

ISSN 2220-637X

Вісник
Харківського
Національного
Університету
імені В. Н. Каразіна

СЕРІЯ «ХІМІЯ»
Вип. 31 (54)

Kharkov University Bulletin. 2018.
Chemical series. Issue 31 (54).

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

Харків 2018

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 № 13 від 17 грудня 2018 р.)

Головний редактор

О.І. Коробов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Редактори

А.О. Дорошенко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

М.О. Мчедлов-Петросян

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна,
член-кореспондент НАН України

Технічний редактор

А.Б. Захаров

к.х.н., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Редакційна рада

В.В. Іванов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.О. Черановський

д.ф.-м.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

С.А. Шаповалов

д.х.н., с.н.с., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.І. Юрченко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Міжнародна консультативна рада

М.В. Базилевский

д.х.н., проф., Центр фотохімії РАН, Москва, Росія

О.М. Калугін

к.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

Ю.В. Холін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.А. Чебанов

д.х.н., проф., НТК «Інститут монокристалів», Україна,
член-кореспондент НАН України

Редактори консультанти

І.М. В'юник

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

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

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 a.korobov@karazin.ua

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

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

© Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2018

ЗМІСТ

- 6 Циклічна ароматичність за методом Хюккеля та квазікореляційним хюккелеподібним наближенням. ***А.В. Лузанов***
- 21 Густина і сольватаційні ефекти іонних рідин на основі імідазолія в пропілен карбонаті. ***А.В. Рябчунова, В.М. Карабцова, О.Н. Калугін***
- 32 Похідні 1,3,5-триарил-2-піразоліну з додатковими гетероциклічними фрагментами в положенні 1 як потенційні флуоресцентні хемосенсорні сполуки для визначення катіонів полівалентних металів. ***А.Ю. Чумак, М.В. Кордубайло, М.А. Водолаженко, В.М. Котляр, А.О. Дорошенко***
- 44 Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. XVI. N-Арилметиле-н- и N-гетарилметиле-н-похідні полівініламіна. ***А.П. Шкумат, Р.В. Чех***
- 53 Комплексоутворення $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ з 3-гідроксифлавоном в ацетонітрилі: квантово-хімічний розрахунок. ***Д.О. Новіков, О.М. Калугін***
- 64 Реологічні властивості водних розчинів агару та желатину для желе-йних виробів. ***С.М. Губський, Я.І. Музика, А.Л. Фощан, В.В. Євлаш, О.М. Калугін***

CONTENTS

- 6 Cyclic aromaticity within Hückel and quasi-correlated Hückel-like models. **A.V. Luzanov**
- 21 Density and solvation effects of imidazolium based ionic liquids in propylene carbonate.
A.V. Riabchunova V.M. Karabtsova, O.N. Kalugin
- 32 Derivatives of 1,3,5 triaryl-2-pyrazoline with additional heterocyclic moieties in position 1 as potential fluorescent chemosensing compounds for detection of polyvalent metals cations.
A.Yu. Chumak, N.V. Kordubailo, M.A. Vodolazhenko, V.N. Kotlyar, A.O. Doroshenko
- 44 Search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties XVI. N-arylmethylene- and N-hetarylmethylene-substituted for polyvinylamine.
A.P. Shkumat, R.V. Chekh
- 53 Complexation of $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ with 3-hydroxyflavone in acetonitrile: quantum chemical calculation.
D.O. Novikov, O.N. Kalugin
- 64 Reologic properties of aqueous solutions of agar and gelatine for confectionery.
S.M. Gubsky, Ja.I. Muzika, A.L. Foshchan, V.V. Evlash, O.N. Kalugin

СОДЕРЖАНИЕ

- 6 Циклическая ароматичность в методе Хюккеля и в квазикорреляционном хюккелеобразном подходе. ***А.В. Лузанов***
- 21 Плотность и сольватационные эффекты ионных жидкостей на основе имидазолия в пропиленкарбонате. ***А.В. Рябчунова, В.М. Карабцова, О.Н. Калугин***
- 32 Производные 1,3,5-триарил-2-пиразолина с дополнительными гетероциклическими фрагментами в положении 1 как потенциальные флуоресцентные хемосенсорные соединения для определения катионов поливалентных металлов. ***А.Ю. Чумак, Н.В. Кордубайло, М.А. Водолаженко, В.Н. Котляр, А.О. Дорошенко***
- 44 Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами XVI. N-арилметил- и N-гетарилметилпроизводные поливиниламина. ***А.П. Шкумат, Р.В. Чех***
- 53 Комплексообразование $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ в ацетонитриле: квантово-химическое исследование. ***Д.О. Новиков, О.Н. Калугин***
- 64 Реологические свойства водных растворов агара, желатина и их смеси для жележных изделий. ***С.М. Губский, Я.И. Музыка, А.Л. Фоцан, В.В. Евлаш, О.Н. Калугин***

УДК 539.192

CYCLIC AROMATICITY WITHIN HÜCKEL AND QUASI-CORRELATED HÜCKEL-LIKE MODELS

A.V. Luzanov

SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Ave., 61000 Kharkiv, Ukraine

e-mail: avluzanov@gmail.com, ORCID: 0000-0003-1577-7261

The paper deals with quantifying aromaticity in π -electron networks by unsophisticated MO techniques. The focus is placed on local aromaticity measures associated with individual benzenoid rings. We revised the ring aromaticity index due to Cioslowski et al (2007) by including explicitly net charges and electron unpairing effects. Our previously introduced quasi-correlated tight-binding (QCTB) approximation serves here as an easily available tool for taking account of π -electron correlations. The latter crucially influence the behavior of large and even small conjugated π -structures with a nontrivial topology. Numerical applications of Hückel and QCTB models to measuring local aromaticity are reported for various structural classes (polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), graphene nanoflakes, and others). We analytically investigate the aromaticity in conjugated monocycles C_NH_N (neutral and charged ones). Furthermore, in the same manner several PAH structures (oligocenes, pyrene, perylene, etc.) are considered in their charged states, and the results are compared with those of related quinoid-type systems, such as p-diphenquinodimethane. It is shown that, unlike usual PAHs, quinodimethane structures tend to increase their aromaticity in dicationic (dianionic) form. In our studies of nanographene aromaticity we find a decrease of the local aromaticity as we move to a center of graphene structures, that is in a sharp contrast to the predictions of NICS (nucleus independent chemical shift), a rather criticized approach. A particular emphasis is being put on measuring local aromaticity in highly correlated π -systems. Typical non-Kekule hydrocarbons (e.g., triangulene radical and polyradicals), are also studied within QCTB by which characteristic difficulties caused by the occurrence of many non-bonding π -MOs, are simply obviated.

Keywords: aromaticity measures, polycyclic aromatic hydrocarbons, nanographenes, Hückel MOs, open-shell systems, polyradicals, quasi-correlated tight-binding approximation.

Introduction

Aromaticity is a deep and difficult concept which raised many controversy questions of interpretation. On the one hand, the concept is treated as one "of immense practical importance" [1]; on the other hand, some researchers take it as a suspicious notion (e.g., see interesting discussions in [2,3]). Nevertheless, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), heterocyclic compounds and many others definitively reveal their aromaticity character, and the vast majority of papers were dedicated to treating this fundamental chemical notion in quantitative terms; for recent reviews and new articles see Ref. [4-14].

Several important issues still remain incompletely resolved within the theoretical approaches to aromaticity. The cyclic delocalization of π -electrons is one of them. Indeed, this delocalization is the underlying feature of PAHs, and serves as a principal characteristic of aromaticity at all. There exist many approaches to "measure" the cyclic delocalization in aromatic systems by structural [4], magnetic [15], and electronic indexes (of one sort or another) [8-13]. Unfortunately, some of them, particularly, magnetic measures, can lead to results that are not consistent with chemical expectations.

The above consideration motivates us to apply a special cyclic delocalization index which would directly reflect electronic cyclicity of benzenoid or other structural subunits. Among the existing aromaticity measures, the so-called I_{NG} index, which was introduced in Ref. [16] and investigated in Ref. [5], deserves more attention than it has received thus far. In the present paper we revive and extend the I_{NG} -approach, making improvements to it. These improvements are mainly concerned with a simplified inclusion of both electron correlation and atomic charge effects.

The essential part of our approach is an explicit incorporation of an electron-correlation factor to the resultant cyclic aromaticity index. We achieve this by invoking the recently introduced quasi-correlation tight-binding model (QCTB) [17,18]. Notice that the typical tight-binding (TB) model for

π -electrons is tantamount to the Hückel MO (HMO) method, so we will make no distinction between TB and HMO schemes. The proposed cyclic aromaticity index is easily computed within the framework of semiempirical models of TB type, and it is used here for sufficiently large PAHs and graphene nanoclusters.

Cyclic aromaticity for π -conjugated fragments

Our approach, as many others, is founded on the conventional π -electron characteristics which are named π -electron bond orders, more exactly Coulson's mobile bond orders. Like 'experimental' bond orders that are used in Pozharski and Bird aromaticity scales [19,20], the Coulson bond order expresses, in relative units, the bond strength. Before giving the approach to be considered it is suitable to start with one very simple but lucid quantification scheme for the local aromaticity from Refs. [21,22].

In the above cited works, the bond-order index of aromaticity (BOIA) of the form

$$\text{BOIA} = 1 - \frac{1}{6} \sum_{a=1}^6 (P_a - P_0)^2 \quad (1)$$

is assigned to each benzenoid rings. In Eq. (1) P_a is π -bond order of a th chemical CC bond in the given 6-atom ring, and P_0 is a reference value for the isolated benzene molecule. In practical computations based on usual Hückel and Pariser-Parr-Pople π -approximations, $P_0 = 2/3$. Slightly more complicated are the definitions of the so-called para delocalization index (PDI) [5], quantum similarity [23] and quantum fidelity [8] indexes, and several others which are also based on using bond orders.

The certain drawback of the many above mentioned indexes is that they permit nonzero values even for benzenoid rings with a zero π -bond order between neighboring atoms, i.e. when no cyclic π -electron delocalization occurs (e.g., in partially hydrogenated rings). It means that the discussed indexes are not sufficiently targeted for describing the cyclic delocalization itself. It is not hard to understand that the use of arithmetic mean in Eq. (1) and related equations is the cause of such unwanted behavior. This obstacle is easily removed by replacing, in Eq. (1), the arithmetic mean by a geometrical mean. The previously cited I_{NG} index from Ref. [16] is just the measure of this type (see Eqs. (8) and (13) therein). Thus, we can start now by adopting I_{NG} index, from which we first take out its sophisticated normalization factor. It gives us a suitable quantity which will be termed the cyclic aromaticity index (CAI). The explicit expression for the given ring r is:

$$\text{CAI}[r] = \left[\prod_{a=1}^6 (P_a / P_0)^2 \right]^{1/6} = \left[\prod_{a=1}^6 P_a / P_0 \right]^{1/3} \quad (2)$$

Here we imply notations from Eq. (1), that is, all P_a in above are related to cycle r . Furthermore, in Eq. (2) the squared bond orders are, in fact, averaged over, so that we deal with the bond-orders due to Wiberg [24]. A more general is the definition of CAI for arbitrary cycle of size m :

$$\text{CAI}[r] = \left[\prod_{a=1}^m P_a / P_0 \right]^{2/m} \quad (3)$$

It is also useful to introduce atomic aromaticity indexes (AAI) condensed to atoms. For this we will consider a cyclically connected backbone of the entire molecule without exocyclic atoms, that is a cyclic part of the whole structure. The individual values of AAI indexes will be denoted by AAI_a , with a specifying the given atom of the cyclic part. Explicitly, AAI_a are computed as follows:

$$\text{AAI}_a = \left(\prod_{j=1}^3 P_{a_j} / P_0 \right)^{2/3} \quad (4)$$

Here P_{a_j} is π -bond order for the $C_a C_j$ bond where atom j being adjacent to atom a , also belongs to the cyclic part. In case of the border atom a having only two neighbors, we have

$$\text{AAI}_a = \prod_{j=1}^2 P_{a_j} / P_0 \quad (4')$$

Moreover, by construction we adopt $AAI_a = 0$ for every exocyclic atom. The AAI set $\{AAI_a\}_{1 \leq a \leq M}$ is computed for all M atoms in the cyclic part of the molecule, and it allows one to approximately represent atomic contributions to the overall aromaticity.

As will be seen in the next section, the given definitions are suitably applicable for cyclic-structure hydrocarbons (PAHs and other alternant systems). The latter, by definition, contain no odd carbon rings and heteroatoms. These are the so-called bipartite graphs in graph-theoretic terms. The remarkable fact for neutral (uncharged) alternants is that they have no π -electron net charges (a well-known consequence of the Coulson-Rushbrook pairing theorem). Otherwise, the π -electron net charges $\{q_a\}_{1 \leq a \leq M}$ appear, and they can suppress aromaticity (by increasing reactivity of polar molecules). Of course, net π -charges do not occur in the benzene molecule (within conventional π -theories). Hence, a certain charge factor, say, such as $1 - |q_a|$ for each atom a , must be additionally included into the above relations. In doing so, we imply that index a in P_a can be also treated as a number of the ‘first’ atom in the a th two-center bond, so q_a is the net charge on this cyclic atom. At this stage we take, instead of Eqs. (3) and (4), the following definitions:

$$CAI[r] = \left[\prod_{a=1}^m (1 - |q_a|) P_a / P_0 \right]^{2/m} \quad (5)$$

$$AAI_a = (1 - |q_a|)^2 \left(\prod_{j=1}^3 P_{a_j} / P_0 \right)^{2/3} \quad (6)$$

Obviously, all net charges and bond orders here are related to the given ring r .

Measuring cyclic aromaticity for small conjugated systems

To assess the quality and application of the proposed aromaticity measures, let us study, within the conventional Hückel approximation, several examples, mainly focusing on alternant structures. The simplest is a model case of plane annulenes, the completely conjugated monocycles C_NH_N with N carbon atoms. In these model monocycles, all the AAI indexes are equal, and for the given N they will be denoted by $AAI_C[N]$. In the case of π -ions, number N will be supplied here by the superscript showing a total charge of the system. Evidently, $AAI_C[N]$ coincides with the CAI values defined in Eq. (5). For the reference benzene molecule we naturally have $AAI_C[6] = 1$. Simple computations on typical monocycles (including ions) produce the following results:

$$AAI_C[5^-] = 72(3 + \sqrt{5}) / 625 \approx 0.603,$$

$$AAI_C[7^+] = 324(1 + 2\cos[2\pi/7])^2 / 2401 \approx 0.681,$$

$$AAI_C[9^-] = 64(1 + 2\cos[2\pi/9] + 2\cos[4\pi/9])^2 / 729 \approx 0.728,$$

$$AAI_C[10] = 9(3 + \sqrt{5}) / 50 \approx 0.942,$$

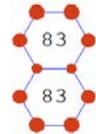
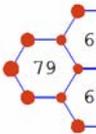
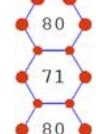
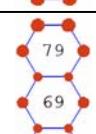
$$AAI_C[\infty] = 9 / \pi^2 = 0.91189\dots$$

Together with $AAI_C[6] = 1$, they show that in our scheme the aromaticity degree of stable monocyclic π -systems satisfying Hückel $(4n+2)$ rule, nonmonotonically varies with increasing N , and goes to the limiting value ($\approx 91\%$).

Next, in Table 1, we provided the Hückel-based characterization of local aromaticity in the ground states of naphthalene, anthracene and others typical PAHs. The results for ring aromaticity measure, Eq. 5, are compared with σ^{arom} -indexes, that is, with our another ring aromaticity measure, defined previously in Ref. [8], Eqs. (7.3) and (7.4). In Table 1, as well as in other tables and figures, the visualization of atomic distributions $\{AAI_a\}$ is also shown. Each AAI_a value is displayed as a red circle with radius proportional to this AAI_a value. From the table we see that the ‘‘most aromatic’’ are outer rings of the studied systems. Judging from the data collected in Ref. [19] for linear polyacenes and related systems, this feature is not reproduced by other aromaticity scales such as NICS in Ref. [14], PDI and HOMA (the last is described in Refs. [1,4]). At the same time, the more sophisticated scales

from Ref. [22,25] (six-center indexes etc) give the picture which is qualitatively (but not quantitatively) the same as that of our CAI scale. Interestingly enough, a similar reasonable behavior was observed as well when using the quantum fidelity measure of aromaticity from Ref. [8].

Table 1. CAI and σ^{arom} distributions (both in %) for small π -structures at the Hückel level. AAI distributions are shown in red.

No	{CAI[r]}	{ σ^{arom} [r]}	No	{CAI[r]}	{ σ^{arom} [r]}
1		{85}	4		{79, 69, 69, 79}
2		{83, 70, 83}	5		{80, 80, 48, 80, 80}
3		{83, 69, 69, 83}	6		{72, 72, 72, 56, ...}

Observe that the CAI aromaticity scale is quite different, by its nature, from the σ^{arom} scale from Ref. [8]. Indeed, σ^{arom} is produced by estimating a local energy of benzenoid cycles (a counterpart of aromaticity stabilization energy), whereas CAI is directly calculated from the corresponding ring bond orders. Nevertheless, these two scales behave very similarly in all respects.

An interesting case is the charged aromatic molecules. To be more specific, let us take the three doubly charged molecular ions (dicationic). For them we give, in Fig 1, the local aromaticity diagrams along with the corresponding atomic net π -charge distributions in their ground states. We observe an understandable decrease of local aromaticity for all benzenoid subunits (compare the respective CAI values in Fig. 1 and Table 1). It is natural that as a rule less charged atomic sites turn out to be the most aromatic.

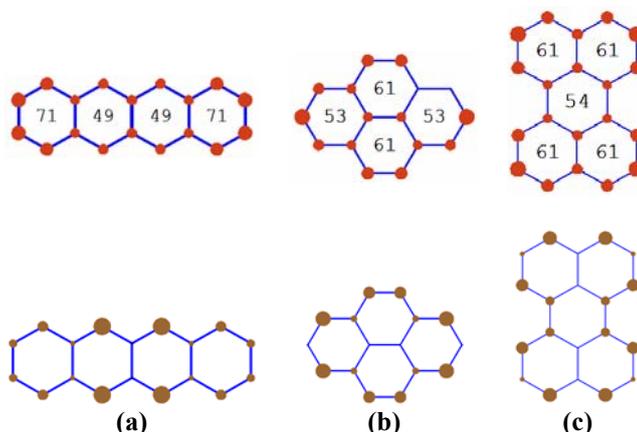


Figure 1. Dicationic states of tetracene (a), pyrene (b), and perylene (c) within HMO. Top panel: CAI (in %) and AAI distribution (in red). Bottom panel: distributions of net atomic charges (in brown).

A specific case of quinoid molecules is also worth consideration. In Fig. 2 we have displayed the data obtained for a double-quinoid structure (p-diphenylquinodimethane). When treating this hydrocarbon in its neutral form we took into account the corresponding bond-length alternation. The standard

alternation scheme of resonance integrals is used with factor 1 ± 0.125 (the upper sign is for the essentially double CC bonds, and the lower for the ‘simple’ CC bonds). In case of the dication, such a bond alternation was ignored because the alternation is practically absent, as follows from an analysis of the most contributing valence-bond resonance structures [8,26]. From Fig. 2 we see that the dicationic state is even more aromatic than the initial neutral state of the diquinoid (in spite of nonzero net π -charges), and it is opposite to the behavior of the PAH molecules of a similar size. This result is readily explained by the comparable analysis of valence bond schemes (for precedent cases, see Refs [8,26]). In passing, recall that cationic and anionic forms of alternants have the same π -electron density matrix, so π -aromaticity of the ionic alternant systems is independent of their charge sign; e.g., the aromaticity is same for dications and dianions. Notably, the similar HMO approach can be applied without difficulty to heterocyclic molecules, as our preliminary computations for several azaheterocycles show it.

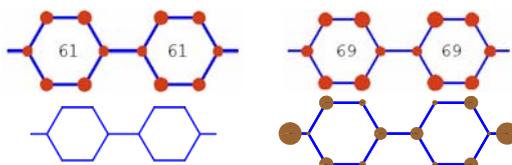


Figure 2. The neutral form (in left) and dicationic form (in right) of *p*-diphenodimethane within HMO. CAI are given in %; AAI distributions are shown in red, and atomic net charge distribution in brown.

Local aromaticity for singlet open-shell and electron correlated states

Now we turn to a more refined aromaticity scale which takes into account π -electron correlation effects explicitly. In so doing we do not go essentially beyond the standard Hückel model, thus retaining the key graph-theoretic benefits of the whole approach. It becomes possible by employing the QCTB technique mentioned in the introductory section. Notice that usually high-spin electronic states (biradical and polyradical structures) are electron-correlated states in their nature, and strictly speaking, they are beyond conventional one-electron schemes. Nevertheless, for alternant systems we are able to analyze high-spin states on an equal (QCTB) footing with others. Before doing it we first sketch very briefly main points of the required formalism.

QCTB [17,18] is based on a crude description of π -electron systems by using the alternant MO (AMO) theory. The Devison-Amos model [27] (see also Ref. [28]) can be regarded as a precursor of our QCTB scheme that is but one-parametric AMO model with a fixed spin parameter δ ; the last predetermines splitting of the different orbitals for different spins. The approach is consistently applicable to alternant hydrocarbons only.

First, we write down the QCTB energy spectrum:

$$\varepsilon_i^{\text{QCTB}} = -\sqrt{\delta^2 + \varepsilon_i^2}, \quad \bar{\varepsilon}_i^{\text{QCTB}} = \sqrt{\delta^2 + \varepsilon_i^2}, \quad (7)$$

where $1 \leq i \leq n$, and sets $\{\varepsilon_i^{\text{QCTB}}\}$ and $\{\bar{\varepsilon}_i^{\text{QCTB}}\}$ are related to occupied and virtual MOs, respectively. In Eq. (7), a set $\{\varepsilon_i\}$ of nonnegative Hückel orbital energies (graph spectrum) is produced by the square root of the eigenvalues of B^+B , with B being a submatrix of the full topological matrix (adjacency matrix). The latter allows the standard block-matrix representation:

$$h_{\text{top}} = -\begin{pmatrix} 0 & B \\ B^+ & 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Nowadays the Hückel (graph) spectrum can be quickly computed for multi-thousand atom systems even by laptops (to say nothing of the fact that the graph spectrum is easily available for many polymer structures with translation symmetry).

An important result of electron correlations is the occurrence of effectively unpaired electrons (EUE) in formally closed-shell singlet molecules (see review [17] and references therein). The main entity of the EUE formalism is EUE density matrix, D^U [29] (or D^{eff} in Ref. [17]). It describes, in particular, how unpairing electrons are distributed over the entire molecule. The respective EUE densi-

ties, which are condensed to atoms, constitute a set of the EUE atomic indexes, $\{D_a^U\}_{1 \leq a \leq M}$, and the latter will serve us as the key instrument to incorporate electron correlation effects into the aromaticity measurement. In Appendix A we show in detail that QCTB also provides a generally correct account of the EUE properties of π -conjugated radicals and polyradicals. Interestingly, quite recently in Ref. [30] a special analysis of the QCTB bond orders was proposed, which aimed to describe bond alternation effects in terms of implicit spin–spin repulsion forces [31].

We now suggest that local aromaticity must incorporate not only a benzenoid similarity of the ring bond orders, but also a change of the electron unpairing in the rings. To be consistent, we must take account of a small electron unpairing in the benzene molecule itself. Let us denote by D_0^U the EUE atomic π -density in the isolated benzene molecule. Then, for the given atom a , factor $1 - |D_a^U - D_0^U|$ can be used when accounting for a diminution of aromaticity due to electron unpairing. Hence, we have the resultant definition of the ring aromaticity at the QCTB level:

$$\text{CAI}[r] = \left[\prod_{a=1}^m (1 - |D_a^U - D_0^U|) (1 - |q_a|) P_a / P_0 \right]^{2/m}. \quad (9)$$

The respective atomic delocalization index is

$$\text{AAI}_a = [(1 - |D_a^U - D_0^U|) (1 - |q_a|)]^2 \left(\prod_{j=1}^3 P_{aj} / P_0 \right)^{2/3}, \quad (10)$$

with the corresponding change in the case of atom a having two neighboring atoms [see Eq. (4')]. Here the computations are performed with using the QCTB matrix P given in Eq. (A1).

Applying QCTB to the benzene π -shell, we find the reference value

$$D_0^U = (3 - 2/\sqrt{1+\delta^2} - 2/\sqrt{4+\delta^2})/3 \quad (11)$$

needed for Eqs. (9) and (10) [for the derivation see Appendix A]. Furthermore, in Eqs. (9) and (10) the HMO reference value $P_0 = 2/3$ is also replaced by the respective QCTB value of the form

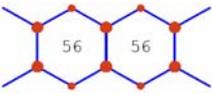
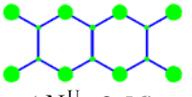
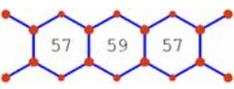
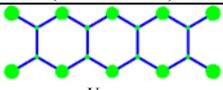
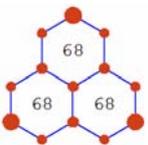
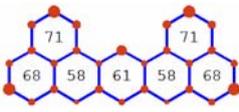
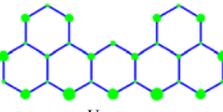
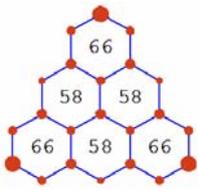
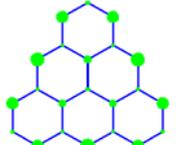
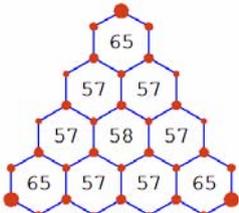
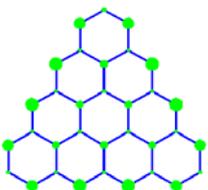
$$P_0 = (1/\sqrt{1+\delta^2} + 2/\sqrt{4+\delta^2})/3. \quad (12)$$

Taken together, Eqs. (9) - (12) give a complete set of relations for computing the local aromaticity indexes within QCTB. In our practical computations, splitting parameter δ was taken as previously in Refs. [17,18]: $\delta = 7/24$.

