналов и издательств. Представление статьи на рассмотрение подразумевает, что она содержит полученные авторами новые нетривиальные научные результаты, которые ранее нигде не публиковались. Каждую статью рецензируют минимум два эксперта, которые имеют все возможности свободно высказать мотивированные критические замечания относительно уровня и ясности изложения представленного материала, его соответствия профилю журнала, новизны и достоверности результатов. Рекомендации рецензентов являются основанием для принятия окончательного решения о публикации статьи. Статья, в случае принятия к опубликованию, размещается в открытом доступе; авторские права сохраняются за авторами. При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных и т.д.) участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Любые спорные вопросы, связанные с возможным плагиа́том или фальсификацией результатов, внимательно рассматриваются редакционной коллегией, равно как споры об авторстве и целесообразность дробления результатов на небольшие статьи. В случае подтверждения плагіата или фальсифікації результатів стаття безоговорочно відхиляється.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. Журнал публікує статті російською, англійською та українською мовами. До публікації приймаються: огляди (за погодженням з редколегією); оригінальні статті, обсяг 6-10 журнальних сторінок; короткі повідомлення, обсяг до 3 журнальних сторінок. Крім звичайного списку літератури, в статті обов'язково повинен бути другий список, всі посилання якого дані латиницею. Правила підготовки цього списку наведені в розділі «Транслітерація» на сайті журналу. Обидва списки повинні бути повністю ідентичні. При рецензуванні статей один з критеріїв - наявність посилань на публікації останніх років. Стаття обов'язково повинна містити резюме російською, українською та англійською мовами. У всіх трьох необхідно вказати назву статті, прізвища авторів і ключові слова. Орієнтовний обсяг резюме - 500 знаків (без урахування заголовку і ключових слів). Редакція приймає електронний (MS Word) і два роздрукованих (для харків'ян) тексту рукопису. Адреси вказані в розділі «Контакти» на сайті журналу. Супровідний лист до статті, виправленої відповідно до зауважень рецензента, повинен містити відповіді на всі зауваження. Подається електронний і один роздрукований (для харків'ян) варіант. Рукописи, які пройшли рецензування, прийняті до публікації і оформлені відповідно до правил для авторів, приймаються у форматі doc (не docx) електронною поштою (chembull@karazin.ua). Роздрукований варіант не потрібен. Докладніша інформація розміщена на сайті журналу <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

INFORMATION FOR AUTHORS. Papers in Ukrainian, Russian and English are published. These may be invited papers; review papers (require preliminary agreement with Editors); regular papers; brief communications. In preparing the manuscript it is mandatory to keep the statement on the publication ethics and malpractice, which can be found on the web-site and in each issue. The article should contain summaries in English, Russian, and Ukrainian. In all three it is necessary to indicate the title of the article, the names of the authors and the keywords. The approximate volume of summary is 500 characters (excluding the title and key words). The help in translation is provided by request for foreign authors.. Any style of references is acceptable, but all references within the paper must be given in the same style. In addition, the second, transliterated, list of references is required if at least one original reference is given in Cyrillic. See section "Transliteration" of the web-site for details. Please use papers of previous issues as samples when prepare the manuscript. The MS Word format is used. Standard fonts (Times New Roman, Arial, Symbol) are preferable. Figures and diagrams are required in vector formats. Figure captions are given separately. All figures, tables and equations are numbered. Please use MS Equation Editor or MathType to prepare mathematical equations and ISIS Draw to prepare chemical formulas and equations. The decimal point (not coma) is accepted in the journal. Please avoid any kind of formatting when prepare the manuscript. Manuscripts may be submitted to the Editor-in-Chief via e-mail chembull@karazin.ua. For more detailed information see the journal web-site <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ. Журнал публикует статьи на русском, английском и украинском языках. К публикации принимаются: обзоры (по согласованию с редколлегией); оригинальные статьи, объем 6-10 журнальных страниц; краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц. Помимо обычного списка литературы, в статье обязательно должен быть второй список, все ссылки которого даны латиницей. Правила подготовки этого списка приведены в разделе «Транслитерация» на сайте журнала. Оба списка должны быть полностью идентичны. При рецензировании статей один из критериев - наличие ссылок на публикации последних лет. Статья обязательно должна содержать резюме на русском, украинском и английском языках. Во всех трех необходимо указать название статьи, фамилии авторов и ключевые слова. Ориентировочный объем резюме - 500 знаков (без учета заглавия и ключевых слов). Редакция принимает электронный (MS Word) и два распечатанных (для харьковчан) текста рукописи. Адреса указаны в разделе «Контакты» на сайте журнала. Сопроводительное письмо к статье, исправленной в соответствии с замечаниями рецензента, должно содержать ответы на все замечания. Подается электронный и один распечатанный (для харьковчан) вариант. Прошедшие рецензирование и принятые к публикации рукописи, оформленные в соответствии с правилами для авторов, принимаются в формате doc (не docx) по электронной почте (chembull@karazin.ua). Распечатанный вариант не требуется. Более подробная информация размещена на сайте журнала <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

© Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна, оформлення, 2017

Наукове видання

Вісник
Харківського національного університету
імені В. Н. Каразіна

Серія «Хімія»
Вип. 28 (51)
Збірник наукових праць
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:

А. Б. Захаров

Підписано до друку «26» червня 2017. Формат 60х84/8.
Ум.-друк. арк. 10,3, Обл.-вид. арк. 12,0.
Тираж 100 пр. Ціна договірна.

61022, Харків, майдан Свободи, 4
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
Видавництво Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Тел.: 705-24-32

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи № 948011 від 03.01.2003