Let us now consider pertinent examples that illustrate the introduced QCTB aromaticity measures. We take several tetramethylene-based aromatic diradicals and other radical structures with the phenalenic motif (Table 2). These and closely related systems are frequently discussed in literature [32-35]. The case of tetramethylenic radicals (structures **7** and **8** in the table) is of particular interest because the singlet-state diradicals of this type belong to the class of the so-called non-Kekulé conjugated molecules (no classical valence formula with alternating single and double bonds). It means that, strictly speaking, they cannot be treated by the simple TB π -model. For such diradicals the conventional Hückel model leads, in practice, to charge symmetry breaking solutions due to a degeneration of frontier MOs. In other words, the singlet biradicals are the open-shell systems which require sufficiently advanced electron-correlation models. But in QCTB owing to splitting different orbitals for different spins one can easily manage these open-shell problems, thus providing resulting symmetry-correct solutions.

As a result, for the singlet open-shell systems we obtain a large amount of EUE ($N^U \geq 2$) as well as a significant spreading of EUE over the whole molecule (see the last column in Table 2). Because of that the ring aromaticities are reduced, especially for tetramethylenic radicals. It is also worth noting that atomic local aromaticity indexes AAI_a are rather marked even for sites with nonnull values of D_a^U . Furthermore, the AAI_a values can be treated as the chemical stability (passivity) index of the given atom a in respect to substitution and/or radical attack in the molecule of question. So, $1/\text{AAI}_a$ might be used as conditional atomic reactivity indexes (in the benzene units) but further discussion of this is beyond of scope of the paper.

Table 2. Aromaticity and effectively unpaired electrons in open-shell π -structures with spin value S at the QCTB level. Distributions $\{CAI[r]\}$ are displayed in %; AAI indexes are shown in red, and atomic EUE distributions $\{D_a^U\}$ in green.

No	S	$\{CAI[r]\}$	$\{D_a^U\}$
7	0		 ($N^U=2.56$)
8	0		 ($N^U=2.91$)
9	1/2		 ($N^U=1.31$)
10	1		 ($N^U=2.74$)
11	1		 ($N^U=2.50$)
12	3/2		 ($N^U=3.75$)

We call attention to the fact that it is typical that polyradicals with large EUE degree (e.g., the last system in Table 2) actually remain sufficiently aromatic. Possibly, this internal stability of the aromatic radicals is responsible for the fact that the here treated open-shell structures are quite realistic. More than that, the ingenious experimentalists succeeded recently to synthesize the related high-spin radical structures at last. These are a derivative of 1,14:11,12-dibenzopentacene and triangulene (structures **10** and **11** in Table 2) [36,37].

Large graphene-like molecules

In this section we present the aromaticity characterization of graphene nanoflakes of different structural types (Figs. 3 and 4). The first system, C_{154} , Fig. 3 is related to the periacene - type nanographenes which we discussed previously in Refs [14,17,18]. The second (C_{192}) is the antidote structure taken from Ref. [38]. The third, C_{426} , Fig. 4, has triangular zigzag graphene subunits as building blocks. As a system with the compensated topological frustration it was proposed in Ref. [39] for future spintronics applications. In Ref. [18] we examined the EUE properties of this C_{426} , named in Ref. [39] ‘Kekulean logic gate structure’ (KLGs).

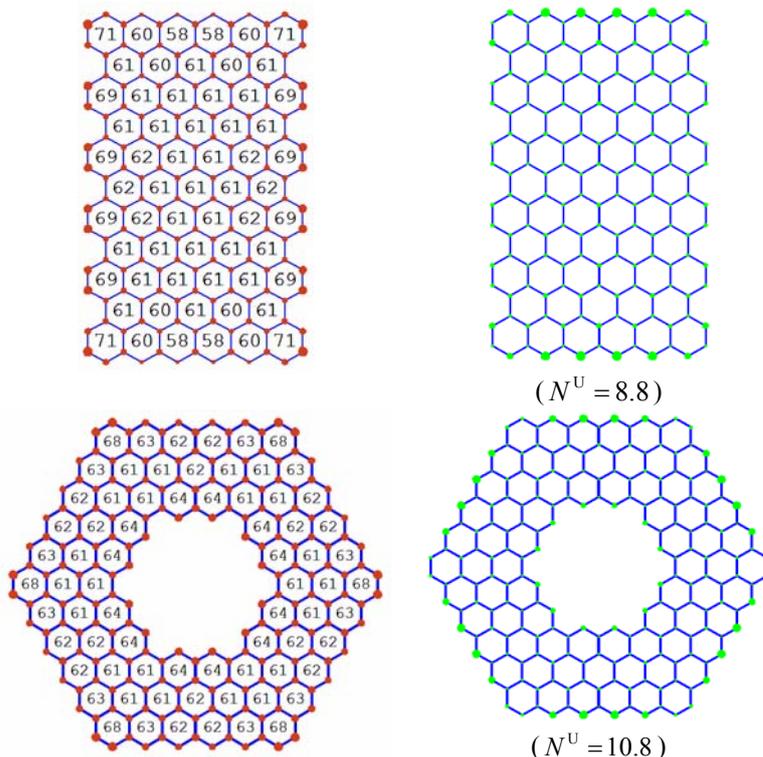


Figure 3. Local aromaticity and effectively unpaired electrons in nanoflakes C_{154} and C_{192} at the QCTB level. The left panel: CAI (in %) and AAI (in red). The right panel: EUE distributions (in green).

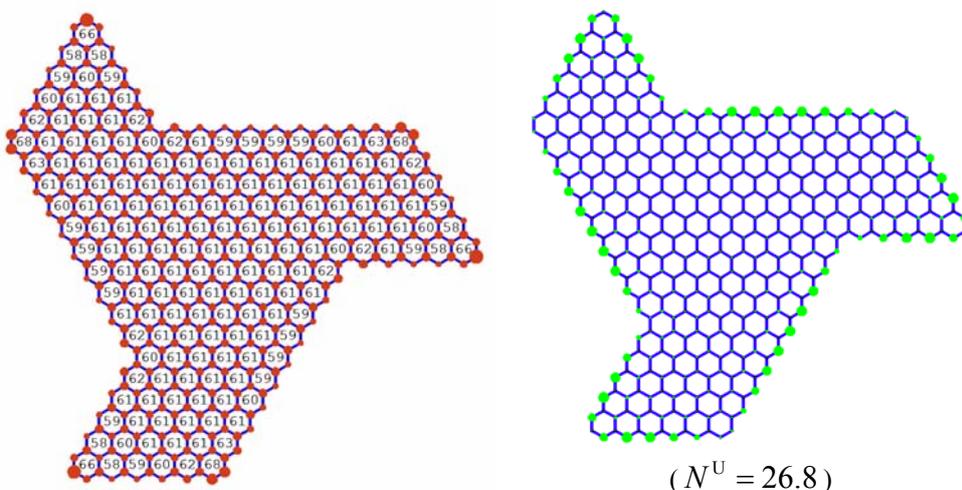


Figure 4. Local aromaticity and effectively unpaired electrons in the KLGs nanographene C_{426} . The left panel: CAI (in %) together with AAI distribution (in red). The right panel: EUE distribution (in green) at the QCTB level.

For the periacene molecule C_{154} we observe a higher aromaticity at armchair edges (along the long axis of the molecule), and it is in agreement with the results of Refs. [11,14,40] for related structures in alternative considerations. Concurrently, in our approach the local aromaticity decreases as we move to the center of graphene structures, and this behavior contradicts the NICS (nucleus independent chemical shift) predictions discussed in [11]. The analysis of the rest structures and other systems (not reported here) draws the above conclusion that aromaticity is decreased in the inner core of the graphene clusters. As to the cited NICS predictions we only remark that it may be strongly doubted whether NICS can provide a reliable description of the relative aromaticity at all [6,41,42].

Whilst this paper was in preparation a new analysis of π -electron aromaticity was reported [43], and one of the Referees kindly informed the author about this work. The cited paper motivated us to provide in Appendix B a supplementary example which elucidates peculiarities of using bond orders in π -theories.

Conclusion

Summing up, we would like to stress once more that aromaticity must be regarded as one of the most important chemical paradigms. It unites fundamental aspects of electronic and structural behavior of various conjugated systems – from small molecules to large nanoclusters.

As to the practical side, it may be worthwhile to keep in mind a quotation from Ref. [44]: “As a concept, aromaticity is not directly accessible experimentally, but its consequences are.”. For instance, the stability of π -conjugated networks is directly connected with aromaticity, and in our paper we have just faced such a situation in section 4. At the same time, we must not forget about “the many guises of aromaticity” [45].

In the present paper we have revised the so-called ring indexes of aromaticity earlier defined by Cisłowski et al in Ref. [16] (see also Ref [46]). We stressed upon the cyclic delocalization as an underlying characteristic of aromaticity, and used an appropriate term “the cyclic aromaticity” from Ref. [47]. Starting from the simple Hückel model we incorporated net charge and electron correlation effects into the ring aromaticity indexes, while retaining a simplicity of the whole approach. It allowed us to investigate, in an elementary way, the large open-shell systems which are electronically of biradicaloid or polyradical nature (sections 4 and 5). The atomic aromaticity indexes (10) per se also deserve attention when chemical reactivity rather than benzenoid or total aromaticity is the main focus. Our experience in working with the proposed aromaticity measures, Eqs. (9) and (10), suggests that after a small modification their usage can be extended to more sophisticated methods. In particular, the generalized bond order indexes which are based on the cumulant analysis of the two-electron density matrix (see, e.g. [48]) should be used for bona-fide many-electron approaches. Seemingly, also realistic would be the perspective to treat, in the same manner, heteroaromatic polymers, nanotubes and other quasiconjugated networks.

Acknowledgement

The author is indebted to S. M. Decenko for interesting and useful discussions about the aromaticity problems. The valuable and suggestive remarks of the unknown referees are also gratefully acknowledged.

Appendix A. Effective unpaired electrons within QCTB

Below we briefly outline the procedure for determining EUE density matrix D^U within QCTB. Starting from our initial work [49], the QCTB scheme was applied only to the closed-shell singlet states of alternant hydrocarbons. Now, following Ref. [18], we extend the consideration, and show that QCTB is also applicable for analyzing aromaticity in high-spin ground states of alternant diradicals/polyradicals. Notice also that in general the key idea of QCTB was in fact contained in Ref. [27] (which remained unknown to us for a long time). For π -polymer structures, a related approach was elaborated in Ref. [50] and many others Tyutulkov’s papers.

We refer the reader for details of QCTB to review [17], and begin with the explicit representation of the ordinary density matrix (charge and bond order matrix), P , at the QCTB level:

$$P = I - h_{\text{top}}(h_{\text{top}}^2 + \delta^2 I)^{-1/2}. \quad (\text{A1})$$

The basic matrix of the EUE theory is the density matrix D^{odd} defined in Ref. [51]. It describes a deviation of P from its one-determinant pattern. More exactly, D^{odd} is a duodempotency deviation matrix, that is $D^{\text{odd}} = 2P - P^2$. Within QCTB this matrix allows the explicit representation:

$$D^{\text{odd}} = \delta^2 (h_{\text{top}}^2 + \delta^2 I)^{-1} \quad (\text{A2})$$

(see Ref. [18], Appendix D). From it the useful expression for D^U is derived to be

$$D^U = I - (I - D^{\text{odd}})^{1/2}. \quad (\text{A3})$$

The above result provides a consistent EUE characterization within the hole-paricle approach [38] which for the ground state is equivalent to the EUE theory given in Ref. [29]. By using a spectral resolution of matrix h_{top} , Eq. (8), we obtain the working expression for atomic densities of the unpaired electrons, that is diagonal matrix elements ($D_a^U \equiv D_{aa}^U$):

$$D_a^U = \sum_{j=1}^M |C_{aj}|^2 [1 - |\varepsilon_j| (\delta^2 + \varepsilon_j^2)^{-1/2}] , \quad (\text{A4})$$

with C_{aj} being atomic expansion coefficients for the j^{th} Hückel MO of energy ε_j . In doing so, the total number of unpaired electrons, which by definition is $N^U = \text{Tr } D^U$, can be presented as the spectral sum:

$$N^U = \sum_{i=1}^M (1 - |\varepsilon_i| / \sqrt{\delta^2 + \varepsilon_i^2}). \quad (\text{A5})$$

With this, we have identity $N^U = \sum_{a=1}^M D_a^U$. Interestingly, Eqs. (A4) and (A5) can be directly extended to nonalternant systems too, but this possibility requires additional testing.

We infer from Eq. (A5) that arbitrary alternant polyradical has indeed a high N^U value for any δ , namely,

$$N^U \geq n_* - n_0, \quad (\text{A6})$$

where we use notation, n_* and n_0 , for the corresponding numbers of starred and unstarred π -centers. Really, it is well known that $n_* - n_0$ is just a number of zero-energy MOs (more exactly, of nonbonding MOs), and condition $n_* > n_0$ provides existence and stability of radical/polyradical states as the ground states of these π -structures [52]. Turning to Eq. (5) we realize that for such structures at least, $n_* - n_0$ terms in Eq. (A5) are equal to 1; other terms are certainly nonnegative, and this leads to inequality (A6). If we recall the known Ovchinnikov-Lieb rule for the ground-state spin, S , of the alternant (bipartite) networks [53,54], then (A6) can be rewritten as follows:

$$N^U \geq 2S,$$

where N^U at the QCTB level is determined by Eq. (A5). We see that the elementary expression (A5) affords a correct EUE picture by using only a Hückel-like framework.

Let us take, as a simple example, the benzene molecule for which the orbital energy spectrum $\{\varepsilon_j\}$ is well known:

$$\{\varepsilon_j\} = \{-2, -1, -1, 1, 1, 2\}.$$

Substituting these values into Eq. (A5), we find $N^U = 2(3 - 2/\sqrt{1+\delta^2} - 2/\sqrt{4+\delta^2})$. Due to symmetry we have $N^U = 6D_0^U$, where D_0^U is the EUE atomic density for carbon atom in the benzene molecule. It gives Eq. (11) for D_0^U , that is the reference value needed for computing QCTB aromaticity indexes by Eqs. (9) and (10). Moreover, with somewhat more work, we obtain from Eq. (A1) the explicit expression (12) for the reference bond order P_0 .

Appendix B. Which bond orders are preferable for aromaticity measures

This appendix is appropriate to be added in a general context of the aromaticity analysis which draws on the bond order theory. We recall that there are at least two key definitions used for π -electron bond orders (if ignoring the experimental bond orders mentioned in section 2). The most popular and most consistent is the definition based on one-electron density matrix theory. In its simplest MO realization this leads to the well-known classical bond orders due to Coulson. These ones and their QCTB counterparts are employed in the present work. Another definition of π -bond orders is due to Pauling

and Ruedenberg [55]. Let us denote the Pauling-Ruedenberg bond order matrix by $P^{\text{P-R}}$. Then for ‘nonsingular’ ($\text{Det}[h_{\text{top}}] \neq 0$) benzenoid systems, $P^{\text{P-R}}$ can be obtained as an inverse of the Huckel Hamiltonian matrix [56]:

$$P^{\text{P-R}} = h_{\text{top}}^{-1}. \quad (\text{B1})$$

This elegant relation was analyzed and used in many papers. It is also suitable to be applied when discussing local aromaticity in the spirit of the recent works [43,57,58]. However, there is one unpleasant disadvantage with $P^{\text{P-R}}$. It turns out that one can encounter the cases when $P_{\mu\nu}^{\text{P-R}} = 0$ even for chemically bonded carbon atoms (μ, ν) ! The specific perylene example having $P_{\mu\nu}^{\text{P-R}} = 0$ was mentioned in Ref. [59] (for the related critique of $P^{\text{P-R}}$ see also Ref. [60]). Moreover, it is possible to find large classes of PAHs where the Pauling-Ruedenberg theory predicts such unnatural zero-valued π -bond orders for chemical C-C bonds. For instance, the well-known periacene structures, such as C_{154} in Fig. (1), represent just such a class of molecules. We see that using Pauling bond orders is not generally wholly satisfactory procedure, and it warns us to be cautious when analyzing local aromaticity by the technique from Refs. [43].

Nevertheless, it would be interesting to compare the results of Randić and Balaban with ours. As a preliminary study, let us take the specific example of a double peropyrene molecule given in the cited work. This system termed here as diperypyrene is displayed in Fig. 5. The molecule has no anomal zero Pauling bond orders, and apparently, the results from Ref. [43] should be reasonable in this case. An interesting point in papers [43,58] is taking into account the so-called migrating Clar sextets when forming local benzenoid aromaticity. For various aspects of the Clar theory the reader is also referred to Refs. [11,61-63].

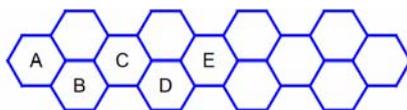


Figure 5. Ring labels for diperypyrene.

The obtained results are given in Table 3. In this table, the data from Fig. 7 in Ref. [43] are presented in the rescaled form (by factor 1/3) for making them comparable with ours. By inspecting the table one can conclude that the used aromaticity scales are all qualitatively similar; e. g., the local aromaticity value of the central ring in diperypyrene is lesser than all other values. Concurrently, we observe certain quantitative differences between the results of Ref.[43] and ours. In particular, in the Randić-Balaban approach, we have a seemingly too large aromaticity measure in the terminal rings, and a too low one in the central ring. Notice that the electron correlation at the QCTB level slightly enhances the local aromaticity. At last, again turn attention to the fact that energetic aromaticity indexes $\sigma^{\text{arom}}[r]$ from Ref. [8], and the QCTB aromaticity measures by Eq. (9) are very similar.

Table 3. Rescaled ring indexes from Ref. [43], local energy indexes σ^{arom} , and aromaticity indexes CAI for benzenoid rings of diperypyrene at the TB and QCTB levels. Rings A, B,... are shown in Fig. 5; all values are in %.

Method	Cycles				
	A	B	C	D	E
Ref. [43]	89	72	63	80	48
CAI [TB]	72	67	56	69	55
σ^{arom} , Ref. [8]	79	71	57	73	67
CAI [QCTB]	76	71	58	72	58

References

1. Krygowski T.M., Cyrański M.K., Czarnocki Z., Häfeli G., Katritzky A.R. Aromaticity: a Theoretical concept of immense practical importance. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1783–1796.
2. Stanger A. What is...aromaticity: A critique of the concept of aromaticity: Can it really be defined? *Chem. Commun.* **2009**, *15*, 1939–1947.
3. Solà M. Why Aromaticity Is a Suspicious Concept? Why? *Front. Chem.* **2017**, *5*, 22.
4. Krygowski T.M., Szatyłowicz H., Stasyuk O.A., Dominikowska J., Palusiak M. Aromaticity from the viewpoint of molecular geometry: application to planar systems. *Chem Rev.* **2014**, *114*, 6383–6422.
5. Feixas F., Matito E., Poater J., Solà M. Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6434–6451.
6. Gershoni-Poranne R., Stanger A. Magnetic criteria of aromaticity. *Chem Soc Rev.* **2015**, *44*, 6597–6615.
7. *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry*. Chauvin R., Lepetit C., Silvi B., Alikhani E., Eds. Springer, Switzerland: 2016.
8. Luzanov A.V. Quantum fidelity for analyzing atoms and fragments in molecule: Application to similarity, chirality, and aromaticity. *Int. J. Quant Chem.* **2011**, *111*, 2196–2220.
9. Ramos-Berdullas N., Radenković S., Bultinck P., Mandado M. Aromaticity of closed-shell charged polybenzenoid hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A.* **2013** *117*, 4679–4687.
10. Pham H. T., Nguyen M. T. Aromaticity of some metal clusters: A different view from magnetic ring current. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 1378–1391.
11. Zdetsis A.D., Economou E.N. A Pedestrian approach to the aromaticity of graphene and nanographene: Significance of Huckel's $(4n+2)\pi$ electron rule. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16991–17003.
12. Setiawan D., Kraka E., Cremer D. Quantitative assessment of aromaticity and antiaromaticity utilizing vibrational spectroscopy. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9669–9686.
13. Matito E. An electronic aromaticity index for large rings. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 11839–11846.
14. Luzanov A.V. Graphene quantum dots in various many-electron π -models, In *Nanophysics, Nanophotonics, and Applications*. Springer Proceedings in Physics, vol. 210. Fesenko O., Yatsenko L., Eds. Springer: 2018, pp 161–174.
15. Schleyer P.R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., Hommes N.J.R.E. Nucleus-independent chemical shifts: A simple and efficient aromaticity probe. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
16. Cioslowski J., Matito E., Solà M. Properties of aromaticity indices based on the one-electron density matrix *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6521–6525.
17. Luzanov A.V. Effectively unpaired electrons in bipartite lattices within the generalized tight-binding approximation: Application to graphene nanoflakes *Funct. Mater.* **2014**, *21*, 437–447; Luzanov A.V. Effectively unpaired electrons for singlet states: From diatomics to graphene nanoclusters. In *Practical Aspects of Comput. Chemistry IV*. Leszczynski J., M.K. Shukla, Eds. Springer: 2016, pp. 151–206.
18. Luzanov A.V., Plasser F., Das A., Lischka H. Evaluation of the quasi correlated tight-binding (QCTB) model for describing polyradical character in polycyclic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 064106, 1–12.
19. Pozharski A.F. Heteroaromaticity. *Chem. Heterocycl. Comp.* **1985**, *21*, 717–749.
20. Bird C.W. A new aromaticity index and its application to five-membered ring heterocycles. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1409–1414.
21. Bultinck P., Ponc R., Van Damme S. Multicenter bond indices as a new measure of aromaticity in polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Phys Org Chem* **2005**, *18*, 706–718.
22. Bultinck P. Critical analysis of the local aromaticity concept in polyaromatic hydrocarbons. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 347–365.
23. Monev V., Fratev F., Polansky O.E., Mehlhorn A. Use of the distance/similarity measure for estimating local aromaticity in benzeneoid hydrocarbons. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1187–1191.
24. Wiberg K.B. Application of the Pople-Santry-Segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.

25. Bultinck P., Ponec R., Gallegos A., Fias S., Van Damme S., Carbó-Dorca R. Generalized Polansky Index as an aromaticity. *Croat. Chem. Acta* **2006**, *79*, 363–371.
26. Umanskii V.É., Luzanov A.V., Krivoshei I.V. Calculation of the polarizabilities of the donors and acceptors in charge-transfer complexes. *J. Struct. Chem.* **1974**, *15*, 912–917;
Luzanov A.V., Vysotskii Y.B. Dimagnetic susceptibility of conjugated molecules and their ions, and the principle of quinonoid character. *J. Struct. Chem.* **1976**, *17*, 945–947.
27. Davison S.G., Amos A.T. Spin polarized orbitals for localized states in crystals. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2223–2233.
28. Langer W.D., Mattis D.C. Ground State Energy of Hubbard Model. *Phys Lett. A* **1971**, *36*, 139–140.
29. Head-Gordon M. Characterizing unpaired electrons from the one-particle density matrix. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 508–511.
30. Estrada E. The electron density function of the Hückel (tight-binding) model. *Proc. R. Soc. A* **2018**, *474*, 20170721-1-18.
31. Estrada E., Benzi M. Atomic displacements due to spin–spin repulsion in conjugated alternant hydrocarbons. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *568–569*, 184–189.
32. Cash G.G., Dias J.R. Determining the number of resonance structures in concealed non-Kekulé benzenoid hydrocarbons. *J. Math. Chem.* **2001**, *30*, 129–133.
33. Ramos-Berdullas N., Radenković S., Bultinck P., Mandado M. Aromaticity of closed-shell charged polybenzenoid hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4679–4687.
34. G Trinquier G., Malrieu J.-P. Spreading out spin density in polyphenalenyl radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 27623–27642.
35. *From polyphenylenes to nanographenes and graphene nanoribbons*. Mullen K., Feng X., Eds. Springer Switzerland: 2017.
36. Li. Y, Huang K.-W., Sun Z., Webster R.D., Zeng Z, Zeng W., Chi C., Furukawa K., Wu J. A kinetically blocked 1,14:11,12-dibenzopentacene: a persistent triplet diradical of a non-Kekulé polycyclic benzenoid hydrocarbon. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1908–1914.
37. Pavliček N., Mistry A., Majzik Z., Moll N., Meyer G., Fox D.J., Gross L. Synthesis and characterization of triangulene. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 308–311.
38. Luzanov A.V. Measures of unpaired electrons for large conjugated systems. *J. Struct. Chem.* **2014**, *55*, 799–808.
39. Bullard Z., Girão E.C., Owens J.R., Shelton W.A., Meunier V. Improved All-Carbon Spintronic Device Design. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7634–7640.
40. Sakamoto K., Nishina N., Enoki T., Aihara J.-i. Aromatic Character of Nanographene Model Compounds. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3014–3025.
41. Stanger A. Nucleus-independent chemical shifts (NICS): Distance dependence and revised criteria for aromaticity and antiaromaticity. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883–893.
42. Radenković S., Tošović J., Nikolić J.D. Local aromaticity in naphtho-annelated fluoranthenes: Can the five-membered rings be more aromatic than the six-membered rings? *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4972–4982.
43. Randić M, Balaban A.T. Local aromaticity and aromatic sextet theory beyond Clar. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *118*, e25657.
44. Merino G., Sola M. Celebrating the 150th anniversary of the Kekulé benzene structure. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2016**, *18*, 11587–11588.
45. Hoffmann R. The Many guises of aromaticity. *Am.Sci.* **2015**, *103*, 18–22.
46. Giambiagi M., de Giambiagi M.S, dos Santos Silva C.D., de Figueiredo A.P. Multicenter bond indices as a measure of aromaticity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3381–3392.
47. Clark T., Wilhelm D., Schleyer P.R. Y vs. cyclic delocalization in small ring dications and dianions: The dominance of charge repulsion over Huckel aromaticity. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3547–3550.
48. Luzanov A.V., Prezhdo O.V. Irreducible charge density matrices for analysis of many-electron wave functions. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *102*, 582–601.
49. Ivanov V.V., Kisil I.P., Luzanov A.V. Complete account of the π -electron correlation in calculating ring currents in conjugated aromatic and antiaromatic systems. *J. Struct. Chem.* **1996**, *37*, 537–543.

50. Tyutyulkov N. A generalized formula for the energies of alternant molecular orbitals. I. Homonuclear molecules. *Int. J. Quantum. Chem.* **1975**, *9*, 683-689.
51. Takatsuka K., Fueno, T., Yamaguchi K. Distribution of odd electrons in ground-state molecules. *Theor. Chim. Acta* **1978**, *48*, 175– 83.
52. Longuet-Higgins H.C. Some studies in molecular orbital theory I. Resonance structures and molecular orbitals in unsaturated hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*: 265–274.
53. Ovchinnikov A.A. Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds. *Theor. Chim. Acta* **1978**, *47*, 297–304.
54. Lieb E.H. Two theorems on the Hubbard model. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1201–1204.
55. Ham N.S., Ruedenberg K. Mobile bond orders in conjugated systems. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1215–1229.
56. Ham N.S. Mobile Bond Orders in the resonance and molecular orbital theories. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1229–1231.
57. Randić M. Aromaticity Revisited. *Adv. Quantum Chem.* **2018**, *77*, 167–199.
58. Randić M. Benzenoid rings resonance energies and local aromaticity of benzenoid hydrocarbons. *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 753–762.
59. Emri J., Lente G. Use of an electron equivalent relationship between bond length and bond order to study chemical bonding. Part II. A study of bond orders, bond lengths and aromaticity in polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2004**, *671*, 211–219.
60. Vukicevic D., Durdevic J., Gutman I. Limitations of Pauling bond order concept. *Polycyclic Aromatic Compounds.* **2012**, *32*, 36–47.
61. Randić M. Aromaticity of Polycyclic Conjugated Hydrocarbons. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449-3605.
62. Portella G., Poater J., Sola M. Assessment of Clar's aromatic π -sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 785–791.
63. Zdetsis A.D. Classics illustrated: Clar's sextet and Hückel's $(4n + 2)$ π -electron rules. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 17526–17536.

Поступила до редакції 14 вересня 2018 р.

А.В. Лузанов. Циклическая ароматичность в методе Хюккеля и в квазикорреляционном хюккелеобразном подходе.

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, проспект Науки, 60, Харьков, 61000, Украина

В статье рассматривается количественное мероопределение ароматичности π -электронных структур простыми схемами МО. Делается акцент на мерах локальной ароматичности, которую приписывают отдельным бензольным кольцам структуры. Модифицируется индекс циклической ароматичности по методу Cioslowski и сотр. (2007), где теперь учитываются остаточные заряды и эффекты электронного распаривания. Прежнее наше квазикорреляционное приближение сильной связи (QCTB) служит здесь в качестве подходящей модели, которая весьма простым образом включает эффекты π -электронных корреляций. Последние могут критично влиять на поведение больших и даже малых сопряженных молекул с нетривиальной топологией. Представлены применения моделей Хюккеля и QCTB для локальной ароматичности в разнообразных структурных классах полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), наночастиц графена и т.п. Аналитически исследована мера ароматичности в сопряженных моноциклах C_nH_n (нейтральных и заряженных). Кроме того, в тех же схемах изучено несколько ПАУ-структур (олигоцены, пирен, перилен и пр.) в их заряженных состояниях и проведено сравнение со структурами хиноидного типа, как в *l*-дифенохинодиметане. Показано, что в отличие от обычных ПАУ, хинодиметаны увеличивают ароматичность в дикатионной (дианионной) форме. Изучая нанографены, мы фиксируем понижение их локальной ароматичности по мере перехода к центру структуры, что вовсе не отвечает результатам NICS-метода (независимый от ядра химический сдвиг), впрочем, метода довольно спорного. В работе делается особый акцент на оценке локальной ароматичности в сильно коррелированных π -электронных системах. Типичные некекулевские углеводороды (например, триангуленовый радикал и полирадикалы) также изучены с помощью QCTB, где с легкостью обходятся характерные трудности, обусловленные наличием большого числа несвязывающих МО.

Ключевые слова: меры ароматичности, полициклические ароматические углеводороды, нанографены, хюккелевские МО, системы с открытой оболочкой, полирадикалы, квазикорреляционное приближение сильной связи.

А.В. Лузанов. Циклічна ароматичність за методом Хюккеля та квазікореляційним хюккелеподібним наближенням.

* НТК «Інститут монокристалів» НАН України, проспект Науки, 60, Харків, 61000, Україна

У статті розглядається кількісне міровизначення ароматичності π -електронних структур невибагливими методами МО. Акцентується на мірах локальної ароматичності, що пов'язуються з окремими бензольними кільцями. Модифіковано індекс циклічної ароматичності Cioslowski та співроб. (2007), в якому наразі враховано наявні остаточної заряди та ефекти електронного розпарювання. Попереднє наше квазікореляційне наближення сильного зв'язку (QCTB) слугую тут за придатну модель, котра у вельми простий спосіб враховує ефекти π -електронних кореляцій. Останні спроможні критично впливати на поведінку великих та навіть малих супряжених структур з нетривіальною топологією. Зроблено чисельні застосування моделей Хюккеля та QCTB до локальної ароматичності у різноманітних структурних класах (поліциклических ароматичних углеводнів (ПАУ), графенових наночастинок тощо). Аналітично досліджено ароматичну міру в супряжених моноциклах C_NH_N (нейтральних та заряджених). Крім цього, за тими же схемами розглянуто декілька ПАУ-структур (олігоцени, пірен, перилен тощо.) у заряджених станах; їх порівняно із структурами за хіноїдним типом, як у *l*-дифенохінодіметані. Продемонстровано, що на відміну від звичайних ПАУ, хінодіметани збільшують ароматичність у дикатіонній (діаніонній) формі. Досліджуючи нанографени, ми знаходимо зниження їх локальної ароматичності, коли просуваємось до центру структури, що зовсім не відповідає результатам за NICS-методом (незалежний від ядер хімічний зсув), який взагалі є доволі спірним. В роботі робиться особливий акцент на оцінювання локальної ароматичності в сильно корельованих π -електронних системах. Типові некекулівські вуглеводні (наприклад, триангуленовий радикал та полірадикали) також вивчено за допомогою QCTB, який з легкістю оминає характерні ускладнення, котрі пов'язано із значною кількістю незв'язуючих МО.

Ключові слова: міри ароматичності, поліциклическі ароматичні вуглеводні, нанографени, хюккелівські МО, системи з відкритою оболонкою, полірадикали, квазікореляційне наближення сильного зв'язку.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 31 (54), 2018

УДК 544.35.038.1 + 544.353.2

DENSITY AND SOLVATION EFFECTS OF IMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUIDS IN PROPYLENE CARBONATE**A.V. Riabchunova ^{*,a}, V.M. Karabtsova ^{*,b}, O.N. Kalugin ^{*,c}**

** V.N.Karazin Kharkiv National University, School of chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Svobody sq.,4, Kharkiv, 61022, Ukraine*

a. e-mail: ryabchunova.anastasia@gmail.com, ORCHID: 0000-0001-9373-799X

b. e-mail: karabtsovav@gmail.com, ORCHID: 0000-0001-9292-6190

c. e-mail: onkalugin@gmail.com, ORCHID: 0000-0003-3273-9259

The results of densimetry investigation of the solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄), hexafluorophosphate (BMIMPF₆) and bromide (BMIMBr) in propylene carbonate (PC) at 298.15, 318.15, 338.15 and 358.15 K are presented and discussed in terms of apparent partial molar volumes and solvation contribution. Density measurements were carried out using the vibrational tube densitometer Mettler Toledo DM 50 with accuracy $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ g/cm³.

The limiting partial molar volumes of investigated ionic liquids in PC were obtained from density experiment using Masson equation and divided into ionic contributions. Limiting partial molar volumes of BMIMBF₄, BMIMPF₆ and BMIMBr in PC slightly increase with the increase of temperature. The limiting partial molar volumes of BMIM⁺ cation obtained from three ionic liquids with different anions was found to have the same value, 115 cm³/mol at 298.15 K.

The intrinsic volume of BMIM⁺ cation estimated from quantum chemical calculations at the M062X/6-311++G(d,p) theory level exceeds one obtained from density experiment indicating that solvation of cation has a negative contribution to the volume of ion in propylene carbonate.

In order to investigate the microscopic structure of the BMIM⁺ solvation shell in PC, molecular dynamics simulation of the infinitely dilute solution was carried out in the *NVT* ensemble at 298.15 K. The results of the simulation reveal that 5-6 PC molecules forming the first solvation shell penetrate into the inner space of the cation, which agrees with the results of a density experiment treatment. From the analysis of the cation-solvent site-site radial distribution functions and the running coordination numbers it was established that the most probable coordination center of PC molecule is carbonyl oxygen.

Keywords: densimetry, density, apparent partial molar volume, solvation, 1-butyl-3-methylimidazolium, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, bromide, propylene carbonate, molecular dynamics simulation.

Introduction

The room temperature ionic liquids (RTILs) due to their ionic structure and liquid state at room temperature have a plenty of specific features such as negligible vapor pressure, non-flammability, broad range of liquid state, high thermal stability, high solvating capacity and wide electrochemical window [1]. As a result, RTILs have a variety of different application areas [2] such as bio-catalysis and organic reactions [3], lubricants [4], separation and extraction [5], energy storage and chemical power sources [6]. Mixtures of RTILs (especially imidazolium based RTILs) with aprotic solvents like propylene carbonate are widely used in lithium-ion batteries [7], super capacitors [8] and solar cells [9] due to lower viscosity and higher ion mobility.

Taking into account growing interest for electrochemical application deeper understanding of physicochemical properties of the RTILs mixture with molecular solvents is needed since this information is vital for optimization and development of new electrochemical devices. The most important properties for electrochemical application of RTILs mixtures are mainly defined by microscopic structure and ion-ion and ion-solvent interactions. To date, there have been made several attempts to study such interactions using theoretical and experimental approaches, including scanning electron microscopy (SEM) [10], quantum chemical calculation [11], thermodynamic and transport properties [12-15], NMR spectroscopy [16], IR spectroscopy, Raman spectroscopy [17-18]. But the role of cation solvation by solvent molecules is still remains unclear. It seems appropriate to use a combination of experimental and computing methods for examination of solvation structure in such complicated systems like mixtures of RTILs with aprotic solvents.

Densimetry is one of the simplest, fast and informative experimental methods which can give the information about solvation effects by means of apparent partial molar volumes of electrolytes and ions. In spite of the fact that literature data on density of some RTILs in PC [19-22] is available, information about the apparent partial molar volumes of RTILs in such systems is scarce.

Based on this, in current work density of binary mixtures of three RTILs 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄), hexafluorophosphate (BMIMPF₆) and bromide (BMIMBr) with propylene carbonate (PC) was measured with high accuracy in the temperature range 298.15 – 358.15 K. The apparent partial molar volumes (V_ϕ) of the mixtures were calculated and fitted by the Masson equation [23] to discuss the concentration dependence of V_ϕ and to find limiting partial molar volumes \bar{V}_2^0 in order to evaluate the solvation effects. Additionally, the microscopic structure of the first solvation shell of 1-butyl-3-methylimidazolium in propylene carbonate at infinite dilution was studied by means of molecular dynamics simulation.

Experimental section

Materials. Ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and bromide were purchased from Merck and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate was purchased from Solvionic (mass fraction purity 99.0 – 99.5%). RTILs were preliminary dried under reduced pressure in ultrasonic bath at 50 – 60 °C for 4-5 hours. 1-Butyl-3-methylimidazolium bromide was dried under reduced pressure in water bath at 85 °C for 4-5 hours using rotary evaporator and then recrystallized using liquid nitrogen. Propylene carbonate (Merck 99%) was distilled under reduced pressure and stored over 4 Å molecular sieves, and redistilled under reduced pressure prior to use. The water content in propylene carbonate was less than 80 ppm as was controlled by Karl Fischer titration.

Measurements. A set of 10 solutions for each RTIL+PC systems in the range of concentrations from $5 \cdot 10^{-3}$ to $1 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³ were used for the density measurements. Solutions were prepared from concentrated one gravimetrically by dilution taking into account the correction on Archimedean force. All the solutions were handled in a dried glovebox over P₂O₅ and tested for a water content that was about 100 ppm for each solution.

Density measurements were carried out using the vibrational tube densitometer Mettler Toledo DM 50 at 298.15, 318.15, 338.15 and 358.15 K with accuracy 0.02 K (Peltier temperature control) and viscosity correction. Each value of solution density is an average from at list five measurements with repeatability $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ while the instrument accuracy is reported to be $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ g/cm³. The calibration of densitometer was made using ultra-pure water and air at atmospheric pressure and 293.15 K.

Results and discussion

Density and partial molar volumes

The experimental density data for studied systems are presented in Table 1. Literature data on the density of propylene carbonate at 298.15 K is in the range of 1.1890 – 1.2001 g/cm³ [24-35].

The apparent partial molar volumes (V_ϕ) of RTILs in PC were calculated from experimental densities of solvent (d_0) and solutions (d), respectively:

$$V_\phi = \left(1 - \frac{d}{d_0}\right) \frac{1000}{c} + \frac{M_2}{d_0}, \quad (1)$$

where M_2 is a molar mass of RTIL.

Obtained data (Fig. 1) were fitted by Masson equation (eq. 2) where apparent partial molar volume of electrolyte has a linear dependence versus square root from molar concentration [23].

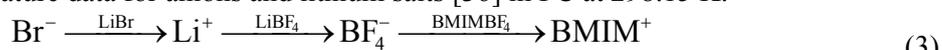
$$V_\phi = \bar{V}_2^0 + S_V \cdot c^{1/2} \quad (2)$$

The values of limiting partial molar volumes \bar{V}_2^0 were obtained by extrapolation of the concentration dependence to the infinite dilution. As can be observed from Fig. 2 limiting partial molar volumes of studied RTILs in PC slightly increase with the increase of temperature.

Table 1. Density change of BMIMBF₄, BMIMPF₆, BMIMBr solutions in PC compared to the pure solvent (Δd , g/cm³) as a function of molar concentrations (c , mol/dm³) at studied temperatures

c	Δd	c	Δd	c	Δd
BMIMBF ₄		BMIMPF ₆		BMIMBr	
$T = 298.15 \text{ K}, d_0 = 1.19932$					
0.00663	0.00012	0.00641	0.00033	0.00497	0.00038
0.01120	0.00029	0.01050	0.00050	0.00962	0.00045
0.01850	0.00042	0.01690	0.00081	0.01520	0.00063
0.02850	0.00051	0.02510	0.00117	0.02230	0.00079
0.03700	0.00045	0.03400	0.00142	0.03180	0.00109
0.04420	0.00061	0.04430	0.00262	0.04290	0.00125
0.05600	0.00070	0.05660	0.00265	0.05480	0.00165
0.07930	0.00059	0.07370	0.00244	0.06760	0.00176
0.08400	0.00081	0.08560	0.00333	0.08310	0.00219
0.12200	0.00074	0.12420	0.00281	0.11980	0.00299
$T = 318.15 \text{ K}, d_0 = 1.17814$					
0.00651	0.00030	0.00630	0.00033	0.00489	0.00032
0.01100	0.00050	0.01030	0.00048	0.00945	0.00046
0.01820	0.00051	0.01660	0.00085	0.01490	0.00067
0.02800	0.00065	0.02470	0.00116	0.02190	0.00094
0.03640	0.00073	0.03340	0.00145	0.03120	0.00115
0.04340	0.00075	0.04350	0.00283	0.04220	0.00148
0.05500	0.00088	0.05560	0.00270	0.05380	0.00174
0.07790	0.00079	0.07240	0.00248	0.06640	0.00206
0.08260	0.00110	0.08410	0.00340	0.08170	0.00249
0.11990	0.00109	0.12210	0.00314	0.11770	0.00328
$T = 338.15 \text{ K}, d_0 = 1.15702$					
0.00640	0.00029	0.00618	0.00033	0.00480	0.00032
0.01080	0.00041	0.01010	0.00046	0.00928	0.00047
0.01790	0.00048	0.01630	0.00078	0.01460	0.00065
0.02750	0.00062	0.02420	0.00107	0.02150	0.00090
0.03570	0.00071	0.03280	0.00149	0.03070	0.00113
0.04260	0.00069	0.04280	0.00283	0.04140	0.00147
0.05400	0.00090	0.05460	0.00274	0.05290	0.00182
0.07650	0.00087	0.07110	0.00251	0.06520	0.00209
0.08110	0.00107	0.08260	0.00346	0.08020	0.00258
0.11780	0.00122	0.11990	0.00319	0.11560	0.00344
$T = 358.15 \text{ K}, d_0 = 1.13587$					
0.00628	0.00020	0.00607	0.00030	0.00471	0.00030
0.01060	0.00031	0.00992	0.00047	0.00911	0.00045
0.01750	0.00041	0.01600	0.00076	0.01440	0.00066
0.02700	0.00056	0.02380	0.00114	0.02120	0.00088
0.03510	0.00067	0.03220	0.00152	0.03010	0.00116
0.04190	0.00075	0.04200	0.00288	0.04060	0.00152
0.05310	0.00093	0.05360	0.00281	0.05190	0.00188
0.07520	0.00092	0.06980	0.00256	0.06410	0.00217
0.07960	0.00125	0.08110	0.00356	0.07870	0.00269
0.11560	0.00136	0.11770	0.00326	0.11350	0.00364

In order to estimate the ionic contribution into limiting partial molar volumes we used schemes (3-5) and available literature data for anions and lithium salts [36] in PC at 298.15 K.





The values of BMIM^+ cation limiting partial molar volume \bar{V}_i^0 and initial literature data are listed in Table 2.

The results listed in Table 2 demonstrate that the values of BMIM^+ cation limiting partial molar volume obtained from three RTILs with different anions are close to each other that confirms reliability of our experimental data and the used dividing schemes.

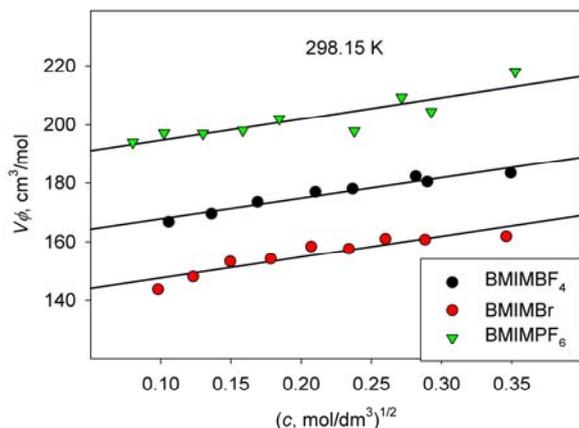


Figure 1. Concentration dependence of apparent partial molar volume of RTILs in PC at 298.15 K. The same tendency is observed at other temperatures.

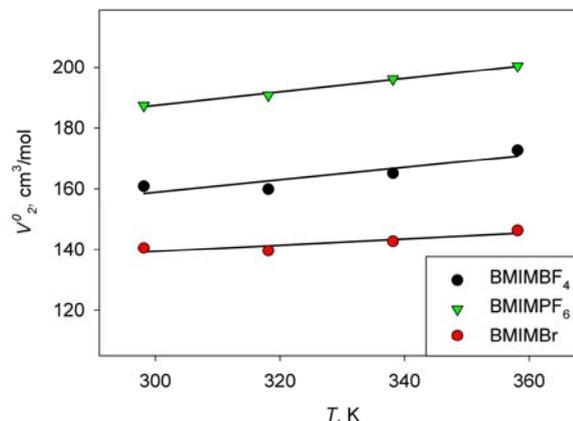


Figure 2. Temperature dependence of limiting partial molar volumes of RTILs in PC.

Table 2. Limiting partial molar volumes of electrolytes and ions at 298.15 K. The corresponding values for anions are taken from ref. [36].

\bar{V}_2^0 , cm ³ /mol	\bar{V}_-^0 , cm ³ /mol [36]	\bar{V}_+^0 , cm ³ /mol
BMIMBF ₄	BF ₄ ⁻	BMIM ⁺
161	47	114
BMIMPF ₆	PF ₆ ⁻	BMIM ⁺
188	73	115
BMIMBr	Br ⁻	BMIM ⁺
141	26	115

For more detailed interpretation of obtained data it was assumed that limiting partial molar volume of ion can be represented by the sum of intrinsic ionic volume \bar{V}_{intr}^0 and the additional value $\Delta\bar{V}_i^0$ that describes the solvation effects in the nearest space around the ion:

$$\bar{V}_i^0 = \bar{V}_{intr}^0 + \Delta\bar{V}_i^0 \quad (6)$$

To estimate the intrinsic molar volume of BMIM^+ cation first quantum chemical calculation at the M062X/6-311++G(d, p) theory level was carried out in order to optimize its geometry in vacuum using Gaussian 09 [37] program package. Then the cation volume that defined as one inside a contour of 0.001 electron/Bohr³ density was estimated by averaging ten corresponding values. The ion radius was calculated from an assumption of ion sphericity and was found to be 0.364 nm. Finally the average intrinsic molar volume of BMIM^+ \bar{V}_{intr}^0 was estimated as 122 cm³/mol. Comparison of the intrinsic (122 cm³/mol) and experimental limiting partial molar volumes (115 cm³/mol) allows one to make a conclusion about the “negative” contribution of solvation ($\Delta\bar{V}_i^0 = -7$ cm³/mol) to the value of \bar{V}_+^0 for BMIM^+ in PC implying penetration of inner space of cation by solvent molecules.

Molecular dynamics simulation

In order to investigate the microstructure of the BMIM⁺ (Fig. 3) solvation shell in PC, a molecular dynamics (MD) simulation of the system of an infinitely dilute solution was carried out.

The MD simulation was performed by using MDNAES simulation package [38]. The interparticle interactions were represented by a sum of Coulomb and Lennard-Jones (LJ) (12, 6) potentials.

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7)$$

The cross-terms of LJ (12, 6) were calculated *via* Lorentz-Berthelot combining rules:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}, \quad \sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad (8, 9)$$

Electrostatic interactions were treated by using the reaction field method:

$$U_{ij}^{RF} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{ij}} - b_0 \frac{r_{ij}}{2R_{cut}^3} + \frac{1}{R_{cut}} \left(\frac{b_0}{2} - 1 \right) \right), \quad b_0 = \frac{2(\epsilon_{RF} - 1)}{2\epsilon_{RF} + 1}, \quad (10, 11)$$

where R_{cut} and ϵ_{RF} are cut off radius and dielectric constant above the R_{cut} radius, respectively. The technique of the shifted force was applied to LJ (12, 6) interactions.

A simulation of a system that consists of 215 PC molecules and 1 BMIM⁺ in cubic cell with periodic boundary conditions in all directions was treated in the NVT ensemble at 298.15 K by using the Berendsen thermostat. The time step was set equal to 0.5 fs. The investigated system was undergone the equilibration for 500 ps followed by calculation of the structural parameters for another 500 ps. The dielectric constant and density of system were set 64.92 kg/m³ [39] and 1198.0 kg/m³ [40] respectively (equal to the parameters of the pure solvent).

In the current work for propylene carbonate the parameters of the force field model were taken from [41]. The PC model had seven centers with united atoms: CH, CH₂ and CH₃, which were replaced by single interaction centers (Fig. 4).

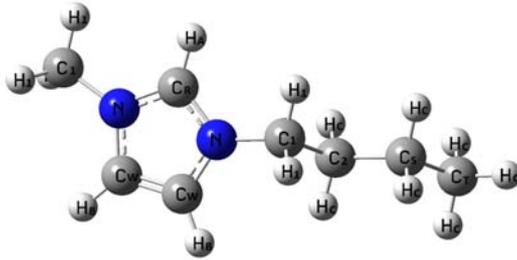


Figure 3. Structure of 1-butyl-3-methylimidazolium cation with atom designation used in the MD simulation.

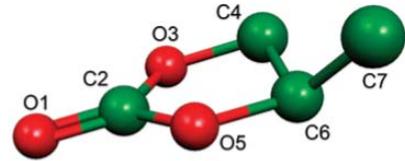


Figure 4. Structure of united atom model of the PC molecule.

Table 4. The partial charges on the BMIM⁺ atoms (q , |e|) according to the Mondal and Balasubramanian model [42] (original) and used in the present work

Site	Original	Present work
N	0.140	0.184
C _R	-0.010	-0.013
C _W	-0.110	-0.144
H _A	0.180	0.236
H _B	0.170	0.223
C ₁	-0.250	-0.328
H ₁	0.120	0.1574
C ₂	-0.076	-0.076
H _C	0.098	0.098
C _S	-0.196	-0.196
C _T	-0.294	-0.294
Total cation charge	+0.79	+1.0

Non-rigid and all-atom BMIM^+ force field of Mondal and Balasubramanian [42] with the modification of partial charges proposed recently [43] was used for the present MD simulation. Particularly, the partial charges on the BMIM^+ atoms were modified to restore the total charge of cation equal +1 in the infinitely dilute solution as compare with one equal to +0.79 in the original model of Mondal and Balasubramanian (Table 4).

The microscopic structure of the BMIM^+ cation solvation shell in PC was analyzed in terms of the radial distribution function (RDF) and the running coordination numbers (RCN). From the analysis of cation-solvent site-site RDFs and RCNs one can conclude that the most probable coordination center of PC molecule is carbonyl oxygen. It interacts mostly with atoms of imidazole ring of the BMIM^+ cation.

As can be seen from the Fig. 5 carbonyl oxygen atom of PC (O1) are mostly coordinated by the H_A atom bearing the highest positive charge within imidazole ring of the BMIM^+ cation (Table 4). O1 are less coordinated by the H_B atoms and even less by carbon atoms of imidazole ring C_R and C_W .

Based on interatomic RDF the limits of the first solvation shell were evaluated. This gave the opportunity for estimation of RCN (Fig. 6). The first maxima on the RDF corresponds to the most probable distances between two neighboring atoms ($r_{max,l}$) and the first minima corresponds to the first solvation shell radii ($r_{min,l}$) (Table 5). Coordination numbers (Table 5) were obtained from RCN function by using first solvation shell radii acquired from RDF for the same interatomic interactions. Inspection of Table 5 show that about 3 PC molecules are placed around the H_A and C_R atoms, about 2 are placed around the H_B and C_W atoms of imidazole ring. In total O1-H_A and O1-H_B interatomic interactions show that there are 5 or 6 molecules of PC in the first solvation shell of BMIM^+ cation. Based on these data one of the possible instantaneous configurations of the first solvation shell presented in Fig. 7.

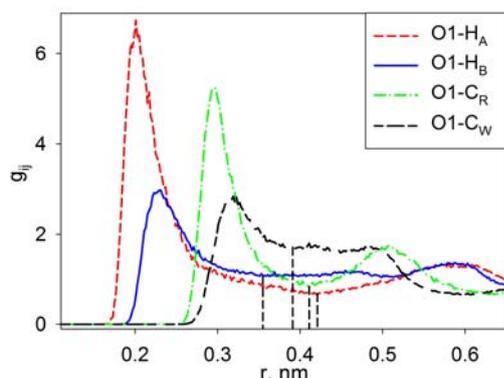


Figure 5. RDF of interatomic interactions between carbonyl oxygen atom of PC and atoms of imidazole ring of BMIM^+ cation.

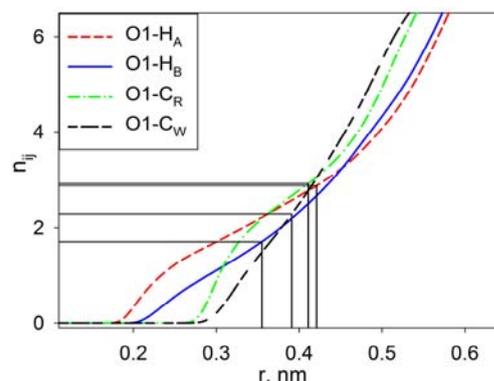


Figure 6. RCN for interatomic interactions between carbonyl oxygen atom of PC and atoms of imidazole ring of BMIM^+ cation.

Table 5. The structural parameters of cation-solvent site-site interactions within the first solvation shell of BMIM^+ in PC

Pair of atoms	$r_{max,l}$, nm	$r_{min,l}$, nm	Coordination number
O- H_A	0.201	0.420	2.84
O- C_R	0.295	0.410	2.92
O- H_B	0.229	0.355	1.70
O- C_W	0.319	0.390	2.25

It should be noted that the most probable distance of the carbonyl oxygen atom to the center of the imidazole ring was 0.329 nm that is less than intrinsic radius of the BMIM^+ cation (0.364 nm) obtained from quantum-chemical calculations. This fact indicates the penetration of PC into the internal space of the cation. Such organization of solvation shell leads to the negative contribution into the

solvated volume which is in accordance with the mentioned above results of the densimetry experiment.

Conclusions

Density of BMIMBF₄, BMIMPF₆, BMIMBr in PC was investigated with high accuracy at 298.15, 318.15, 338.15 and 358.15 K. From the obtained experimental data using Masson equation the limiting partial molar volumes of RTILs in PC were obtained and divided into ionic contributions. The limiting partial molar volumes of BMIM⁺ cation obtained from three RTILs with different anions was found to have the same values 115 cm³/mol.

A quantum-chemical calculation (QQC) was carried out in order to optimize the geometry and obtain the intrinsic radius of the BMIM⁺ cation. The radius obtained from QQC was 0.364 nm and the intrinsic volume of cation was 122 cm³/mol. Comparison of the cation volume from density experiment and QQC indicates that solvation of cation has a negative contribution to the volume of ion in PC.

The microstructure of the first solvation shell of BMIM⁺ cation in PC was investigated by molecular dynamics simulation of infinitely diluted solution of 1 BMIM⁺ in 215 PC in the *NVT* ensemble at 298.15 K. It was shown that the most probable coordination center of PC molecule with respect to the BMIM⁺ cation is carbonyl oxygen. It interacts mostly with hydrogen atoms of imidazole ring of the BMIM⁺ cation. This results in formation of the first solvation shell consisting in 5-6 PC molecules which tend to penetrate the inner space of the cation.

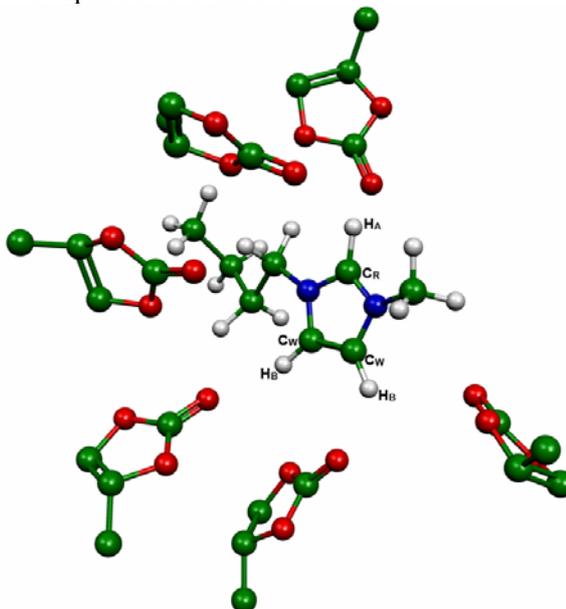


Figure 7. Instantaneous configuration of the first solvation shell of BMIM⁺ cation in PC.

Acknowledgements

Authors acknowledge the Grant No. 0118U002025 of Ministry of Education and Science of Ukraine for the financial support.

References

1. Ue M., Takeda M., Toriumi A., Kominato A., Hagiwara R., Ito Y. Application of low-viscosity ionic liquid to the electrolyte of double-layer capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (4), A499-A502.
2. Plechkova N. V., Seddon K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (1), 123-150.
3. Husson E., Hadad C., Huet G., Laclef S., Lesur D., Lambertyn V., Jamali A., Gottis S., Sarazin C., Nguyen Van Nhien A. The effect of room temperature ionic liquids on the

- selective biocatalytic hydrolysis of chitin via sequential or simultaneous strategies. *Green Chem.* **2017**, *19* (17), 4122-4131.
- Gong X., West B., Taylor A., Li L. Study on nanometer-thick room-temperature ionic liquids (RTILs) for application as the media lubricant in heat-assisted magnetic recording (HAMR). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (22), 6391-6397.
 - Shi C., Jia Y., Zhang C., Liu H., Jing Y. Extraction of lithium from salt lake brine using room temperature ionic liquid in tributyl phosphate. *Fusion Eng. Des.* **2015**, *90*, 1-6.
 - R. MacFarlane D., Tachikawa N., Forsyth M., Pringle J., Howlett P., Elliott G., Davis J., Watanabe M., Simon P., Angell C. *Energy applications of ionic liquids*. 2014; Vol. 7, p 232.
 - Chagnes A., Diaw M., Carré B., Willmann P., Lemordant D. Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries. *J. Power. Sources.* **2005**, *145* (1), 82-88.
 - Ruiz V., Huynh T., Sivakkumar S. R., Pandolfo A. G. Ionic liquid-solvent mixtures as supercapacitor electrolytes for extreme temperature operation. *RSC Adv.* **2012**, *2* (13), 5591-5598.
 - Wang P., Zakeeruddin S. M., Moser J.-E., Grätzel M. A new ionic liquid electrolyte enhances the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (48), 13280-13285.
 - Hardwick L. J., Buqa H., Holzapfel M., Scheifele W., Krumeich F., Novák P. Behaviour of highly crystalline graphitic materials in lithium-ion cells with propylene carbonate containing electrolytes: An in situ Raman and SEM study. *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (15), 4884-4891.
 - Allen J. L., Borodin O., Seo D. M., Henderson W. A. Combined quantum chemical/Raman spectroscopic analyses of Li⁺ cation solvation: Cyclic carbonate solvents—ethylene carbonate and propylene carbonate. *J. Power Sources* **2014**, *267*, 821-830.
 - Krakowiak J. Apparent molar volumes and compressibilities of tetrabutyl-ammonium bromide in organic solvents. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43* (6), 882-894.
 - Marcus Y. The standard partial molar volumes of ions in solution. Part 3. Volumes in solvent mixtures where preferential solvation takes place. *J. Solution Chem.* **2005**, *34* (3), 317-331.
 - Roy M. N., Chanda R., Chakraborti P., Das A. Conductivity is a contrivance to explore ion-pair and triple-ion structure of ethanoates in tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide and their binaries. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *322-323*, 159-166.
 - Zhao Y., Wang J., Lu H., Lin R. Standard partial molar volumes of some electrolytes in ethylene carbonate based mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36* (1), 1-6.
 - Giesecke M., Meriguet G., Hallberg F., Fang Y., Stilbs P., Furo I. Ion association in aqueous and non-aqueous solutions probed by diffusion and electrophoretic NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (5), 3402-3408.
 - Molinou I. E., Tsierekzos N. G. Study of the interactions of sodium thiocyanate, potassium thiocyanate and ammonium thiocyanate in water+N,N-dimethylformamide mixtures by Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta A* **2008**, *71* (3), 954-958.
 - Moon H., Mandai T., Tatara R., Ueno K., Yamazaki A., Yoshida K., Seki S., Dokko K., Watanabe M. Solvent activity in electrolyte solutions controls electrochemical reactions in Li-ion and Li-sulfur batteries. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (8), 3957-3970.
 - Pires J., Timperman L., Jacquemin J., Balducci A., Anouti M. *Density, conductivity, viscosity, and excess properties of (pyrrolidinium nitrate-based protic ionic liquid + propylene carbonate) binary mixture*. 2013; Vol. 59, p 10-19.
 - Vraneš M., Zec N., Tot A., Papović S., Dožić S., Gadžurić S. Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide+propylene carbonate binary mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, *68*, 98-108.
 - Zarrougui R., Dhahbi M., Lemordant D. Effect of temperature and composition on the transport and thermodynamic properties of binary mixtures of ionic liquid N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and propylene carbonate. *J. Solution. Chem.* **2010**, *39* (7), 921-942.
 - Zhang Q., Li Q., Liu D., Zhang X., Lang X. Density, dynamic viscosity, electrical conductivity, electrochemical potential window, and excess properties of ionic liquid N-butyl-

- pyridinium dicyanamide and binary system with propylene carbonate. *J. Mol. Liq.* **2018**, *249*, 1097-1106.
23. Masson D. O. XXVIII. Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization. *The London, Edinburgh, and Dublin Philos. Mag. and J. Sci.* **1929**, *8* (49), 218-235.
 24. Viana C. A. N., Dilo M., Segurado M. A. P. Temperature effects on conductivities and association constants of Lithium and tetra-ethylammonium salts in six aprotic solvents of medium to high permittivities from - 30 °C to + 10 °C. *Port. Electrochim. Acta* **2004**, *22*, 179-192.
 25. Moumouzias G., Ritzoulis G. Relative permittivities and refractive indices of propylene carbonate + toluene mixtures from 283.15 K to 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42* (4), 710-713.
 26. Muhuri P. K., Hazra D. K. Electrical conductances for some tetraalkylammonium bromides, lithium tetrafluoroborate and tetrabutylammonium tetrabutylborate in propylene carbonate at 25 °C. *J. Chem. Soc. Faraday T.* **1991**, *87* (21), 3511-3513.
 27. Jansen M. L., Yeager H. L. Conductance study of 1-1 electrolytes in propylene carbonate. *J. Phys. Chem. B* **1973**, *77* (26), 3089-3092.
 28. Casteel J. F., Angel J. R., McNeeley H. B., Sears P. G. Conductance-viscosity studies on some moderately concentrated nonaqueous electrolyte solutions from minus 50 degree to 125 degree C - 2. Solutions of Pr₄NBr, Bu₄NBr, and Bu₄NI in propylene carbonate. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122* (3), 319-324.
 29. McDonagh P. M., Reardon J. F. Ionic association and mobility. III. Ionophores in propylene carbonate at 25°C. *J. Solution Chem.* **1996**, *25* (6), 607-614.
 30. Salomon M., Plichta E. Conductivities and ion association of 1:1 electrolytes in mixed aprotic solvents. *Electrochim. Acta* **1983**, *28* (11), 1681-1686.
 31. Brouillette D., Perron G., Desnoyers J. E. Apparent molar volume, heat capacity, and conductance of lithium bis(trifluoromethylsulfone)imide in glymes and other aprotic solvents. *J. Solution Chem.* **1998**, *27* (2), 151-182.
 32. Ue M. Conductivities and ion association of quaternary ammonium tetrafluoroborates in propylene carbonate. *Electrochim. Acta* **1994**, *39* (13), 2083-2087.
 33. Barthel J., Utz M., Groß K., Gores H. J. Temperature and composition dependence of viscosity I. Propylene carbonate-dimethoxyethane mixtures and thermodynamics of fluid flow. *J. Solution Chem.* **1995**, *24* (11), 1109-1123.
 34. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303-4418.
 35. D'Aprano A., Salomon M., Iammarino M. Conductance of alkali metal perchlorates in propylene carbonate at 25°C. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *403* (1), 245-249.
 36. Marcus Y., Hefter G. Standard partial molar volumes of electrolytes and ions in nonaqueous solvents. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (7), 3405-3452.
 37. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas, Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., Gaussian 09, Revision B.01. Wallingford CT, 2009.
 38. Kalugin O. N., Volobuev M. N., Kolesnik Y. V. MDNAES: the program set for computer modelling of ion-molecular systems by using molecular dynamics method. *Kharkov University Bulletin* **1999**, *454*, 58-79.
 39. Payne R., Theodorou I. E. Dielectric properties and relaxation in ethylene carbonate and propylene carbonate. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76* (20), 2892-2900.

40. Arbad B. R., Lande M. K., Wankhede N. N., Wankhede D. S. Viscosities, ultrasonic velocities at (288.15 and 298.15) K, and refractive indices at (298.15) K of binary mixtures of 2,4,6-trimethyl-1,3,5-trioxane with dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and propylene carbonate. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51* (1), 68-72.
41. Postupna O. O., Kolesnik Y. V., Kalugin O. N., Prezhdo O. V. Microscopic structure and dynamics of LiBF₄ solutions in cyclic and linear carbonates. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (49), 14563-14571.
42. Mondal A., Balasubramanian S. Quantitative prediction of physical properties of imidazolium based room temperature ionic liquids through determination of condensed phase site charges: a refined force field. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (12), 3409-3422.
43. Koverga V., Kalugin O., Alexandre Miannay F., Smortsova Y., Goloviznina K., Marekha B., Jedlovszky P., Abdenacer I. The local structure in BmimPF₆/acetonitrile mixture: The charge distribution effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 21890-21902.

Поступила до редакції 13 листопада 2018 р.

А.В. Рябчунова*, В.М. Карабцова*, О.Н. Калугин*. Плотность и сольватационные эффекты ионных жидкостей на основе имидазолия в пропиленкарбонате.

* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра неорганической химии, площадь Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Представлены результаты денсиметрического исследования растворов тетрафторобората (BMIMBF₄), гексафторофосфата (BMIMPF₆) и бромид (BMIMBr) 1-бутил-3-метилимидазолия в пропиленкарбонате (PC) при 298.15, 318.15, 338.15 и 358.15 К. Полученные данные рассмотрены с точки зрения кажущихся парциальных мольных объемов и вклада сольватации. Измерения плотности выполнены с использованием денсиметра Mettler Toledo DM 50 с точностью $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ г/см³.

Предельные парциальные мольные объемы исследованных ионных жидкостей в пропиленкарбонате были получены из экспериментальных данных по плотности с использованием уравнение Мэссона и разделены на ионные вклады. Предельные парциальные мольные объемы BMIMBF₄, BMIMPF₆ и BMIMBr в PC незначительно увеличиваются с ростом температуры. Предельный парциальный мольный объем катиона BMIM⁺, полученный из трех ионных жидкостей с разными анионами, имеет одинаковую величину 115 см³/моль при 298.15 К.

Собственный радиус катиона BMIM⁺, рассчитанный квантово-химически на уровне M062X/6-311++G(d,p), оказался больше чем полученный из эксперимента по плотности и указывает на то, что сольватация вносит отрицательный вклад в кажущийся парциальный мольный объем иона в пропиленкарбонате.

Для исследования микроскопической структуры сольватной оболочки BMIM⁺ в PC выполнено молекулярно-динамическое моделирование бесконечно разбавленного раствора в NVT ансамбле при 298.15 К. Результаты моделирования указывают на то, что первая сольватная оболочка катиона состоит из 5-6 молекул пропиленкарбоната, проникающих во внутреннее пространство катиона, что согласуется с результатами денсиметрического эксперимента. Из анализа функций радиального распределения и текущих координационных чисел катион-молекула растворителя установлено, что наиболее вероятным координационным центром молекулы PC является кислород карбонильной группы.

Ключевые слова: денсиметрия, плотность, кажущийся парциальный молярный объем, сольватация, 1-бутил-3-метилимидазолий, тетрафтороборат, гексафторофосфат, бромид, пропиленкарбонат, молекулярно-динамическое моделирование.

А.В. Рябчунова*, В.М. Карабцова*, О.Н. Калугин*. Густина і сольватаційні ефекти іонних рідин на основі імідазоля в пропілен карбонаті.

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

Представлені результати денсиметричного дослідження розчинів тетрафтороборату (BMIMBF₄), гексафторофосфату (BMIMPF₆) і бромиду (BMIMBr) 1-бутил-3-метилимідазоля в пропілен карбонаті (PC) при 298.15, 318.15, 338.15 та 358.15 К. Отримані дані розглянуті з точки зору уявних парціальних мольних об'ємів і вкладу сольвататії. Вимірювання густини виконані з використанням денсиметра Mettler Toledo DM 50 з точністю $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ г/см³.

Граничні парціальні молярні об'єми досліджених іонних рідин в PC були отримані з експериментальних даних по густині з використанням рівняння Мессона і розділені на іонні складові. Граничні парціальні молярні об'єми BMIMBF₄, BMIMPF₆ і BMIMBr в PC незначно збільшуються з ростом температури. Граничний парціальний молярний об'єм катиона BMIM⁺, отриманий з трьох іонних рідин з різними аніонами, має одна-

кову величину $115 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 298.15 К .

Власний радіус катіона VMIM^+ розрахований квантово-хімічно на рівні $\text{M062X/6-311++G(d,p)}$ виявився більше ніж отриманий з експерименту по густині і вказує на те, що сольватація вносить негативний вклад до уявного парціального молярного об'єму іона в пропілен карбонаті.

Для дослідження мікроскопічної структури сольватної оболонки VMIM^+ в РС виконано молекулярно-динамічне моделювання безмежно розведеного розчину в NVT ансамблі при 298.15 К . Результати моделювання вказують на те, що перша сольватна оболонка катіона складається з 5-6 молекул пропілен карбонату, що проникають у внутрішній простір катіона, що узгоджується з результатами денсиметричного експерименту. З аналізу функцій радіального розподілу та поточних координаційних чисел катіон-молекула розчинника встановлено що найбільш ймовірним координаційним центром молекули РС є Оксиген карбонільної групи.

Ключові слова: денсиметр, густина, парціальний молярний об'єм, сольватація, 1-бутил-3-метилімідазолій, тетрафтороборат, гексафторофосфат, бромід, пропілен карбонат, молекулярно-динамічне моделювання.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 31 (54), 2018

УДК 547.772.2+535.371

ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3,5-ТРИАРИЛ-2-ПИРАЗОЛИНА С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ПОЛОЖЕНИИ 1 КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**А.Ю. Чумак ^{*,a}, Н.В. Кордубайло ^{†,b}, М.А. Водолаженко ^{‡,c},
В.Н. Котляр ^{*,d}, А.О. Дорошенко ^{*,e}**

** Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

† ООО «НВП «Укроргсинтез», ул. Красноткацкая, 61, Киев, 02002, Украина

‡ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, проспект Науки, 60, Харьков, 61000, Украина

a. e-mail: fenol@i.ua, ORCID: 0000-0002-2415-8342.

b. e-mail: nikita141193@gmail.com, ORCID: 0000-0002-8567-9838.

c. e-mail: vodolazhenko.maria@yandex.ua, ORCID: 0000-0002-4581-8549.

d. e-mail: vnkotlyar@ukr.net, ORCID: 0000-0003-0632-7453

e. e-mail: andrey.o.doroshenko@karazin.ua, ORCID: 0000-0002-9643-9549

Синтезирован ряд производных 1,3,5-триарил-2-пиразолина с пиридиновым и 8'-гидроксихинолиновым фрагментами в положении 1, некоторые из которых содержат также гидрокси-группу в орто-положении 3 бензольного кольца, обеспечивающую возможность реакции фотопереноса протона ОН-группы на атом азота пиразолинового цикла. В молекулах исследованных производных атомы азота формируют хелатные полости, связывание с которыми ионов поливалентных металлов должно приводить к изменению спектральных характеристик. Изучены спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений в растворителях различной полярности и их взаимодействие с солями поливалентных металлов в ацетонитриле. Показано, что реакция фотопереноса протона сопровождается значительным тушением флуоресценции, наиболее существенным для производного с гидроксиминолиновым фрагментом в положении 1 пиразолинового цикла, при этом ее константы скорости находятся в пределах $2-4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ в апротонных растворителях различной полярности.

Оценены перспективы использования синтезированных производных как флуоресцентных хемосенсорных соединений для анализа поливалентных металлов. В большинстве исследованных случаев взаимодействие с ионами тяжелых металлов приводило к уменьшению интенсивности флуоресценции, однако для соединений с реакцией внутримолекулярного фотопереноса протона существенного тушения ионами тяжелых металлов не наблюдалось. Исключение составляли ионы ртути, при взаимодействии с которыми у соединений с реакцией фотопереноса протона на фоне общего тушения флуоресценции происходило перераспределение интенсивностей их двух полос испускания. Последнее обстоятельство свидетельствует о возможности применения методов радиометрической флуоресцентной детекции для анализа ионов Hg^{2+} .

Ключевые слова: 1,3,5-триарил-2-пиразолины, пиридин, 8-гидроксихинолин, флуоресцентный анализ, сольватохромия, комплексобразование, фотоперенос протона, ионы поливалентных металлов.

Введение

Разработка селективных органических реагентов на ионы поливалентных металлов, которые являются опасными загрязнителями окружающей среды, а также хемосенсорных материалов на их основе, является актуальной научной задачей [1-2]. Флуоресцентная спектроскопия, характеризующаяся высокой чувствительностью и специфичностью спектрального отклика [3-4], особенно при условии применения современных радиометрических методик [5], является перспективным физико-химическим инструментом для решения этой, а также других задач современной аналитической химии, экологии и биофизики [6].

Отдельным и достаточно сложным заданием является определение целевых аналитов на фоне других соединений сходной химической природы, что особенно важно при проведении экологического мониторинга объектов окружающей среды и биофизических исследований живых организмов [7-8]. Одним из перспективных путей решения подобных задач является молеку-

лярный дизайн комплексообразующих соединений нового типа – «разумных» лигандов (smart ligands) [9], способных к варьированию центра комплексообразования в зависимости от электронного строения и геометрических параметров иона металла [10]. При этом будет генерироваться различный по спектральному составу флуоресцентный отклик, поскольку комплексы, образуемые разными центрами связывания, будут обладать отличающимися спектральными характеристиками [11]. Таким образом, может быть обеспечено селективное и независимое выявление нескольких ионов при их одновременном присутствии в анализируемых образцах.

До сих пор подобные свойства были зафиксированы для некоторых производных 3-гидроксихромона [12-13], а также для соединений некоторых других классов [14].

В последние годы наметился интерес к флуоресцентным соединениям группы 1,3,5-триарил-2-пиразолина как основе хемосенсорных систем для анализа поливалентных металлов [15-20].

В данной статье описан синтез новых производных на основе 2-пиразолина (схема 1), в молекулах которых, благодаря наличию дополнительных гетероциклических фрагментов и орто-гидрокси замещенного бензольного кольца, сформировано несколько потенциальных центров связывания полизарядных катионов металлов разной природы. При этом одновременная кооперативная координация двух ионов исключена, поскольку потенциальные центры связывания катионов содержат общий структурный элемент – атом азота пиразолинового цикла.

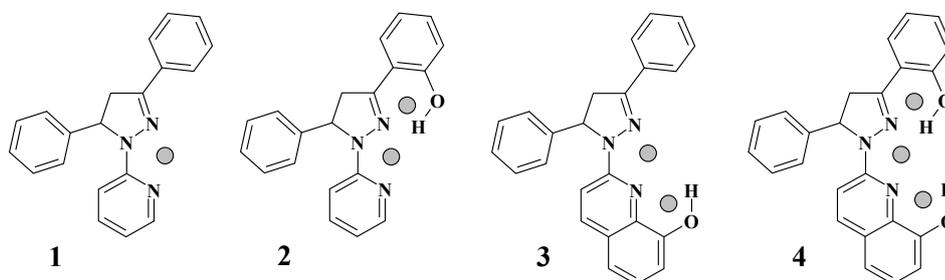


Схема 1. Структурные формулы исследуемых производных 1,3,5-триарил-2-пиразолина с указанием потенциальных хелатных полостей для координации катионов поливалентных металлов

К группе «разумных» лигандов могут быть отнесены соединения **2-4**, в молекулах которых сформированы несколько потенциальных хелатирующих центров, в то время как соединение **1** может рассматриваться как модель с единственным центром комплексообразования.

Наличие гидроксильной группы в орто-положении **3** бензольного кольца (соединения **2** и **4**) обуславливает возможность реализации реакции фотопереноса протона [21] – основы современных радиометрических флуоресцентных методик анализа [22-24].

Экспериментальная часть

Спектры ядерного магнитного резонанса были измерены на спектрометре Varian MR 400MHz. Электронные спектры поглощения - на спектрофотометре Hitachi U3210, спектры и квантовые выходы [25] флуоресценции - на спектрофлуориметре Hitachi 850 при концентрации исследуемых соединений 10^{-5} – 10^{-6} моль/л при толщине поглощающего слоя 1 см (оптическая плотность на длине волны возбуждения во всех флуоресцентных экспериментах не превышала 0.2). Раствор бисульфата хинина в 0.1 М H_2SO_4 ($\phi=0.55$ [26]) был использован как стандарт для измерения квантовых выходов. Для измерения кинетики затухания флуоресценции была использована установка, описанная в работе [27]. Контроль чистоты синтезируемых соединений осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках Silufol-250 и методом спектров синхронного сканирования флуоресценции.

Синтез незамещенного халкона и его 2'-гидроксипроизводного, необходимых в качестве полупродуктов для получения пиразолиновых флуорофоров, осуществлялся по традиционной методике, предполагающей катализируемую основанием конденсацию Кляйзена соответствующих бензальдегида и ацетофенона. Физико-химические характеристики полученных халконов совпали с литературными [28-29]. Конечные пиразолины получали конденсацией соответствующих халконов с 2-гидразинилпиридином [30] или 2-гидразинил-8-гидроксихинолином [31].

1-(2-пиридил)-3,5-дифенил-2-пиразолин (1). К раствору 3.0 г гидроксида калия в 30 мл метанола добавили 4.71 г (43 ммоль) 2-гидразинилпиридина, затем - эквивалентное количество халкона (9.0 г, 43 ммоль), перемешивали 24 часа при 65°C. Раствор охладили, выпавший осадок перекристаллизовали из метанола. Получили 5.0 г продукта желтого цвета с $T_{пл}$ 134°C [32] (выход 39 %). Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6) δ (м.д.): 3.12 (dd, 1H), 3.89 (dd, 1H), 5.75 (dd, 1H), 6.68 (t, 1H), 7.61 (t, 1H), 7.22-7.61 (m, 8H), 7.79 (d, 2H), 7.97 (d, 2H).

1-(2-пиридил)-3-(2-гидроксифенил)-5-фенил-2-пиразолин (2). К раствору 0.5 г гидроксида калия в 10 мл метанола, добавили 0.48 г (4 ммоль) 2-гидразинилпиридина, затем - эквивалентное количество 2'-гидроксиалкона (1 г, 4 ммоль), перемешивали 24 часа при 65°C. Раствор довели до pH~6 уксусной кислотой, охладили, высадили продукт водой. Очищали методом колоночной хроматографии, элюент – бутилацетат. Получили 0.34 г продукта темно-оранжевого цвета (выход 88 %). Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6) δ (м.д.): 2.69 (dd, 1H), 2.94 (dd, 1H), 5.55 (dd, 1H), 7.25 (m, 2H), 7.45-8.12 (m, 9H), 8.21 (m, 2H), 9.58 (s, 1H).

1-(8-гидроксихинолил)-3,5-дифенил-2-пиразолин (3). К раствору 0.2 г гидроксида калия в 10 мл метанола добавили 0.3 г (2 ммоль) 2-гидразинил-8-гидроксихинолина, затем - эквивалентное количество халкона (0.36 г, 2 ммоль), перемешивали 24 часа при 65°C. Раствор довели до pH~6 уксусной кислотой, охладили. Выпавший осадок перекристаллизовали из метанола. Получили 0.42 г продукта красного цвета с $T_{пл}$ 145°C (выход 58 %). Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6) δ (м.д.): 3.26 (dd, 1H), 3.98 (dd, 1H), 6.06 (dd, 1H), 6.91 (d, 1H), 7.09 (t, 1H), 7.20 (d, 2H), 7.32 (t, 2H), 7.38-7.55 (m, 5H), 7.77 (d, 1H), 7.86-7.91 (m, 3H), 8.11 (d, 1H).

1-(8-гидроксихинолил)-3-(2-гидроксифенил)-5-фенил-2-пиразолин (4). К раствору 0.2 г гидроксида калия в 10 мл метанола добавили 0.2 г (1 ммоль) 2-гидразинил-8-гидроксихинолина, затем - эквивалентное количество 2'-гидроксиалкона (0.26 г, 1 ммоль), перемешивали 24 часа при 65°C. Раствор довели до pH~6 уксусной кислотой, охладили, высадили продукт водой. Получили 0.34 г продукта красного цвета (выход 88 %). Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6) δ (м.д.): 3.33 (dd, 1H), 4.01 (dd, 1H), 6.15 (dd, 1H), 6.95 (d, 1H), 7.20-7.50 (m, 9H), 7.78 (d, 1H), 7.88-7.92 (m, 3H), 8.12 (d, 1H), 9.42 (s, 1H).

Таблица 1. Спектральные характеристики исследуемых производных 1,3,5-триарил-2-пиразолина с однополосными спектрами флуоресценции (соединения **1** и **3**)

Растворитель	E_T^N	ν_a	λ_a	ν_f	λ_f	$\Delta\nu_{ST}$	ϕ_f	τ_f	$k_f \times 10^8$	$k_a \times 10^{-8}$
<i>1-(2-пиридил)-3,5-дифенил-2-пиразолин (1)</i>										
Гексан	0.009	27220	367	24300	412	2920	0.251	2.20	1.14	3.41
Толуол	0.099	27140	368	23680	422	3460	0.310	2.41	1.29	2.86
Дихлорэтан	0.327	27240	367	23280	430	3960	0.364	3.05	1.19	2.09
ДМФА	0.386	27380	365	23240	431	4140	0.332	2.97	1.12	2.53
Ацетонитрил	0.460	27360	365	23220	431	4140	0.181	2.86	0.63	2.25
Метанол	0.762	27720	361	22740	440	4980	0.217	3.10	0.7	2.86
<i>1-(8-гидроксихинолил)-3,5-дифенил-2-пиразолин (3)</i>										
Гексан	0.009	26660	376	24280	412	2380	0.202	1.81	1.12	4.41
Толуол	0.099	26460	378	22740	421	2720	0.243	1.75	1.39	4.33
Дихлорэтан	0.327	26980	371	23380	428	3600	0.162	2.68	0.65	3.13
ДМФА	0.386	26820	373	22400	446	4420	0.206	2.93	0.73	2.71
Ацетонитрил	0.460	27360	365	22920	436	4440	0.084	2.06	0.41	4.45
Метанол	0.762	27350	366	21160	473	6190	0.046	0.96	0.48	9.94

ν_a - положение длинноволнового максимума в спектре поглощения, $см^{-1}$; λ_a – то же в шкале длин волн, нм; ν_f - положение максимума флуоресценции, $см^{-1}$; λ_f - то же в шкале длин волн, нм; $\Delta\nu_{ST}$ – Стоксов сдвиг флуоресценции, $см^{-1}$; ϕ_f – квантовый выход флуоресценции; τ_f – время затухания флуоресценции, нс; $k_f = \phi_f / \tau_f$ – константа скорости излучения флуоресценции, $с^{-1}$; $k_a = (1 - \phi_f) / \tau_f$ – константа скорости безызлучательной дезактивации флуоресцентного состояния, $с^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Спектральные и фотофизические характеристики синтезированных производных пиразолина (**1-4**) были определены в серии растворителей различной полярности и протонодонорной

способности (Таблица 1,2). Полярные свойства растворителя, включающие эффекты универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий, были охарактеризованы нормированным параметром Райхардта E_T^N [33].

Квантовый выход флуоресценции 1-(2-пиридил)-3,5-дифенил-2-пиразолина (соед. **1**) в зависимости от природы растворителя изменяется в пределах 0.18-0.36, время затухания флуоресценции – 2.2-3.1 нс, Стоксов сдвиг составляет 2900-4200 см^{-1} , что не выходит за пределы нормы.

Как следует из приведенных данных, положение длинноволновой полосы поглощения **1** практически не зависит от физико-химических характеристик растворителя, что свидетельствует о не очень большой величине дипольного момента этого соединения в основном состоянии.

В то же время, положения максимума спектра флуоресценции заметно регулируется природой растворителя, что указывает на значительное перераспределение электронной плотности в молекуле **1** в структурно- и сольватно-релаксированном электронно-возбужденном состоянии. Благодаря этому имеет место существенная и линейная по своей природе зависимость Стоксова сдвига от природы растворителя (рис. 1), причем данные для протондонорного метанола не выпадают из общей зависимости. Последнее обстоятельство отражает не очень большое влияние на спектральные характеристики специфических межмолекулярных взаимодействий с растворителем, не смотря на наличие нескольких нуклеофильных атомов азота в молекуле **1**.

Аналогичное поведение демонстрирует соединение **3**, однако, в его случае наклон сольватхромной зависимости выражен в большей степени. Это указывает на более существенное перераспределение электронной плотности в его молекуле при переходе в возбужденное состояние по сравнению с **1**. Вероятно, именно это обстоятельство определяет снижение квантового выхода флуоресценции **3** от ~0.2 в гексане до ~0.05 в метаноле. Одновременно наблюдалось также и снижение времени затухания флуоресценции (табл. 1), отражая увеличение вероятности процессов безызлучательной дезактивации соединения **3** в полярной среде.

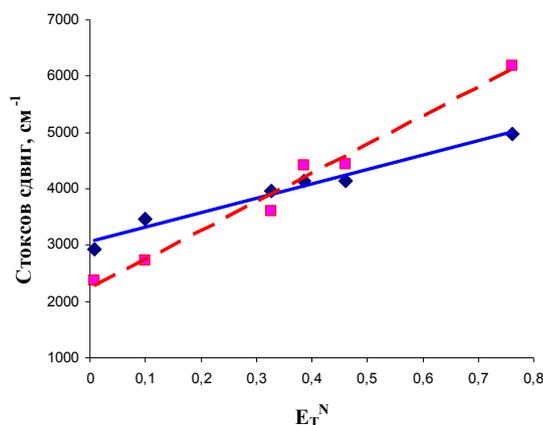


Рисунок 1. Зависимость Стоксова сдвига флуоресценции соединений **1** (сплошная линия, синий цвет) и **3** (пунктир, красный цвет) от нормализованного параметра полярности растворителя по Райхардту (цвет отображается в электронной версии данной статьи).

Внутримолекулярная водородная связь в 8-гидроксихинолиновом фрагменте не приводит к реакции фотопереноса протона, поскольку появления дополнительных полос испускания в спектре флуоресценции **3** не наблюдается.

Напротив, введение орто-гидроксильной группы в бензольное кольцо в положении 3 пиразолинового цикла (соединения **2** и **4**) приводит к появлению дополнительной длинноволновой полосы в спектре флуоресценции, обусловленной реакцией внутримолекулярного переноса протона (ESIPT, excited state intramolecular proton transfer [34-38]) в электронно-возбужденном состоянии (рисунок 2, таблица 2).

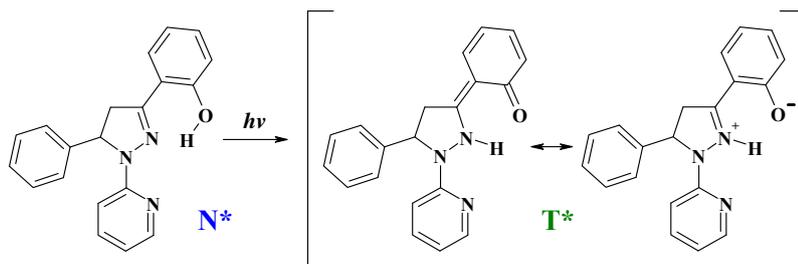


Рисунок 2. Реакция переноса протона в электронно-возбужденном состоянии (ESIPT), приводящая к адиабатическому переходу нормальной формы (N^* , слева) в фототаутомерную форму (T^* , справа) на примере соединения **2**.

Терминология «нормальная форма» и «фототаутомер» используется в научных публикациях по реакции фотопереноса протона с 50-х годов 20 века и является общепринятой. На рисунке 2 фототаутомерная форма представлена в виде двух ее граничных структур, хиноидной и цвиттер-ионной. Дискуссии о том, какая из них более точно соответствует характеру внутримолекулярного перераспределения электронной плотности в фототаутомерных формах различных классов органических ESIPT-молекул, проходили на протяжении всей истории их исследования [39]. Соответственно, дискутировался вопрос и о природе частицы, переносимой в процессе данной реакции – протона (положительно заряженной) или атома водорода (не несущей электрического заряда) [40]. Аргументом в пользу последнего являлась меньшая полярность фототаутомерных форм T^* по сравнению с нормальными формами N^* , не зависящая от природы конкретной ESIPT-системы [41], экспериментальным отражением которой считается незначительная зависимость от полярности растворителя положения фототаутомерной полосы флуоресценции.

Таблица 2. Спектральные характеристики исследуемых производных 1,3,5-триарил-2-пиразолина с реакцией фотопереноса протона и двухполосными спектрами флуоресценции (соединения **2** и **4**)

Растворитель	E_T^N	ν_a	λ_a	ν_f^N	λ_f^N	$\Delta\nu_{ST}^N$	ν_f^T	λ_f^T	$\Delta\nu_{ST}^T$	Φ_f
<i>1-(2-пиридил)-3-(2'-гидроксифенил)-5-фенил-2-пиразолин (2)</i>										
Гексан	0.009	27980	357	24260	412	3720	19000	526	8980	0.124
Толуол	0.099	27640	362	23640	423	4000	18780	532	8860	0.392
Дихлорэтан	0.327	27740	360	23220	431	4520	19000	526	8740	0.291
Ацетонитрил	0.386	27920	358	23160	432	4760	18880	530	9040	0.090
ДМФА	0.460	27620	362	23140	432	4480	18580	538	9040	0.035
Метанол	0.762	27720	361	22960	436	4760	18740	534	8980	0.022
<i>1-(8-гидроксихинолил)-3-(2'-гидроксифенил)-5-фенил-2-пиразолин (4)</i>										
Гексан	0.009	28780	347	24240	413	4540	18980	527	9800	0.032
Толуол	0.099	28640	349	23660	423	4980	18780	532	9860	0.043
Дихлорэтан	0.327	28990	345	23260	430	5730	19040	525	9950	0.032
Ацетонитрил	0.386	28860	347	22940	436	5920	19020	526	9840	0.017
ДМФА	0.460	28920	346	21980	455	(6940)	—	—	—	0.021
Метанол	0.762	28860	347	22860	437	6000	18880	532	9980	0.006

ν_a - положение длинноволнового максимума в спектре поглощения, см^{-1} ; λ_a - то же в шкале длин волн, нм; ν_f^N и ν_f^T - положение максимумов флуоресценции нормальной и фототаутомерной форм, см^{-1} ; λ_f^N и λ_f^T - то же в шкале длин волн, нм; $\Delta\nu_{ST}^N$ и $\Delta\nu_{ST}^T$ - Стоксов сдвиг флуоресценции нормальной и фототаутомерной форм, см^{-1} ; Φ_f - суммарный квантовый выход флуоресценции. Положение полосы испускания нормальной формы соединения **4** в ДМФА отражает присутствие в растворе значительного количества анионной формы (значение Стоксова сдвига приведено в скобках).

Отмеченная выше особенность в полной мере характерна соединениям **3** и **4**: полярность растворителя практически не влияет на положение полосы флуоресценции их фототаутомерной формы (см. рисунок 3).

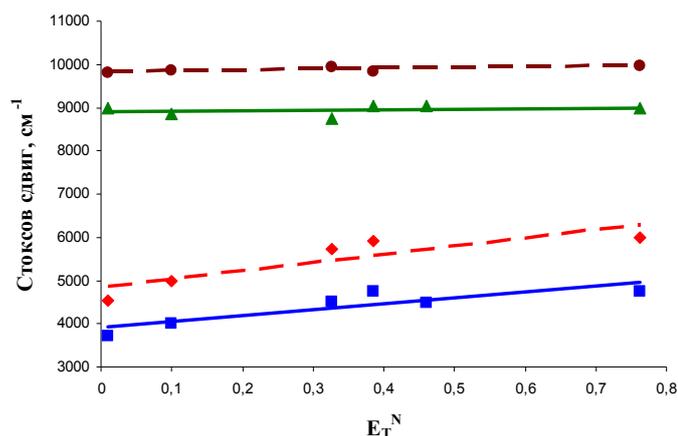


Рисунок 3. Зависимости Стоксова сдвига флуоресценции нормальной и фототаутомерной форм соединений **2** (сплошная линия, N^* - синий, T^* - зеленый цвет) и **4** (пунктир, N^* - красный, T^* - коричневый цвет) от нормализованного параметра полярности растворителя по Райхардту (цвет отображается в электронной версии данной статьи).

Соединение **4** характеризуется более высокими Стоксовыми сдвигами флуоресценции нормальной формы и демонстрирует более выраженную чувствительность к полярности растворителя. Это является отражением усиления внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий в возбужденном состоянии при замене пиридинового цикла в положении 1 молекулы на 8'-гидроксихинолиновый. Одновременно данное обстоятельство сказывается и на величине квантовых выходов флуоресценции – у гидроксихинолинового производного **4** они заметно ниже, чем у его аналога **3** (не имеющего орто-гидроксильной группы в бензольном кольце в положении 3 пиразолинового цикла). Аналогичная тенденция, хоть и в менее явном виде, прослеживалась и у соединений **1** и **2**.

Ввиду наличия у соединения **4** потенциального дополнительного центра связывания катионов и ввиду ожидавшейся большей его перспективности как флуоресцентного зонда на катионы металлов, для него была проведена оценка скорости реакции внутримолекулярного переноса протона в электронно-возбужденном состоянии с использованием уравнения (1), предложенного в работах [42-44].

$$k_{ESIPT} = \frac{k_f^N \varphi_T}{k_f^T \varphi_N} / \tau_T \quad (1)$$

Соотношение констант скорости испускания флуоресценции было оценено на основании результатов квантово-химических расчетов, отношение квантовых выходов флуоресценции фототаутомерной и нормальной форм – из экспериментальных спектров испускания, время жизни флуоресценции нормальной и фототаутомерной форм было измерено в максимумах их полос испускания (табл. 3).

Таблица 3. Кинетические параметры флуоресценции нормальной и фототаутомерной форм соединения **4** и оценки скорости реакции внутримолекулярного фотопереноса протона, сделанные на их основе.

Растворитель	E_T^N	τ_f^N	τ_f^T	k_{ESIPT}
Гексан	0.009	1.65	3.81	$4.54 \cdot 10^9$
Толуол	0.099	1.68	3.93	$2.46 \cdot 10^9$
Дихлорэтан	0.327	1.59	2.55	$3.72 \cdot 10^9$
Ацетонитрил	0.386	1.10	0.89	$2.53 \cdot 10^9$
Метанол	0.762	0.84	0.76	—

Времена жизни τ_f^N и τ_f^T приведены в нс, константа скорости реакции фотопереноса протона k_{ESIPT} – в c^{-1} .

В соответствии с численными данными, представленным в таблице 3, прослеживается тенденция к снижению времени жизни флуоресценции обоих протолитических форм соединения **4** в растворителях более высокой полярности и протонодонорной способности, что свидетельствует о реализации механизма дополнительной безызлучательной дезактивации их возбужденных состояний, регулируемого полярностью среды. Аналогичная тенденция к снижению скорости реакции фотопереноса протона отражает отмеченную выше более высокую полярность формы N^* по сравнению с T^* , проявляющуюся также и в сольватохромных эффектах (табл. 2, рис. 3).

Исследование комплексообразования пиразолиновых производных **1-4** было проведено на качественном уровне, в первую очередь с целью выявления спектральных эффектов при взаимодействии с солями тяжелых металлов – кадмия (1.09 Å), ртути (1.16 Å), свинца (1.33 Å) и бария (1.49 Å), которые вводились во взаимодействие с ацетонитрильными растворами флуорофоров в ацетонитриле в виде ацетатных солей (в скобках приведены радиусы для ионов с зарядом +2 [45]). Выбранные ионы отличаются размером и степенью жесткости, поэтому ожидается их различная эффективность взаимодействия с исследуемыми лигандами. Во всех случаях содержание иона металла было одинаковым и превышало концентрацию флуорофора (10^{-6} - 10^{-5} М) более чем на 2 порядка (10^{-3} М). На рисунке 4 представлены спектры флуоресценции соединений **1** и **3** с добавками солей выбранных металлов.

Появление в растворе ионов всех четырех тестируемых тяжелых металлов приводит к заметному тушению флуоресценции обоих рассматриваемых флуорофоров, при этом практически не изменяется положение максимума флуоресценции, за исключением пары **3**/ Ba^{2+} . Соединение **3** отличается от соединения **1** наличием дополнительной хелатной полости 8-гидроксихинолинового фрагмента. По-видимому, ионы бария связываются с ней, вызывая незначительный длинноволновый сдвиг полосы испускания.

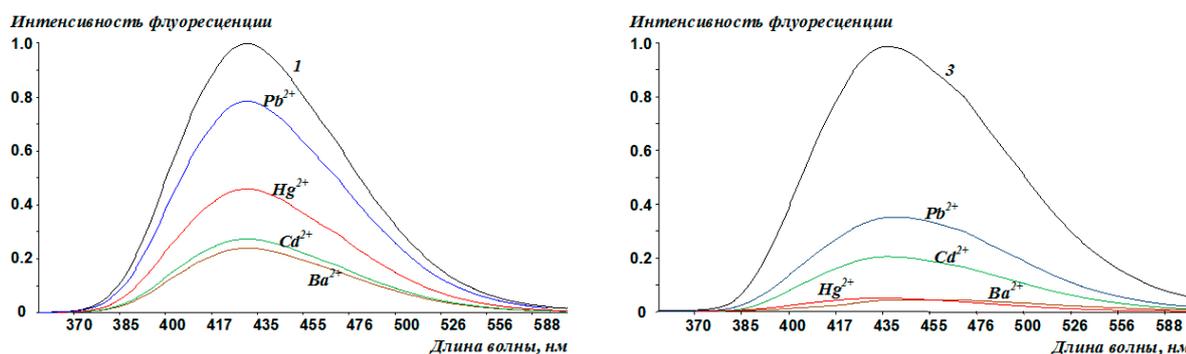


Рисунок 4. Влияние добавок солей тяжелых металлов на спектры флуоресценции соединений **1** (слева) и **3** (справа): приведены исходные спектры и спектры с добавками соответствующих металлов.

Во всех остальных случаях можно предположить образование нелюминесцентных комплексов, при этом наблюдаемая флуоресценция относится к незакомплексованным молекулам лиганда, остающимся в растворе после связывания ионов металла. В качестве возможного механизма тушения флуоресценции можно предположить комбинацию эффекта тяжелого атома и переноса электрона с возбужденного лиганда на связанный ион металла.

По степени тушения можно предварительно оценить эффективность комплексообразования. В исследуемой группе металлов она минимальна для свинца и максимальна для бария. Ионы кадмия и ртути занимают промежуточное положение.

Для соединений **2** и **4** характерна реакция фотопереноса протона (ESIPT), в результате которой в их спектрах флуоресценции проявляются две полосы испускания (относящиеся к формам N^* и T^*). При образовании комплексов подобных соединений с ионами металлов может формироваться аналитический сигнал различной природы [12,46], наиболее перспективная его разновидность основана на изменении соотношения интенсивностей упоминаемых выше полос. Для различных классов ESIPT-молекул на данном принципе основан развиваемый в последнее десятилетие метод радиометрической флуоресцентной детекции [24,47]. Предстояло выяснить,

возможно ли применение данного метода в случае взаимодействия соединений **2** и **4** с ионами рассматриваемых тяжелых металлов.

На рисунке 5 показаны изменения в спектрах соединения **2** при добавлении солей Cd, Hg, Pb и Ba.

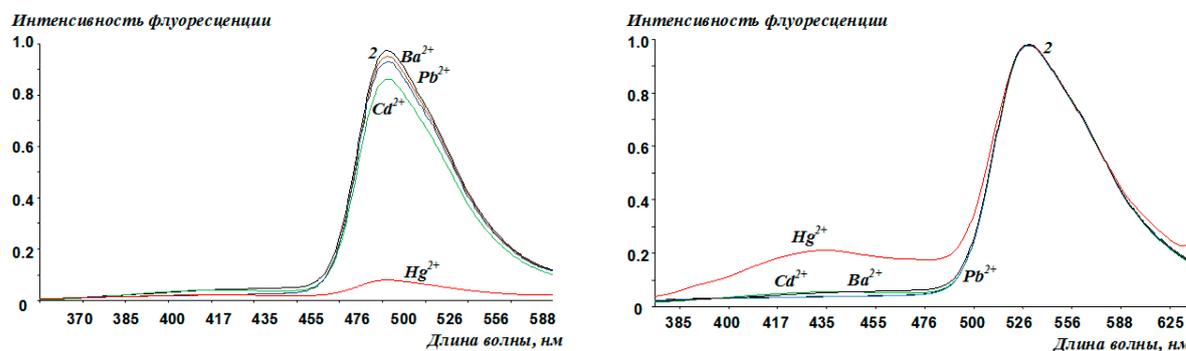


Рисунок 5. Спектры флуоресценции соединения **2** при добавлении солей тяжелых металлов в ацетонитрильном растворе (слева), они же, нормированные на интенсивность их длинноволнового максимума (справа).

Видно, что рассматриваемые металлы за исключением ртути очень незначительно снижают интенсивность флуоресценции данного соединения, при этом чуть большая эффективность тушения характерна ионам кадмия. Причиной данного явления может быть высокая скорость реакции фотопереноса протона, в результате чего катионы тяжелых металлов не успевают диффундировать из объема раствора к электронно-возбужденной нормальной форме за ультракороткое время ее нахождения в состоянии S_1^* , по порядку величины сопоставимое с обратной скоростью диффузии. По-видимому, фототаутомерная форма как продукт ESIPT также лишь в очень небольшой степени подвержена динамическому тушению ионами тяжелых металлов. Скорее всего, также по причине короткого времени ее нахождения в возбужденном состоянии. Сохранение двухполосной природы спектра флуоресценции соединения **2** говорит о том, что катион металла не встраивается в потенциальную хелатную полость между гидроксильной группой и атомом азота пиразолинового цикла, следовательно, не нарушает внутримолекулярную водородную связь и впоследствии не блокирует ESIPT.

Эффект ионов Hg^{2+} кардинально отличается от такового для остальных рассмотренных металлов. Наличие в растворе солей ртути приводит не только к резкому падению квантового выхода испускания соединения **2**, они также заметно изменяют соотношение интенсивностей полос нормальной и фототаутомерной форм. Последний эффект не очень велик, однако он может использоваться для разработки методик радиометрического флуоресцентного определения ртути с привлечением данного флуорофора.

В случае соединения **4** также наблюдается тушение флуоресценции солями тяжелых металлов при сохранении соотношения интенсивностей полос нормальной и таутомерной форм, наиболее существенное в случае ионов ртути. Последнее, как и в случае соединения **2**, сопровождается существенным перераспределением интенсивностей полос испускания нормальной и таутомерной форм. Соединение **4** имеет в составе своей молекулы 8-гидроксихинолиновый фрагмент с его собственным центром связывания катионов металлов. Скорее всего, в данном случае тушение флуоресценции имеет статический характер, т.е. комплекс образуется уже в основном состоянии. При этом внутримолекулярная водородная связь не блокируется, сохраняя реакцию фотопереноса протона и двухполосный характер спектров флуоресценции.

Выводы

Производные 1,3,5-триарил-2-пиразолина с дополнительными гетероциклическими фрагментами в положении 1 были синтезированы и исследованы как потенциальные флуоресцентные зонды на ионы поливалентных тяжелых металлов. Показана возможность использования соединений с гидроксильной группой в орто-положении бензольного кольца в позиции 3 пира-

золинового цикла, которым характерна реакция внутримолекулярного фотопереноса протона, для радиометрической флуоресцентной детекции ионов ртути.

Литература / References

1. Wu J., Liu W., Ge J., Zhang H., Wang P. New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3483-3495.
2. Ushakov M. V., Alfimov M. V., Gromov S. P. Design principles for optical molecular sensors and photocontrolled receptors based on crown ethers. *Russ. Chem. Rev.* **2008**, *77*, 39-58.
3. de Silva A. P., Fox D. B., Huxley A. J. M., Moody T. S. Combining luminescence, coordination and electron transfer for signalling purposes. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 41-57.
4. Callan J. F., de Silva A. P., Magri D. C. Luminescent sensors and switches in the early 21st century. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8551-8588.
5. Li H., Yan H. Ratiometric fluorescent mercuric sensor based on thiourea-thiadiazole-pyridine linked organic nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7526-7530.
6. Chia Y. Y., Tay M. G. An insight into fluorescent transition metal complexes. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13159-13168.
7. Emptage N. J. Fluorescent imaging in living systems. *Curr. Opin. Pharmacol.* **2001**, *1*, 521-525.
8. Carter K. P., Young A. M., Palmer A. E. Fluorescent sensors for measuring metal ions in living systems. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4564-4601.
9. Drabovich A. P., Berezovski M. V., Musheev M. U., Krylov S. N. Selection of smart small-molecule ligands: The proof of principle. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 490-494.
10. Baldrighi M., Locatelli G., Desper J., Aakeröy C. B., Giordani S. Probing metal ion complexation of ligands with multiple metal binding sites: The case of spiropyran. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 13976-13984.
11. Yan M.-K., Zheng C., Yin J., An Z.-F., Chen R.-F., Feng X.-M., Song J., Fan Q.-L., Huang W. Theoretical study of organic molecules containing n or s atoms as receptors for Hg(II) fluorescent sensors. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 641-649.
12. Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O., Pivovarenko V. G., Demchenko A. P. Flavonols and crown-flavonols as metal cation chelators. The different nature of Ba²⁺ and Mg²⁺ complexes. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5907-5914.
13. Cherrak S. A., Mokhtari-Soulimane N., Berroukeche F., Bensenane B., Cherbonnel A., Merzouk H., Elhabiri M. In vitro antioxidant versus metal ion chelating properties of flavonoids: A structure-activity investigation. *PLoS ONE* **2016**, *11*.
14. Dondaine L., Escudero D., Ali M., Richard P., Denat F., Bettaieb A., Le Gendre P., Paul C., Jacquemin D., Goze C., Bodio E. Coumarin-phosphine-based smart probes for tracking biologically relevant metal complexes: From theoretical to biological investigations. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 545-553.
15. Gong Z.-L., Zhao B.-X., Liu W.-Y., Lv H.-S. A new highly selective "turn on" fluorescent sensor for zinc ion based on a pyrazoline derivative. *J. Photochem. Photobiol., A* **2011**, *218*, 6-10.
16. Wang S.-Q., Gao Y., Wang H.-Y., Zheng X.-X., Shen S.-L., Zhang Y.-R., Zhao B.-X. Synthesis, x-ray crystal structure and optical properties of novel 1,3,5-triarylpyrazoline derivatives and the fluorescent sensor for Cu²⁺. *Spectrochim. Acta, Part A* **2013**, *106*, 110-117.
17. Wang S.-Q., Liu S.-Y., Wang H.-Y., Zheng X.-X., Yuan X., Liu Y.-Z., Miao J.-Y., Zhao B.-X. Novel pyrazoline-based selective fluorescent sensor for Hg²⁺. *J. Fluorescence* **2014**, *24*, 657-663.
18. Hu S., Song J., Wu G., Cheng C., Gao Q. A new pyrazoline-based fluorescent sensor for Al³⁺ in aqueous solution. *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *136, Part B*, 1188-1194.
19. Subashini G., Shankar R., Arasakumar T., Mohan P. S. Quinoline appended pyrazoline based ni sensor and its application towards live cell imaging and environmental monitoring. *Sens. Actuators, B* **2017**, *243*, 549-556.

20. Bozkurt E., Gul H. I. A novel pyrazoline-based fluorometric “turn-off” sensing for Hg²⁺. *Sens. Actuators, B* **2018**, *255*, 814-825.
21. Julien M., Denis J., Gilles U. Molecular engineering of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) dual and triple emitters. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1083-1089.
22. Klymchenko A. S., Demchenko A. P. Multiparametric probing of intermolecular interactions with fluorescent dye exhibiting excited state intramolecular proton transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 461-468.
23. Klymchenko A. S., Demchenko A. P. Chapter 3 multiparametric probing of microenvironment with solvatochromic fluorescent dyes. In *Methods in enzymology*, Academic Press: 2008; Vol. 450, pp 37-58.
24. Demchenko A. P. The concept of λ -ratiometry in fluorescence sensing and imaging. *J. Fluorescence* **2010**, *20*, 1099-1128.
25. Demas J. N., Crosby G. A. Measurement of photoluminescence quantum yields. Review. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991-1024.
26. Melhuish W. H. Absolute spectrofluorometry. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Techn. A* **1972**, *76A*, 547-560.
27. Iliashenko R. Y., Gorobets N. Y., Doroshenko A. O. New and efficient high stokes shift fluorescent compounds: Unsymmetrically substituted 1,2-bis-(5-phenyloxazol-2-yl)benzenes via microwave-assisted nucleophilic substitution of fluorine. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5086-5089.
28. Srivastava Y. K. Ecofriendly microwave assisted synthesis of some chalcones. *Rasayan J Chem.* **2008**, *1*, 884-886.
29. Rajput J. K., Kaur G. Silicotungstic acid catalysed claisen schmidt condensation reaction: An efficient protocol for synthesis of 1,3-diaryl-2-propenones. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 646-649.
30. Todeschini A. R., de Miranda A. L. P., da Silva K. C. M., Parrini S. C., Barreiro E. J. Synthesis and evaluation of analgesic, antiinflammatory and antiplatelet properties of new 2-pyridylarylhydrazone derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* **1998**, *33*, 189-199.
31. Rudolph T., Przystal F., Phillips J. P. 2-hydrazino-8-quinolinol and derivatives. *J. Med. Chem.* **1967**, *10*, 981-981.
32. Zielinska-Błajet M., Kowalczyk R., Skarżewski J. Ring-closure reactions through intramolecular substitution of thiophenoxide by oxygen and nitrogen nucleophiles: Simple stereospecific synthesis of 4,5-dihydroisoxazoles and 4,5-dihydropyrazoles. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5235-5240.
33. Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
34. Weller A. Innermolekularer protonenübergang im angeregten zustand. *Z. Elektrochem.* **1956**, *60*, 1144-1147.
35. Heller A., Williams D. L. Intramolecular proton transfer reactions in excited fluorescent compounds. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4473-4480.
36. Klopffer W. Intramolecular proton transfer in electronically excited molecules. In *Advances in photochemistry*, Pitts Jr., J. N.; Hammond, G. S.; Gollnick, K., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1977; Vol. 10, pp 311-358.
37. Formosinho S. J., Arnaut L. G. Excited-state proton transfer reactions II. Intramolecular reactions. *J. Photochem. Photobiol., A* **1993**, *75*, 21-48.
38. Ormson S., Brown R. Excited state intramolecular proton transfer. I: Esipt to nitrogen. *Prog. React. Kinet.* **1994**, *19*, 45-91.
39. Douhal A., Lahmani F., Zewail A. H. Proton-transfer reaction dynamics. *Chem. Phys.* **1996**, *207*, 477-498.
40. Basilevsky M. V., Vener M. V. Theoretical investigations of proton and hydrogen atom transfer in the condensed phase. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 1-33.
41. Catalán J., Del Valle J. C., Díaz C., Palomar J., De Paz J. L. G., Kasha M. Solvatochromism of fluorophores with an intramolecular hydrogen bond and their use as probes in biomolecular cavity sites. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *72*, 421-438.

42. Doroshenko A., Posokhov E., Shershukov V., Mitina V., Ponomarev O. Intramolecular proton-transfer reaction in an excited state in a series of ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diaryloxazole. *High Energy Chem.* **1997**, *31*, 388-394.
43. Doroshenko A. O., Posokhov E. A., Verezubova A. A., Ptyagina L. M. Excited state intramolecular proton transfer reaction and luminescent properties of the ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 253-265.
44. Doroshenko A. O., Matsakov A. Y., Nevskii O. V., Grygorovych O. V. Excited state intramolecular proton transfer reaction revisited: S₁ state or general reversibility? *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, *250*, 40-49.
45. Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **1976**, *32*, 751-767.
46. Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O., Pivovarenko V. G., Demchenko A. P. Flavonols as metal-ion chelators: Complex formation with Mg²⁺ and Ba²⁺ cations in the excited state. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *127*, 89-100.
47. Demchenko A. P. Practical aspects of wavelength ratiometry in the studies of intermolecular interactions. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1077*, 51-67.

Поступила до редакції 15 жовтня 2018 р.

А.Ю. Чумак*, М.В. Кордубайло[†], М.А. Водолаженко[‡], В.М. Котляр*, А.О. Дорошенко*. Похідні 1,3,5-триарил-2-пиразолину з додатковими гетероциклическими фрагментами в положенні 1 як потенційні флуоресцентні хемосенсорні сполуки для визначення катіонів полівалентних металів.

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

[†] ТОВ «НВП «Укроргантес» вул. Червоноткацька, 64, Київ, 02002, Україна

[‡] НТК «Інститут монокристалів» НАН України, проспект Науки, 60, Харків, 61000, Україна

Синтезована серія похідних 1,3,5-тріарил-2-пиразолину з піридинним і 8'-гідроксихіноліновим фрагментами в положенні 1, деякі з яких містять також гідрокси-групу в орто-положенні 3 бензольного кільця, що забезпечує можливість реакції фотопереносу протона ОН-групи на атом нітрогену пиразолинового циклу. У молекулах досліджених похідних атоми нітрогену формують хелатні порожнини, зв'язування з якими іонів полівалентних металів повинно приводити до зміни спектральних характеристик. Вивчено спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих сполук в розчинниках різної полярності та їх взаємодія з солями полівалентних металів в ацетонітрилі. Показано, що реакція фотопереносу протона супроводжується значним гасінням флуоресценції, найбільш суттєвим для похідного з гідроксихіноліновим фрагментом в положенні 1 пиразолинового циклу, при цьому її константи швидкості знаходяться в межах 2-4·10⁹ с⁻¹ в апротонних розчинниках різної полярності.

Оцінено перспективи використання синтезованих похідних як флуоресцентних хемосенсорних сполук для аналізу полівалентних металів. У більшості досліджених випадків взаємодія з іонами важких металів призводила до зменшення інтенсивності флуоресценції, однак для сполук з реакцією внутрішньомолекулярного фотопереносу протона істотного гасіння іонами важких металів не спостерігалось. Виняток становили іони ртуті, при взаємодії з якими у сполук з реакцією фотопереносу протона на тлі загального гасіння флуоресценції відбувався перерозподіл інтенсивностей їх двох смуг випромінювання. Остання обставина свідчить про можливість застосування методів раціометричної флуоресцентної детекції для аналізу іонів Hg²⁺.

Ключові слова: 1,3,5-триарил-2-пиразоліни, піридин, 8-гідроксихінолін, флуоресцентний аналіз, сольва-тохромія, комплексоутворення, фотоперенос протону, іони полівалентних металів.

A.Yu. Chumak*, N.V. Kordubailo[†], M.A. Vodolazhenko[‡], V.N. Kotlyar*, A.O. Doroshenko*. Derivatives of 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline with additional heterocyclic moieties in position 1 as potential fluorescent chemosensing compounds for detection of polyvalent metals cations.

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

[†] Ukrorgsyntez Ltd, 61 Krasnotkatska st., 02002 Kyiv, Ukraine

[‡] SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Ave., 61000 Kharkiv, Ukraine

A series of 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline derivatives with pyridine or 8'-hydroxyquinoline fragments in position 1 have been synthesized, some of which also contain a hydroxy group in the ortho-position of benzene ring-3, which makes possible the their OH-group proton phototransfer reaction to the nitrogen atom of pyrazoline cycle. The nitrogen atoms in molecules of the investigated compounds form chelate cavities, binding of the ions of polyvalent metals to which should lead to changes in the spectral characteristics. The spectral-luminescent properties of the synthesized compounds in solvents of different polarity and their interaction with salts of several polyvalent metals in acetonitrile were investigated. The proton phototransfer reaction was shown to result in significant fluorescence quenching, the most prominent for the derivative with the hydroxyquinoline fragment in position 1 of pyrazoline cycle. The proton transfer reaction rate constants vary within the interval of $2\text{-}4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ in aprotic solvents of different polarity.

The prospects for application of the synthesized derivatives as fluorescent chemosensor compounds for the analysis of polyvalent metals were examined. In most of the studied cases, their interaction with heavy metal ions led to decrease of fluorescence intensity, however for compounds with intramolecular proton phototransfer reaction, no significant quenching by heavy metal ions was observed. The exception was the mercury ions, in the interaction with which compounds with proton phototransfer reaction demonstrated intensity redistribution of their two emission bands on the background of their general fluorescence quenching. The latter circumstance indicates the possibility of application of the modern methods of ratiometric fluorescence detection for the analysis of Hg^{2+} ions with their help.

Keywords: 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines, pyridine, 8-hydroxyquinoline, fluorescent analysis, solvatochromism, complexation, ESIPT, polyvalent metals ions.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 31 (54), 2018

УДК 547.7/8

**ПОИСК НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ЗАДАНЫМИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
XVI. N-АРИЛМЕТИЛЕН- И N-ГЕТАРИЛМЕТИЛЕНПРОИЗВОДНЫЕ
ПОЛИВИНИЛАМИНА**

А.П. Шкумат ^{*,a}, Р.В. Чех ^{*,b}

** Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

a. e-mail: shkumat@karazin.ua, ORCID: 0000-0001-9705-6235

b. e-mail: roman.96.2@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-3149-3039

Исследовано превращение полиакриламида (ПАА) в поливиниламин (ПВАм) реакцией Гофмана и дальнейшее превращение аминогрупп полимера реакцией Лейкарта-Валлаха. Достоверность преобразования ПАА в ПВАм подтверждена реакцией диазотирования и ацилирования полученных образцов ПВАм и проведенными цветными реакциями продуктов превращения ПВАм. Структура ПВАм также подтверждается данными ИК-спектроскопии и рН-метрическим титрованием. Полученные продукты являются сополимерами виниламина (до 80 %), акриламида и акриловой кислоты. Синтезы N-арилметилена- и N-гетарилметиленазамещенных ПВАм осуществлены восстановительным алкилированием аминогрупп ПВАм ароматическими и гетероциклическими альдегидами [5-(4-хлорфенил)-2-(4-формилфенил)-оксазол-1,3, 5-(4-метоксифенил)-2-(4-формилфенил)-оксазол-1,3, 5-(4-метилфенил)-2-(5-формилфурил-2)-оксазол-1,3, 5-(4-метоксифенил)-2-(5-формилфурил-2)-оксазол-1,3, 3,5-дифенил-1-(4-формилфенил)-2-пирозолин, пирен-3-альдегид], обладающими люминесценцией, в присутствии муравьиной кислоты при 100 – 120°C. Указанные производные ПВАм получены также путем последовательного образования с аминогруппами элементарных звеньев оснований Шиффа и восстановление их NaBH₄. Производные ПВАм, содержащие N-арилметиленовые- и N-гетарилметиленовые группы [...—CH₂—CH(NH—CH₂—Ar)—... и ...—CH₂—CH(NH—CH₂—Het)—...], соответственно, малорастворимы в воде, неполярных органических, частично растворимы в полярных растворителях и легко растворимы в кислых растворах. Полученные образцы модифицированного ПВАм, содержащие элементарные звенья ...—CH₂—CH(NH—CH₂—Ar)—... и ...—CH₂—CH(NH—CH₂—Het)—..., люминесцируют как в твердом состоянии, так и в растворах. Изучены ИК-спектры (твердое состояние) ПВАм и модифицированных продуктов, спектры поглощения и люминесценции N-арилметилена- и N-гетарилметиленазамещенных ПВАм (в растворах смешанного растворителя - этилацетат-муравьиная кислота). Максимумы флуоресценции производных ПВАм смещены в коротковолновую область по сравнению с аналогичными для растворов исходных альдегидов вследствие уменьшения хромофорной цепи из-за замены альдегидной группы на метиленовую.

Ключевые слова: синтез, поливиниламин (ПВАм), люминофоры, ИК-спектры, спектры поглощения и флуоресценции.

Введение

Настоящее сообщение, в продолжение исследований водорастворимых полимеров, проведенных нами ранее [1–2], посвящается синтезу и исследованию N-замещенных поливиниламина (ПВАм). Как известно [3–6], гомоцепной поливиниламин – полимер с максимальным содержанием аминогрупп – получить прямой полимеризацией виниламина, как гипотетического предшественника ПВАм, невозможно из-за имино-енаминовой таутомерии [виниламин (енамин) ↔ этилиденамин (имин)], поэтому синтез ПВАм осуществляется модифицированными методами (Схема 1).

Наиболее известные методы синтеза ПВАм (Схема 1) – гидразиолиз поли(N-винилкарбоксамиды); гидролиз поли(N-винилсукцинимиды); гидролиз поли(N-винилфталимиды); реакция Гофмана с ПАА. Исследуя синтез и превращения водорастворимых полимеров важным было исследовать свойства и превращения ПВАм, полученного по реакции Гофмана из ПАА.

Естественно, мы понимали, что негативный момент нашего эксперимента – полученный продукт может отличаться от идеального поливиниламина вследствие того, что проводимая реакция Гофмана (Схема 2) проходит в сильнощелочной среде с использованием раствора ги-

похлорита натрия, а, следовательно, побочная реакция гидролиза амидных групп становится фактором снижающим ожидаемую степень конверсии амидных групп в аминогруппы (см. схему 2).

Необходимый для эксперимента ПАА получали путем осадительной полимеризации акриламида в среде полярных растворителей (этилацетат, диоксан), используя в качестве инициатора пероксид бензоила. В этих условиях синтезированные образцы полиакриламида имеют молекулярную массу до 100 КДа. Использовать для превращения промышленные образцы ПАА, молекулярная масса которых достигает значений 1000 КДа и больше, в реакции Гоффмана нежелательно, потому что водные растворы необходимой концентрации такого ПАА имеют высокую вязкость. Даже полученный нами указанным выше способом ПАА в условиях реакции Гоффмана создает достаточно вязкую реакционную среду, в результате чего замедляется перемешивание в процессе реакции, что приводит к перегреву реакционной среды и ускорению побочного процесса.

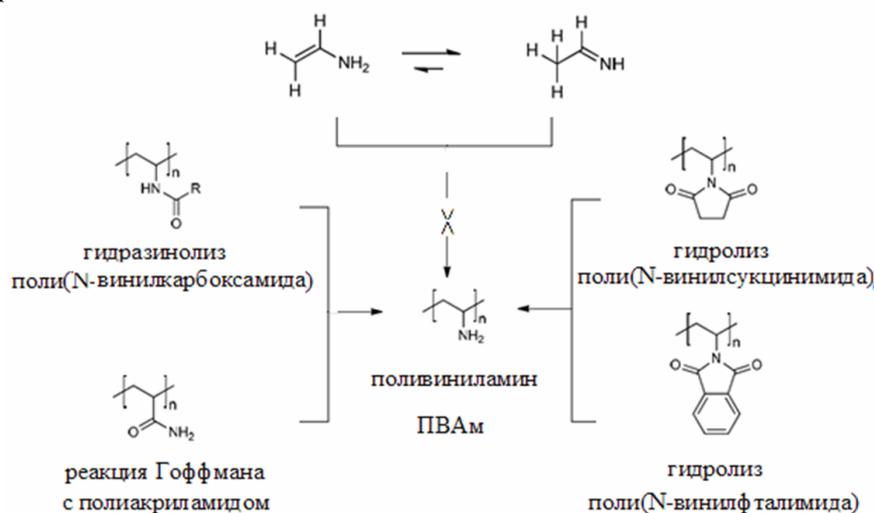


Схема 1. Важнейшие пути получения ПВАМ.

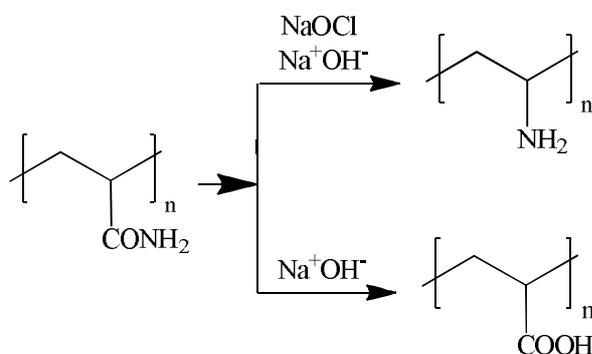


Схема 2. Пути превращения ПАА

Полученные описанным выше методом образцы ПВАМ обладают достаточной растворимостью в воде. Обработка реакционной смеси хлоридной кислотой (до pH = 2) приводит к образованию соляной формы - NH_3^+Cl^- по всем аминогруппам и стимулирует "высаливание" полимера, который собирается на дне реакционной колбы и через несколько суток легко отделяется путем декантации. Высушенные образцы полимера в массе могут содержать как свободную избыточную так и связанную аминогруппами хлоридную кислоту. Таким образом, по нашим предположениям, продукт может содержать протонированные аминогруппы, карбоксильные группы как результат побочной реакции гидролиза, непрореагировавшие исходные амидные группы и незначительное количество свободной хлоридной кислоты.

Для доказательства образования синтезированного модифицированного продукта проведены следующие качественные химические тесты, а именно: реакция диазотирования элементарных звеньев продукта, содержащих аминогруппы, нитритом натрия $\{ \dots - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \dots \} \longrightarrow$

...—CH₂—CH(OH)—...}. Образование поливинилового спирта (ПВС) подтверждается цветными реакциями (Шторха-Моравьского и реакцией с йодом).

Также были проведены реакции ацилирования аминогрупп – взаимодействие с уксусным ангидридом и хлорангидридом пара-бромбензойной кислоты (Схема 3) в обезвоженном этилацетате в течение 3,5 часов с образованием осадков ацилированных ПВАм (более обильных во втором случае). Исследованные ИК спектры продуктов имеют в области 1550-1750 см⁻¹ поглощение амидных групп —NHCO—CH₃ или —NHCO—Ar, подтверждающие образование ацилированных продуктов.

Степень конверсии амидных групп в аминогруппы была установлена путем кислотно-основного титрования солянокислого ПВАм раствором NaOH, и составляла у разных образцов полимера от 60 до 80 %.

В ИК-спектрах (пример рис. 1а) в области 2200-3700 см⁻¹ наблюдается широкая полоса, которая обусловлена наложением полос свободных и связанных сильными водородными связями аминогрупп, а также полосами колебаний скелетных CH₂- и CH-групп с максимумами 3340 см⁻¹, 3186 см⁻¹, 3000 см⁻¹ и 2500-2600 см⁻¹. Также присутствует широкая асимметричная полоса с максимумом в области 1652 см⁻¹, которая обусловлена поглощением C=O связей остаточных амидных групп. Ее асимметричность в сторону больших значений волновых чисел указывает на присутствие некоторого количества карбоксильных групп (по экспериментально измеренному спектру количественно установить соотношение карбоксильных и амидных групп не представляется возможным). При 1445 см⁻¹ наблюдаются полосы, обусловленные деформационными колебаниями CH₂-групп и CH-групп. В области 1000-1300 см⁻¹ наблюдается широкая структурированная полоса, обусловленная колебаниями C-C, C-O, C-N.

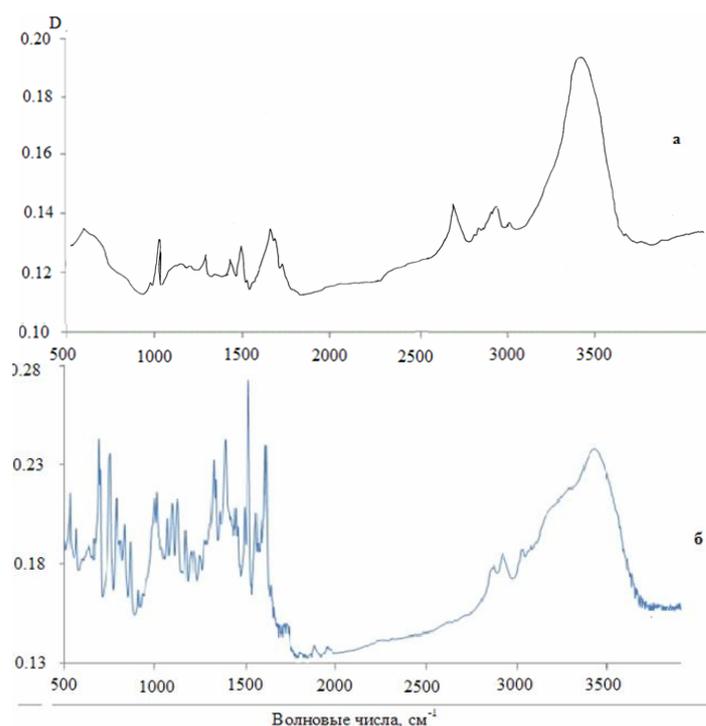


Рисунок 1. ИК спектры ПВАм (а) и модифицированного ПВАм (б) соединением V_д

Благодаря высокой реакционной способности ПВАм имеет большой потенциал использования учитывая возможности получения из него разнообразных производных путем проведения различных химических реакций по аминогруппам полимера.

Используя реакцию Лейкарта-Валлаха как метод синтеза аминопроизводных восстановительным алкилированием аминов альдегидами или кетонами в присутствии муравьиной кислоты как восстановителя (Схема 3), мы получили ряд модифицированных сополимеров - N-арилметил- и N-гетарилметилзамещенных, обладающих люминесценцией. Известно, что значительный избыток муравьиной кислоты способствует увеличению выхода целевого продукта и позволяет проводить реакцию в менее жестких условиях :

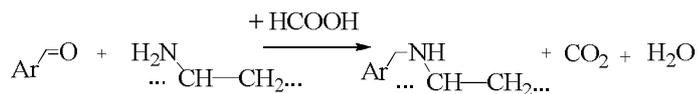


Схема 3. Синтез N-арилметиленовых замещенных ПВАм.

Реакция Лейкарта-Валлаха используется не часто, невзирая на ее простоту и доступность исходных веществ. Нас она привлекла тем, что взаимодействием аминогрупп ПВАм и карбонильных соединений в среде муравьиной кислоты (взятой не менее чем в 4-х кратном избытке относительно вводимых в реакцию оксосоединений) при ее температуре кипения сравнительно легко можно получить N-арилметиленовые/-гетарилметиленовые замещенные с использованием разнообразных люминофоров, содержащих альдегидные группы.

Для модифицирования строения ПВАм (с целью получения водорастворимых люминесцентных полимеров) мы использовали:

- | | |
|--|-------------|
| а) 5-(4-хлорфенил)-2-(4-формилфенил)оксазол-1,3 | (соед. I) |
| б) 5-(4-метоксифенил)-2-(4-формилфенил)оксазол-1,3 | (соед. II) |
| в) 5-(4-метилфенил)-2-(5-формилфурил-2)оксазол-1,3 | (соед. III) |
| г) 5-(4-метоксифенил)-2-(5-формилфурил-2)оксазол-1,3 | (соед. IV) |
| д) 3,5-дифенил-1-(4-формилфенил)-2-пиразолин | (соед. V) |
| е) пирен-3-альдегид | (соед. VI) |

Формулы модифицированных ПВАм представлены ниже на Схеме 4 (в таблице 1 буквами от а до е показано превращение *исходное вещество* → *модифицированный ПВАм*):

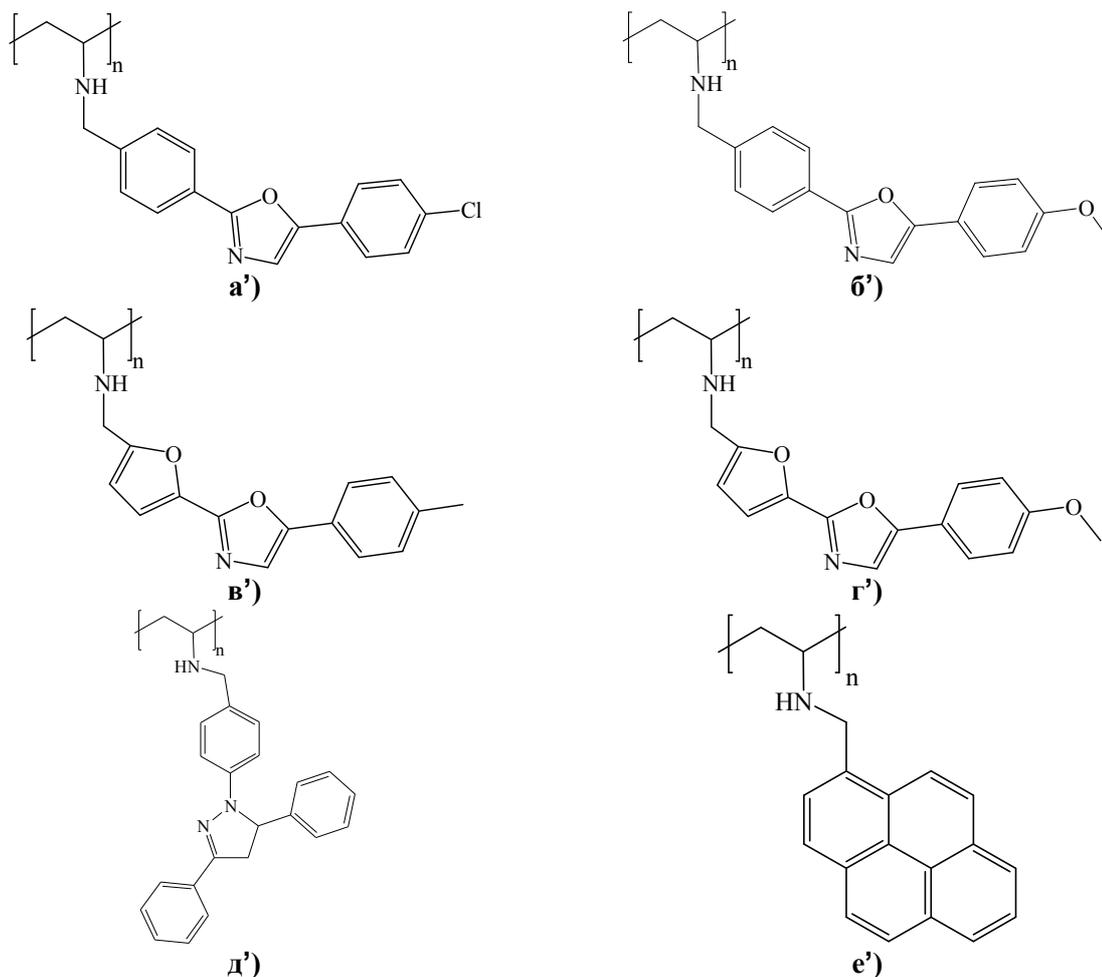


Схема 4.

Взаимодействие ПВАм и выбранных альдегидов в среде муравьиной кислоты проводили:

- а) в мягких условиях (кипячение 2-3 часа и осаждение продукта водой) и
- б) в жестких условиях (длительное кипячение, отгонка муравьиной кислоты на 80 – 90 % и осаждение ацетоном).

После длительного кипячения (6 часов, вариант б) реакционной смеси, состоящей из ПВАм, ароматического (или гетероциклического) альдегида, обладающего люминесценцией, и муравьиной кислоты, взятой в избытке, которую потом отгоняли на 80 – 90%, густой остаток (с целью исключения из образца модифицированного ПВАм избыточного количества люминофоров) двукратно обрабатывали ацетоном, ацетон отделяли, продукт сушили, проверяли на чистоту. Следует отметить, что нежелательные взаимодействия между разными функциональными группами полимера, в случае проведения реакции в жестких условиях, могут быть усилены эффектом близости функциональных групп и поэтому могут проходить побочные реакции, например, между аминогруппами и, нежелательными для нас, но побочно образовавшимися в процессе проведения реакции Гофмана, карбоксильными группами. Такие взаимодействия ведут к разветвлению или перекрестному связыванию, а также к сшиванию участков полимерной цепи или разных полимерных цепей. Мы наблюдали, что образцы полимеров, полученные в жестких условиях, растворимы только в очень полярных растворителях, например, таких как муравьиная кислота, крайне ограничено растворимы в ацетонитриле, этиленгликоле. По этой причине основными объектами спектральных исследований были образцы, полученные в мягких условиях (вариант а).

Модификацию ПВАм мы также провели иным путем – взаимодействием ПВАм с выбранными нами альдегидами и последующим восстановлением образовавшихся оснований Шиффа NaBH_4 ($-\text{HC}=\text{N}$ -группы до $-\text{H}_2\text{C}-\text{NH}$ -мостика) с формированием N-арилметил- и N-гетарилметилсодержащих продуктов, аналогичных полученным нами ранее по реакции Лейкарта-Валлаха (Схема 5).

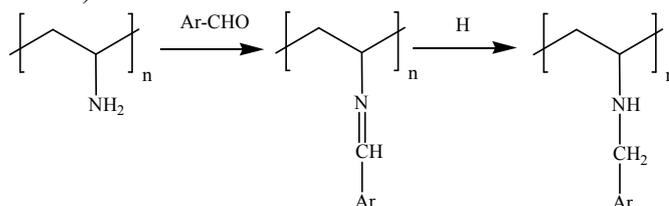


Схема 5. Альтернативный путь получения N-арилметил- и N-гетарилметилсодержащих продуктов.

Полученные образцы модифицированных полимеров - вещества белого или желтоватого цвета, труднорастворимы в воде и большинстве органических растворителей, однако легко растворимы в водных растворах муравьиной кислоты и её смесях с органическими растворителями, характеризуются наличием флуоресценции в твердом состоянии и в растворах.

В результате возможного загрязнения продуктов исходными люминофорами контроль чистоты конечных продуктов проводили методом ТСХ – полимеры оставались на линии старта, а флуоресцентные и иные растворимые загрязнения перемещались по пластинке в зависимости от выбранного растворителя и R_f исходных люминофоров. Очистка конечных продуктов проводилось путем переосаждения из муравьинокислых растворов и промывки ацетоном или спиртами (метанолом, этанолом).

Проведенные исследования (ИК спектры, электронные спектры поглощения и флуоресценции) подтверждают образование отмеченных выше привитых полимерных структур **а'** – **е'**.

На ИК-спектрограмах модифицированных ПВАм некоторые изменения испытывает полоса в области $2300-3600 \text{ см}^{-1}$, а также суммарная полоса поглощения в области $1600-1700 \text{ см}^{-1}$. Для всех соединений суммарная полоса, которая находится в интервале $1000-1500 \text{ см}^{-1}$ изменяет свой вид в связи с изменением относительной интенсивности составляющих ее полос. По существу этот участок спектра является как бы "отпечатком пальцев" для данного полимера (Пример Рис. 16).

Все полученные модифицированные полимеры исследовали на наличие для них люминесценции в твердом состоянии и в растворах (в органических и смешанных растворителях). В качестве органического растворителя, с одной стороны, могут быть выбраны ацетонитрил или этилацетат, как частично растворяющие полученные вещества, однако лучшая растворимость полимеров достигается в смеси этилацетат – муравьиная кислота (15 : 1). Все полученные мо-

дифицированные сополимеры, подобно исходным соединениям, имеют интенсивную люминесценцию. Данные представлены в таблице 1 (см. также рисунок 2).

Таблица 1. Спектральные характеристики исходных люминофоров и модифицированных ПВАм (растворитель: этилацетат – муравьиная кислота (15 : 1))

№ соед. (превращение)	Поглощение, λ , нм ($\nu_{\text{макс}}$ 10^{-3} , см^{-1})		Люминесценция, λ , нм ($\nu_{\text{макс}}$ 10^{-3} , см^{-1})	
	Альдегида	Модифицированного ПВАм	Альдегида	Модифицированного ПВАм
I (а→а')	341 (29.3)	339 (29.5)	471 (21.2)	465 (21.5)
II (б→б')	358 (27.9)	356 (28.1)	480 (20.8)	450 (22.2)
III (в→в')	351 (28.5)	350 (28.6)	501 (20.0)	489 (20.4)
IV (г→г')	362 (27.6)	360 (27.8)	530 (18.9)	486.5 (20.6)
V (д→д')	370 (27.0)	370 (27.0)	495 (20.2)	492 (20.3)
VI (е→е')	364 (27.5)	360 (27.8)	453 (22.1)	435.5 (23.0)

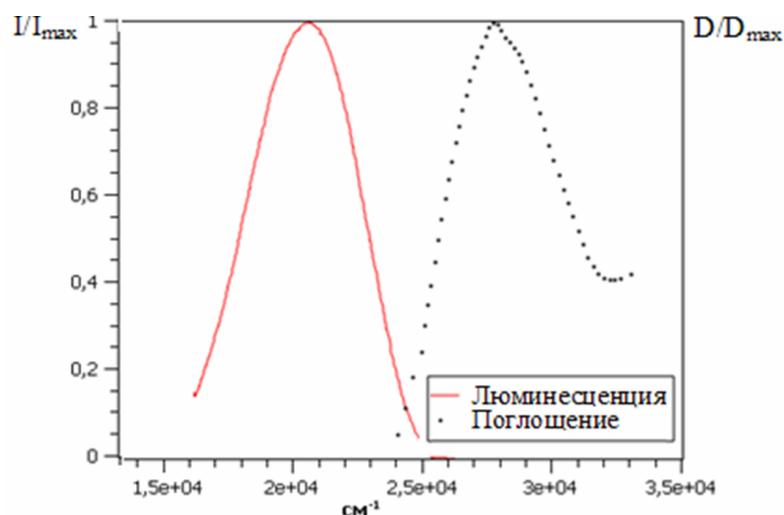


Рисунок 2. Спектры поглощения (показана только длинноволновая полоса) и люминесценции IVг' (растворитель: этилацетат – муравьиная кислота (15 : 1)).

Анализ электронных спектров поглощения и спектров флуоресценции растворов исходных люминофоров и производных ПВАм с боковыми N-арилметиленовыми- и N-гетарилметиленовыми группами [...-CH₂-CH(NH-CH₂-Ar)-... и ...-CH₂-CH(NH-CH₂-Het)-...], соответственно, показывает, что как исходные соединения Ia - VIe, так и ПВАм с указанными привитыми группами (Ia' - VIe') интенсивно флуоресцируют (Таблица 1). При этом, как правило, для спектров флуоресценции растворов полимерных образцов характерен максимум флуоресценции смещенный в коротковолновую область по сравнению с аналогичным для растворов исходных альдегидов вследствие произошедшей замены в хромофорной цепи альдегидной группы на метиленовую. Следует отметить, что в области максимумов длинноволновых полос поглощения и флуоресценции наблюдаются незначительные изменения колебательной структуры полос. Таким образом, установлено, что в цепи макромолекул в боковых аминогруппах содержатся привитые фрагменты, отвечающие за поглощение и люминесценцию полученных образцов в области 300–600 нм, которые во время синтеза целевых полимерных продуктов целенаправленно нами вводились в ПВАм.

Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных соединений (в таблетках KBr) измерялись в диапазоне 400 – 4000 см^{-1} на спектрометре ALPNA производства Bruker, измерительный модуль ALPNA-P (для измерений нарушения Полного Внутреннего Отображения), Кри-

сталл-алмаз. Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Hitachi-3210", спектры флуоресценции - на спектрофотометре "Hitachi 850".

Синтез ПВАм (превращение ПАА в ПВАм по реакции Гофмана). В колбу вместимостью 500 мл, снабженную механической мешалкой, загружали смесь раствора NaClO (40 мл с массовой концентрацией активного хлора 14-15 %) и 15 М раствора NaOH (5 мл) и охлаждали до -10°C . Раствор 5 г полиакриламида в 20 г H_2O быстро охлаждали до 0°C и при интенсивном перемешивании добавляли в реакционную колбу. Через 1,5 часа перемешивания в реакционную смесь добавляли 165 мл раствора 11 М раствора NaOH, предварительно охлажденного до -10°C . выдерживали 30 минут при -10°C , а потом сутки при 0°C . Полученный полимер из реакционной смеси осаждали подкислением хлоридной кислотой до $\text{pH} = 2$, оставляли на сутки. Далее раствор декантировали, осажденный полимер в виде гидрохлорида ПВАм собирали со стенок посуды, переосаждали ацетоном и сушили на воздухе.

Синтез производных поливиниламина по реакции Лейкарта-Валлаха (Общая методика). В круглодонной колбе вместимостью 50 мл, снабженной обратным холодильником, при нагревании на глицериновой (мягкий режим получения, $t = 100^{\circ}\text{C}$) или песчаной (жесткий режим получения, $t = 120^{\circ}\text{C}$) бане растворяли 0,5 г ПВАм в муравьиной кислоте (концентрация основного вещества 98 %). После растворения ПВАм в реакционную смесь при перемешивании прибавляли 0,05 – 0,1 г ароматического или гетероароматического альдегида и нагревание реакционной смеси продолжали от 2 до 6 часов. В случае мягкого режима получения продукт через 2-3 часа осаждали водой путем разбавления в 4 – 5 раз, а при жестком режиме получения через 5 – 6 часов муравьиную кислоту отгоняли на 80 – 90 %, остаток двукратно обрабатывали ацетоном.

Альтернативный путь синтеза производных ПВАм - образование оснований Шиффа и восстановление их NaBH_4 (Общая методика). К раствору 1 г ПВАм в этилацетате прибавляли этилацетатный раствор 0,3 г ароматического или гетероциклического альдегида. Реакционную смесь нагревали (до 80°C) при перемешивании в течение 2-3 часов. К реакционной смеси прибавляли 0,6 г NaBH_4 в 10 мл H_2O , затем добавляли 5 мл метанола и смесь перемешивали 3-5 часов (до полного исчезновения окраски). Пробу анализировали методом ТСХ на полноту прохождения реакции. Растворитель частично отгоняли, образовавшийся осадок фильтровали, сушили.

Выводы

1. Оптимизировано превращение ПАА реакцией Гофмана в ПВАм. Полученный полимер характеризуется высокой степенью конверсии амидных групп в аминогруппы. Достоверность получения ПВАм подтверждена реакцией диазотирования и ацилирования полученных образцов ПВАм. Структура ПВАм подтверждается данными ИК-спектроскопии, pH-метрическим титрованием и проведенными химическими реакциями. Полученный продукт является сополимером виниламина, акриламида и акриловой кислоты.

2. Показано, что реакцией Лейкарта-Валлаха достигается эффективное превращение ПВАм в его производные с боковыми ароматическими [...— CH_2 — $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Ar})$ —...] или гетероциклическими [...— CH_2 — $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Het})$ —...] фрагментами. Для получения указанных продуктов также изучен альтернативный путь синтеза производных ПВАм – через образование оснований Шиффа и восстановление их NaBH_4 . Строение образцов модифицированного ПВАм подтверждено ИК- и электронными спектрами поглощения и спектрами флуоресценции.

3. Производные ПВАм, содержащие N-арилметиленовые- и N-гетарилметиленовые группы [...— CH_2 — $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Ar})$ —...] и [...— CH_2 — $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Het})$ —...], соответственно, мало-растворимы в воде, неполярных органических, частично растворимы в полярных растворителях и легко-растворимы в кислых растворах, обладают люминесценцией как в твердом состоянии, так и в растворах. Изучены спектральные характеристики полимеров в растворах смешанного растворителя - этилацетат-муравьиная кислота.

Литература / References

1. Shkumat A. P., Semenchenko V. V. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XII. N-Substituted polyacrylamide and copolymers N-getarylsudstituted acrylamide, getarylacrylate, acrylamide and acrylic acid. *Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser.* **2016**. Vol. 27(50), P.60–71.

2. Shkumat A. P., Ivanova U. S. The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. XIII. Copolymers of acrylamide and acrylic acid with 3-aryl-1-phenyl-5-(2-furyl)-2-pyrazolines. *Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser.* **2017**, Vol. 29(52), P.61–68.
3. Stackman R. W., Summerville R. H. Water Soluble Poly-N-Vinylamides: Synthesis and Physicochemical Properties. *Chem. Prod. Res.* **1985**, Vol. 24, P. 242-246.
4. Pinschmidt R.K. Polyvinilamine at Last. *J. Polym. Sci.* **2010**, Vol. 48, P. 2257-2283.
5. Cahari A., Coqueret X., Lablache-Combiere A., Loucheux C. Preparation of polyvinylamine from polyacrylamide: a reinvestigation of the Hofmann reaction. *Makromol. Chem.* **1993**, Vol. 194, P. 1879-1891.
6. Zhao H., Li Q., Xu W., Huang F. Study on synthesis and thermal property of polyvinylamine. *Trans Tech Publications* **2011**, V. 150, P. 1500-1503.

Поступила до редакції 8 жовтня 2018 р.

А.П. Шкумат*, Р.В. Чех*. Пошук нових люмінофорів із заданими фізико-хімічними і хімічними властивостями. XVI. N-Арилметиле-н- і N-гетарилметиле-н-похідні полівініламіна.

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

Досліджене перетворення поліакриламід (ПАА) в полівініламін (ПВАМ) реакцією Гофмана і подальше перетворення аміногруп полімера реакцією Лейкарта-Валлаха. Достовірність перетворення ПАА в ПВАМ підтверджена реакцією діазотування і ацилювання отриманих зразків ПВАМ і проведеними кольоровими реакціями продуктів перетворення ПВАМ. Структура ПВАМ також підтверджується даними ІЧ-спектроскопії та рН-метричним титруванням. Отриманий продукт є сополімером вініламіна (до 80%), акриламід і акрилової кислоти. Синтези N-арилметиле-н- і N-гетарилметиле-н-заміщених ПВАМ здійснені відновним алкілюванням аміногруп ПВАМ ароматичними і гетероциклічними альдегідами [5-(4-хлорфеніл)-2-(4-формілфеніл)оксазол-1,3, 5-(4-метоксифеніл)-2-(4-формілфеніл)оксазол-1,3, 5-(4-метилфеніл)-2-(5-формілфуріл-2)оксазол-1,3, 5-(4-метоксифеніл)-2-(5-формілфуріл-2)оксазол-1,3, 3,5-дифеніл-1-(4-формілфеніл)-2-піразолін, пірен-3-альдегід], що мають люмінесценцію, у присутності мурашиної кислоти. Вказані похідні ПВАМ отримані також шляхом послідовного утворення з аміногрупами елементарних ланок основ Шиффа і відновлення їх NaBH_4 . Похідні ПВАМ, що містять N-арилметиле-н-ові та N-гетарилметиле-н-ові групи [...-CH₂-CH(NH-CH₂-Ar)-... і ...-CH₂-CH(NH-CH₂-Het)-...], відповідно, малорозчинні у воді, неполярних органічних, частково розчиняються в полярних розчинниках і легко розчинні в кислих розчинах. Отримані зразки модифікованого ПВАМ, що містять елементарні ланки [...-CH₂-CH(NH-CH₂-Ar)-... і ...-CH₂-CH(NH-CH₂-Het)-...], мають люмінесценцію як в твердому стані, так і в розчинах. Вивчені ІЧ-спектри (твердий стан) ПВАМ і модифікованих продуктів, спектри поглинання і люмінесценції N-арилметиле-н- і N-гетарилметиле-н-заміщених ПВАМ (у розчинах змішаного розчинника - етилацетат-мурашина кислота). Максимуми флуоресценції похідних ПВАМ зміщені в короткохвильову область у порівнянні з аналогічними для розчинів вихідних альдегідів внаслідок зменшення хромофорної ланцюга через заміну альдегідної групи на метиле-нову.

Ключові слова: синтез, полівініламін (ПВАМ), люмінофори, ІЧ-спектри, спектри поглинання і флуоресценції.

A.P. Shkumat*, R.V. Chekh*. Search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties XVI. N-arylmethylene- and N-hetarylmethylene- substituted for polyvinylamine.

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

Investigation of transformation of polyacrylamide (PAA) in the polyvinylamine (PVAm) the reaction of Hofmann and further transformation of NH₂-groups polymer by the Leuckart—Wallach reaction. The reliability of the transformation of PAA into PVAm is confirmed by the reaction of diazotization and acylation of the samples obtained by PVA and by the color reactions of the PVAm transformation products. The structure of PVAm is also confirmed by data from IR spectroscopy and pH-metric titration. The product obtained is a vinylamine copolymer (up to 80%), acrylamide and acrylic acid. Syntheses of N-arylmethylene- and N-hetarylmethylene substituted PVAm, is carried out by the reduction alkylating of NH₂-groups of PVAm by aromatic and heterocyclic aldehydes [5-(4-chlorophenyl)-2-(4-formylphenyl)oxazol-1,3, 5-(4-methoxyphenyl)-2-(4-formylphenyl)oxazol-1,3, 5-(4-methylphenyl)-2-(5-formylfuryl-2)oxazol-1,3, 5-(4-methoxyphenyl)-2-(5-formylfuryl-2)oxazol-1,3, 3,5-diphenyl-1-(4-formylphenyl)-2-pyrazoline, pyrene-3-aldehyde, possessing luminescence, in presence formic acid. The

indicated derivatives of PVAm are got also by successive formation with NH_2 -groups of elementary links of grounds of Schiff and reduction of them NaBH_4 . The derivatives of PVAm containing N-arylmethylene and N-hetarylmethylene groups [...- CH_2 - $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Ar})$ - ... and ... - CH_2 - $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Het})$ - ...], respectively], low-grade in water, nonpolar organic, partially soluble in polar solvents and readily soluble in acid solutions. The got standards of modified PVAm, containing elementary links of ...- CH_2 - $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Ar})$ -... and ...- CH_2 - $\text{CH}(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Het})$ -..., luminesce both in the hard state and in solutions. IR-spectra (hard state) PVAm and modified foods is studied, spectrums of absorption and luminescence of N-arylmethylene- and N-hetarylmethylene substituted for PVAm, (in solutions of the mixed solvent is ethyl acetate - formic acid). The fluorescence maxima of PVAm derivatives are shifted to the short-wave region in comparison with similar solutions for initial aldehydes due to the reduction of the chromophore chain through the replacement of the aldehyde group with methylene.

Keywords: synthesis, polyvinylamine (PVAm), luminophores, UV-, IR- spectrums, spectrums of absorption and fluorescence.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 31 (54), 2018

УДК 544.188:544.353.2

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ В АЦЕТОНИТРИЛЕ:
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ****Д.О. Новиков ^{*,a}, О.Н. Калугин ^{*,b}**

** Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра неорганической химии пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

a. e-mail: dmitrynovikovs@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3584-4521

b. e-mail: onkalugin@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3273-9259

В работе представлены результаты квантово-химического исследования сольватоккомплексов катиона меди (II) с ацетонитрилом (AN), тетрафтороборат анионом (BF_4^-) и 3-гидроксифлавоном (flv) состава $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ с использованием теории функционала плотности (DFT) на уровне M06-2X/6-311++G(d,p). При интерпретации полученных результатов особое внимание уделено геометрии сольватоккомплексов, а также топологии электронной плотности в терминах нековалентных взаимодействий (NCI). Было установлено что молекула flv является монодентатным лигандом, координирующимся атомом кислорода карбонильной группы по отношению к катиону меди (II). При образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ внутримолекулярная водородная связь между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбонильной группы, существующая в изолированной молекуле flv, разрывается. При образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ разрыв внутримолекулярной водородной связи сопровождается значительным разворотом подвижного фенильного кольца относительно планарного хромонового фрагмента молекулы flv. В случае вхождения BF_4^- аниона в первую координационную сферу катиона меди (II) образуется внутримолекулярная водородная связь между атомом водорода гидроксильной группы молекулы flv и ближайшим атомом фтора аниона BF_4^- . Анализ нековалентных взаимодействий показал, что водородная связь между атомом водорода гидроксильной группы и ближайшим атомом фтора BF_4^- аниона оказывается гораздо прочнее, чем внутримолекулярная водородная связь в молекуле flv. Данное обстоятельство, а также тот факт, что фенильное кольцо молекулы flv в комплексе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ оказывается внутренне-стабилизированным слабым Ван-дер-Ваальсовым притяжением между атомами кислорода хромонового фрагмента и ближайшими атомами водорода фенильного кольца, позволяет заключить, что комплекс $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ является более стабильным по сравнению с $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, теория функционала плотности, тетрафтороборат меди, ацетонитрил, 3-гидроксифлавонон, комплексообразование, водородная связь.

Введение

Флавонолы представляют собой хорошо известный класс природных полифенольных производных, имеющих широкую биологическую активность [1]. Данный класс соединений является антиоксидантами [2] и хелатирующими агентами для множества металлов [3-5]. Благодаря эффекту внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT механизм) [6], флавоноиды активно используются как флуоресцентные зонды для различных сред [7-8], ферментов [9] и катионов металлов [10-11]. В исследованиях процессов комплексообразования катионов металлов с флавонолом наряду с перхлоратами зачастую используют тетрафторобораты благодаря хорошей растворимости соответствующих солей как в воде, так и в неводных растворителях, а также большей безопасности по сравнению с перхлоратами [12-13].

Одним из наиболее распространенных методов исследования комплексов металлов с флавоноидами является спектроскопия [14-16]. О природе взаимодействия лиганда с центральным атомом судят по изменению пиков поглощения либо флуоресценции флавонолов, а также по появлению новых полос. Такой подход позволяет ответить на вопрос существования ESIPT механизма в данном комплексе, однако другие аспекты микроструктуры сольватоккомплекса остаются в тени. Наиболее детальную информацию о микроструктуре подобных комплексов можно получить методами квантовой химии.

Теория функционала плотности (DFT) часто применяется для исследования структуры систем, содержащих металл и органический лиганд [17-31]. Полученные таким образом результа-

ты, более чем удовлетворительно коррелируют с информацией, полученной из альтернативных методов исследования структуры комплексов. Обменно-корреляционный гибридный функционал B3LYP [32-33] является наиболее часто встречаемым методом DFT в применении к подобным системам [26-31]. Однако, ряд исследований показал, что данный функционал является неточным для систем со значительным дисперсионным взаимодействием [34-35], которые проявляются в комплексах, содержащих d-металл. Два подхода, позволяющих избежать эту проблему это – DFT-D2 метод [36-38] и потенциалы группы Миннесота [39]. Было показано, что оба эти подхода позволяют добиться значительного улучшения точности расчета, сравнивая результаты последних с уже имеющимися в GMTKN30 [40-41] базе данных термодинамики, кинетики и нековалентных взаимодействий [42]. Однако, было показано, что для описания нековалентных взаимодействий в системах, содержащих переходный металл, более предпочтительным является использование именно функционалов группы M06, например, M06-2X [39, 43]. Также, выбор функционала M06-2X предпочтителен для систем с высокой подвижностью лигандов, где минимум энергии выражен неявно [39].

Методы квантовой химии кроме детальной информации о структуре молекул и ион-молекулярных комплексов позволяют также детально исследовать распределение электронной плотности в подобного рода системах. Наибольший интерес с этой точки зрения представляют методы, позволяющие анализировать не только валентные взаимодействия, но и слабые нековалентные взаимодействия в межмолекулярных и ион-молекулярных комплексах. Среди целого ряда методов анализа топологии электронной плотности (теория Бейдера, метод NBO и др.) особого внимания заслуживает подход, основанный на анализе приведенного градиента электронной плотности [44]:

$$s = \frac{1}{2(3\pi)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (1)$$

где ρ – электронная плотность.

Индекс нековалентных взаимодействий (s) позволяет изучить домены электронной плотности, которые соотносятся со слабыми взаимодействиями, а именно – как домены, имеющие низкое значение электронной плотности и нулевой градиент электронной плотности (1). Сила и природа взаимодействия (притяжение либо отталкивание) могут быть установлены путем умножения электронной плотности на знак второго собственного значения Гессииана плотности (λ_2) [44].

Целью данной работы было исследование микроструктуры различных сольватоккомплексов катиона $\text{Cu}(\text{II})$ в ацетонитриле с BF_4^- анионом и молекулой 3-гидроксифлавона (flv) в качестве лигандов. Спектроскопией абсорбции рентгеновских лучей (EXAFS) было установлено что сольватоккомплекс $\text{Cu}(\text{II})$ в ацетонитриле имеет октаэдрическую структуру, координируя 6 молекул растворителя вокруг центрального атома [45]. Из результатов кондуктометрического эксперимента известно, что сольватоккомплексы двухзарядных катионов металлов в ацетонитриле могут либо содержать либо не содержать анион в первой координационной сфере центрального атома [46]. Поэтому были изучены все возможные комбинации сольватоккомплекса $\text{Cu}(\text{II})$ в ацетонитриле, а именно: $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ исходя из того, что в реальном эксперименте предполагается изучение ацетонитрильных растворов $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$. Дополнительно была исследована планарная конформация молекулы flv. Особое внимание было уделено внутримолекулярной водородной связи в молекуле flv при формировании сольватоккомплексов, так как от этого напрямую зависит возможность ESIPT перехода в исследуемых системах.

Методика проведения расчетов

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием теории функционала плотности (DFT) в программном пакете Gaussian 09 [47] с использованием функционала M06-2X в базисе 6-311++G(d,p). Как было показано в работе [48], использование функционала M06-2X в комбинации с трижды-дзета валентно-ращепленным базисом Попла с поляризационными функциями на атомах водорода и тяжелых атомах (6-311++G(d,p)) является удовлетворительным компромиссом с точки зрения структурных, энергетических и электронных свойств систем

со значительным дисперсионным взаимодействием. Для расчетов были использованы сетка интегрирования, задаваемая внутренним ключом “Ultrafine” с критериями сходимости по умолчанию. После оптимизации геометрии следовал анализ на отсутствие отрицательных гармонических частот, чтобы убедиться в достижении истинного минимума энергии. Все расчеты были выполнены в среде растворителя (ацетонитрила) в рамках модели реактивного поля Онзагера [49]. К сожалению, выполнить оптимизацию геометрии комплексов, особенно содержащих молекулу 3-гидроксифлавона, с использованием более совершенных методов описания эффектов среды, включая различные варианты PCM и COSMO, не удалось.

Исследование нековалентных взаимодействий было проведено с использованием программного пакета MultiWFN [50], используя равномерное построение пространственной сетки с шагом в 0.1 а.е. Слабые нековалентные взаимодействия были идентифицированы на соответствующей сетке по значению электронной плотности $\rho < 0.05$ а.е.

Результаты и обсуждение

Геометрия комплексов

Оптимизация геометрии молекулы flv была проведена для планарной конформации, в которой атом водорода гидроксильной группы развернут в сторону карбоксильной группы хромонового фрагмента молекулы. При этом наблюдался незначительный разворот фенильного кольца относительно хромонового фрагмента (Рис. 1). Двугранный угол между атомами $\angle C_3C_2C_{11}C_{16}$ составил -17.7° . Подобные результаты хорошо согласуются с квантово-химическими расчетами с использованием теории функционала плотности, проведенными на уровнях B3LYP/6-31G*[51] и B3LYP/6-31G(d,p) [52]. Помимо этого, ранее было проведено рентгено-структурное исследование монокристаллов flv [53]. Сравнение геометрических характеристик, полученных экспериментальным и расчетным методами приведено в Таблице 1. Высокая сходимость исходной геометрии молекулы flv, рассчитанной методом M06-2X/6-311++G(d,p) с экспериментальными рентгеноструктурными данными свидетельствует о корректности выбора метода учета функционала плотности и набора базисных функций.

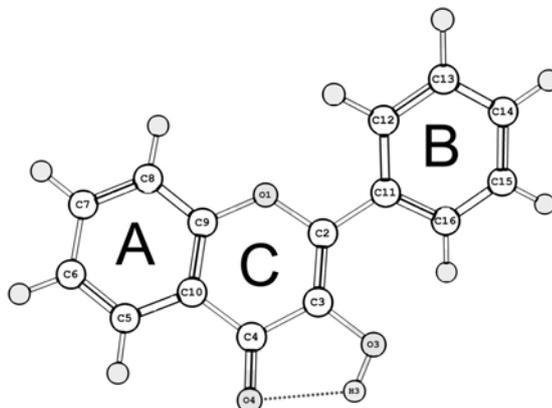


Рисунок 1. Оптимизированная структура планарной конформации молекулы 3-гидроксифлавона.

Геометрия комплексов $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$, представленная в Таблице 1, свидетельствует о том, что комплексообразование молекулы flv с катионом меди (II) существенно не влияет на длины и углы связей кольца А хромонового фрагмента и фенильного кольца В молекулы flv. Однако в кольце С хромонового фрагмента при комплексообразовании длины связей O_1C_2 и C_3C_4 уменьшаются, в то время как длина связей C_2C_3 и C_4O_4 увеличивается. Длина связи C_4C_{10} остается постоянной в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, и уменьшается в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$. Подобный феномен был обнаружен ранее, при исследовании систем $[\text{MgClO}_4(\text{AN})_5]^+$ и $[\text{Ni}(\text{AN})_6]^{2+}$ [46].

В Таблице 2 приведены расстояния между атомом Cu(II) и координирующими центрами лигандов в исследованных комплексах. В сольватокомплексе $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$ было обнаружено искажение тетраэдрической структуры, обусловленное эффектом Яна-Теллера [54], при этом осе-

вые молекулы лиганда оказываются на большем от центрального атома расстоянии (2.33\AA), чем экваториальные (2.07\AA). В комплексах состава $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ молекула flv и BF_4^- анион замещают молекулы ацетонитрила, находящиеся именно в экваториальной плоскости центрального атома, при этом искажение октаэдрической структуры сохраняется. Следует обратить внимание, что в комплексе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$, молекула flv и BF_4^- анион находятся ближе к атому $\text{Cu}(\text{II})$, чем соответствующие частицы в комплексах $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$. Также, расстояния от осевых молекул ацетонитрила до центрального атома (2.12\AA и 2.24\AA) сокращаются. Это свидетельствует о структуроукрепляющем эффекте BF_4^- аниона на комплекс $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$.

Таблица 1. Геометрические характеристики молекулы flv (**Ia**), а также комплексов $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ (**II**) и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ (**III**), полученные методом M06-2X/6-311++G(d,p). Для сравнения приведены соответствующие параметры по экспериментальным рентгеноструктурным данным монокристалла 3-гидроксифлавона [45] (**Ib**)

Связь	Ia	Ib	II	III	Угол	Ia	Ib	II	III
O_1C_2	1.363	1.369	1.349	1.347	$\text{O}_1\text{C}_2\text{C}_3$	120.2	119.7	122.3	120.7
C_2C_3	1.358	1.363	1.365	1.372	$\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$	121.9	122.8	120.4	120.2
C_3C_4	1.460	1.457	1.449	1.438	$\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_{10}$	115.4	116.0	115.5	117.0
C_4C_{10}	1.457	1.446	1.456	1.439	$\text{C}_4\text{C}_{10}\text{C}_9$	118.7		119.6	118.5
C_{10}C_5	1.404	1.387	1.407	1.410	$\text{C}_9\text{C}_{10}\text{C}_5$	119.3	117.9	118.9	119.1
C_5C_6	1.377	1.366	1.376	1.374	$\text{C}_{10}\text{C}_5\text{C}_6$	120.1	121.2	120.1	119.8
C_6C_7	1.405	1.372	1.406	1.409	$\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_7$	119.8	120.8	120.0	120.1
C_7C_8	1.379	1.385	1.379	1.378	$\text{C}_6\text{C}_7\text{C}_8$	121.0	120.1	121.0	121.1
C_8C_9	1.398	1.401	1.396	1.397	$\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_9$	118.8	118.7	118.5	118.4
C_9C_{10}	1.394	1.392	1.394	1.397	$\text{C}_8\text{C}_9\text{C}_{10}$	121.0	121.2	121.5	121.5
C_9O_1	1.352	1.377	1.355	1.352	$\text{C}_{10}\text{C}_9\text{O}_1$	122.1	123.4	121.4	121.2
C_2C_{11}	1.471	1.474	1.475	1.472	$\text{C}_9\text{O}_1\text{C}_2$	121.7	120.2	120.7	121.9
$\text{C}_{11}\text{C}_{16}$	1.401	1.389	1.399	1.402	$\text{O}_1\text{C}_2\text{C}_1$	112.2	111.1	112.2	112.6
$\text{C}_{16}\text{C}_{15}$	1.389	1.364	1.391	1.389	$\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$	121.7	122.7	121.3	122.0
$\text{C}_{15}\text{C}_{14}$	1.391	1.400	1.391	1.391	$\text{C}_{11}\text{C}_{16}\text{C}_{15}$	120.0	121.0	120.0	119.8
$\text{C}_{14}\text{C}_{13}$	1.391	1.377	1.391	1.392	$\text{C}_{16}\text{C}_{15}\text{C}_{14}$	120.6	121.3	120.1	120.6
$\text{C}_{13}\text{C}_{12}$	1.387	1.397	1.387	1.387	$\text{C}_{15}\text{C}_{14}\text{C}_{13}$	119.6	118.5	120.0	119.8
$\text{C}_{12}\text{C}_{11}$	1.401	1.394	1.399	1.402	$\text{C}_{14}\text{C}_{13}\text{C}_{12}$	120.2	120.0	120.2	120.1
C_4O_4	1.226	1.232	1.238	1.257	$\text{C}_{13}\text{C}_{12}\text{C}_{11}$	120.5	121.3	120.0	120.4
C_3O_3	1.351	1.357	1.354	1.344	$\text{C}_{12}\text{C}_{11}\text{C}_{16}$	119.1	117.8	119.1	119.2
O_3H_3	0.973	0.960	0.964	0.981	$\text{C}_3\text{C}_4\text{O}_4$	119.3	119.8	123.6	119.8
	Расстояния				$\text{O}_4\text{H}_3\text{O}_3$	118.0	120.8	157.3	103.6
$\text{O}_4\dots\text{O}_3$	2.631	2.677	2.716	2.715	$\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3$	83.2	82.5	59.08	80.76
$\text{O}_4\dots\text{H}_3$	2.030	2.200	3.625	2.312	$\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_3$	104.8	109.0	110.7	111.1
$\text{C}_4\dots\text{H}_3$	2.244	-	3.172	2.448	$\text{C}_3\text{O}_3\text{Cu}$	-	-	96.57	80.38
$\text{O}_3\dots\text{Cu}$	-	-	3.452	3.768	$\text{C}_4\text{O}_4\text{Cu}$	-	-	152.7	131.5
$\text{O}_4\dots\text{Cu}$	-	-	2.026	1.996	$\text{O}_3\text{H}_3\text{Cu}$	-	-	28.95	111.6
$\text{O}_3\dots\text{B}$	-	-	-	3.228	$\text{O}_3\text{H}_3\text{F}^*$	-	-	-	158.1
$\text{O}_4\dots\text{B}$	-	-	-	3.784	$\text{H}_3\text{F}^*\text{B}$	-	-	-	103.0
$\text{H}_3\dots\text{B}$	-	-	-	2.484	$\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$	-17.7	5.5	-43.1	23.42
$\text{H}_3\dots\text{F}^*$	-	-	-	1.738	$\text{C}_4\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_3$	-179.2	-	157.4	20.82
-	-	-	-	-	$\text{C}_4\text{C}_3\text{O}_3\text{Cu}$	-	-	2.37	-24.9

Нековалентные взаимодействия в исследованных системах

Нековалентные взаимодействия в исследованных системах показаны в виде изоповерхностей на соответствующих рисунках 2 и 3. Синим цветом обозначено сильное притяжение, зеленым – слабое взаимодействие, красным – сильное отталкивание. Сферические кольца синим цветом были индикаторами образования сильной координационной связи между соответствующими парами атомов.

Планарная конформация молекулы flv в среде ацетонитрила стабилизируется слабым Ван-дер-Ваальсовым притяжением между атомами O₁ и O₃ хромонового фрагмента и ближайшими атомами водорода фенильного кольца. Об этом свидетельствует зеленый цвет изоповерхности электронной плотности между соответствующими парами атомов (Рис. 2). Дополнительно планарная конформация стабилизируется сильным притяжением между атомами Н₃ и O₄ (внутримолекулярная водородная связь). Двугранный угол $\angle C_3C_2C_{11}C_{16}$ в планарной конформации молекулы flv составляет -17.7°.

Таблица 2. Расстояния между центральным атомом Cu(II) и координирующими центрами лигандов (Å).

Система	Cu...N	Cu...F	Cu...O ₄	Cu...N[45]
[Cu(AN) ₆] ²⁺	2.07			
	2.07			
	2.07	—	—	1.99
	2.07			
	2.33			
	2.33			
[Cu(BF ₄)(AN) ₅] ⁺	2.07			
	2.04			
	2.07	2.43	—	—
	2.03			
	2.22			
[Cu(flν)(AN) ₅] ²⁺	2.07			
	2.05			
	2.09	—	2.03	—
	2.33			
	2.36			
[Cu(flν)(BF ₄)(AN) ₄] ⁺	2.06			
	2.04			
	2.12	2.36	2.00	—
	2.24			

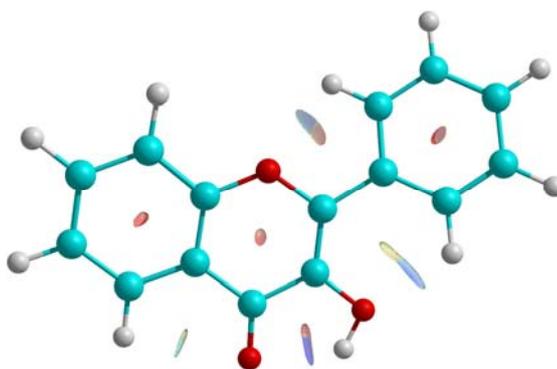


Рисунок 2. Структура молекулы 3-гидроксифлавона с поверхностью нековалентных взаимодействий со значением контура 0.5. Поверхность окрашена в сине-зелено-красных цветах в соответствии с $-0.02 \text{ a.e.} < \text{sign}(\lambda_2)\rho < 0.02 \text{ a.e.}$

Образование комплекса [Cu(AN)₆]²⁺ сопровождается формированием координационных связей между катионом Cu(II) и атомами азота окружающих центральный атом молекул ацетонитрила (Рис. 3А). В это же время строго октаэдрическая структура комплекса [Cu(AN)₆]²⁺ искажается при замене одной молекулы ацетонитрила на BF₄⁻ анион (Рис. 3Б). Такой эффект может быть объяснен слабым нековалентным взаимодействием отрицательно заряженной поверхности BF₄⁻ аниона и углеводородных «хвостов» окружающих молекул ацетонитрила.

В случае образования комплекса [Cu(flν)(AN)₅]⁺ (Рис. 3В) внутримолекулярная водородная связь Н₃О₄ разрывается из-за образования прочной координационной связи О₄Сu (синее кольцо

изоповерхности электронной плотности). Расстояние $\text{H}_3 \dots \text{O}_4$ становится равным 3.625 \AA , а угол $\angle \text{O}_4\text{H}_3\text{O}_3 = 157.3^\circ$. При этом стабилизация фенильного кольца относительно хромонового фрагмента нарушается (отсутствие слабого Ван-дер-Ваальсового притяжения между атомами O_1 и O_3 хромонового фрагмента и ближайшими атомами водорода фенильного кольца), что приводит к увеличению диэдрального угла $\angle \text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$ в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ до -43.1° .

Еще более интересный эффект можно наблюдать на примере системы $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ (Рис. 3Г). Здесь, наличие отрицательно заряженного иона BF_4^- в первой координационной сфере катиона меди (II), деформирует октаэдрическую структуру сольватокompлекса. При этом ближайшие молекулы ацетонитрила притягиваются углеводородным хвостом к отрицательно заряженной поверхности тетраэдрического BF_4^- . Подобно системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, в комплексе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ внутримолекулярная водородная связь разрывается. Расстояние $\text{H}_3 \dots \text{O}_4$ в этом случае равно 2.312 \AA , а угол $\angle \text{O}_4\text{H}_3\text{O}_3 = 103.6^\circ$. Однако, атом водорода H_3 ориентируется к близлежащему аниону BF_4^- . Так, расстояние $\text{H}_3 \dots \text{F}_1^*$ равно 2.484 \AA , расстояние $\text{H}_3 \dots \text{F}_1^* = 1.738 \text{ \AA}$, а угол $\angle \text{O}_3\text{H}_3\text{F}_1^* = 158.1^\circ$.

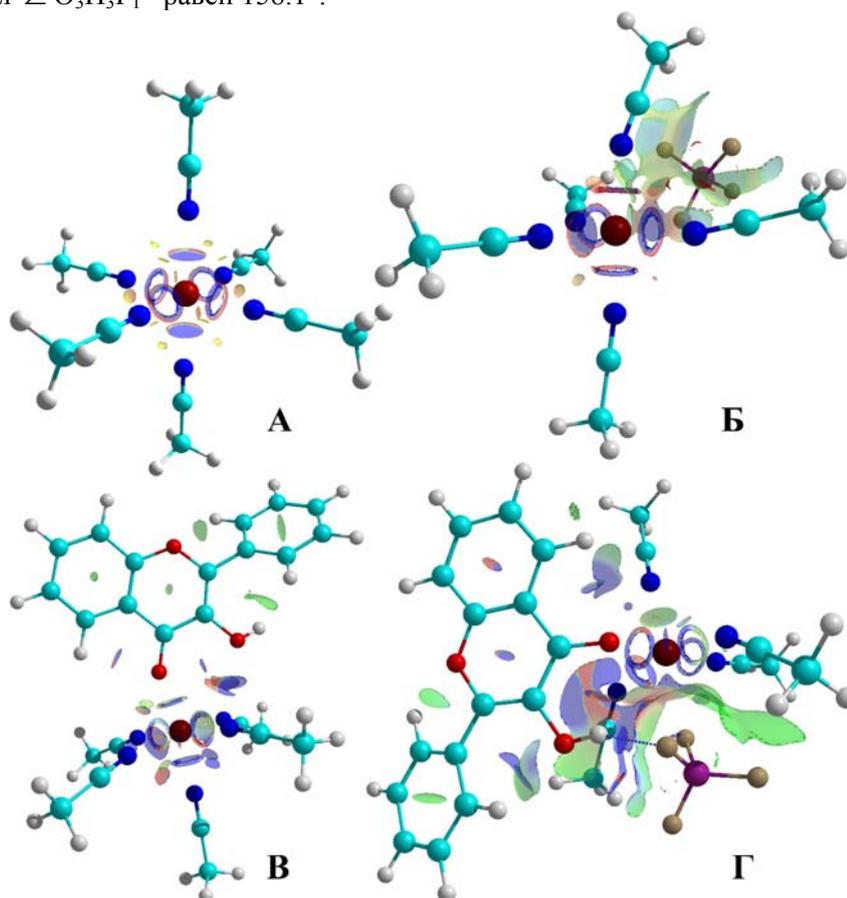


Рисунок 3. Структура сольватокompлексов $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$ (А), $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$ (Б), $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ (В) и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ (Г) с поверхностью нековалентных взаимодействий со значением контура 0.5. Поверхность окрашена в сине-зелено-красных цветах в соответствии с $-0.02 \text{ a.e.} < \text{sign}(\lambda_2)\rho < 0.02 \text{ a.e.}$

Помимо этого, на изоповерхности электронной плотности комплекса $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ можно наблюдать значительную по размерам, синюю область между атомами H_3 и F_1^* . Следовательно, можно утверждать об образовании внутримолекулярной водородной связи между атомом H_3 молекулы flv и ближайшим атомом F_1^* аниона BF_4^- . В комплексе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ фенильное кольцо молекулы flv остается стабилизированным слабым Ван-дер-Ваальсовым притяжением между атомами O_1 и O_3 хромонового фрагмента и ближайшими атомами водорода фенильного кольца, о чем можно судить по зеленому участку изоповерхности электронной плотности. В конечном итоге, двугранный угол $\angle \text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$ в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$

оказывается равным 23.4° , что значительно меньше чем соответствующий угол в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$.

Координация $\text{Cu}(\text{II})$ с молекулой flv проходит через атом O_4 , поскольку расстояния $\text{O}_4\cdots\text{Cu}$ равны 2.026 и 1.996Å в системах $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ соответственно. В это же время расстояния $\text{O}_3\cdots\text{Cu}$ равны 3.452 и 3.768Å в системах $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$, соответственно. Также, анализ нековалентных взаимодействий свидетельствует об образовании прочной координационной связи именно между атомами O_4 и Cu (синее кольцо изоповерхности электронной плотности). Это позволяет утверждать что молекула flv является монодентатным лигандом при вхождении в первую координационную сферу катиона меди (II) в ацетонитриле.

Анализ нековалентных взаимодействий в исследуемых системах показал, что внутрикомплексная водородная связь между атомом H_3 молекулы flv и ближайшим атомом F_1^* аниона BF_4^- оказывается намного сильнее чем внутримолекулярная водородная связь $\text{H}_3\cdots\text{O}_4$ в молекуле flv. В это же время, при образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, внутримолекулярная водородная связь в молекуле flv разрывается. Это позволяет предположить что комплекс $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ является более стабильным чем $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$. Вторым аргументом в пользу данного предположения есть то, что в комплексе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ фенильное кольцо оказывается внутренне-стабилизированным слабым Ван-дер-Ваальсовым притяжением между атомами O_1 и O_3 хромонового фрагмента и ближайшими атомами водорода фенильного кольца. Вследствие этого двугранный угол $\angle \text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$ в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ оказывается равным 23.4° , а в системе $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ – -43.1° . Ранее, было показано, что положение подвижного фенильного кольца стабилизируется гетероциклическим кольцом, в случае если значение диэдрального угла $\angle \text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{11}\text{C}_{16}$ не выходит за пределы $0^\circ < \theta < 30^\circ$ [46].

Стоит отметить, что вхождение BF_4^- аниона, и молекулы flv, в ближайшую координационную сферу катиона меди (II) незначительно влияет на расстояние между центральным атомом и координационными центрами молекул ацетонитрила. Расстояние между атомами Cu и O_4 в комплексах $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$, также меняется незначительно: 2.026Å и 1.996Å соответственно. Образование комплекса с молекулой flv влияет на положение BF_4^- аниона в сольватной оболочке катиона меди (II) незначительно. Данные факты позволяют утверждать, что нейтральные лиганды (flv и AN) являются равнозначными по отношению к центральному атому с одинаковым механизмом образования комплексной частицы через неподеленную пару электронов.

Заключение

В данной статье представлены результаты квантово-химического расчёта и анализа нековалентных взаимодействий четырёх сольваток комплексов катиона меди (II), а именно: $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$. Аналогичными методами была исследована планарная конформация молекулы 3-гидроксифлавона (flv). Анализ геометрических характеристик исследованных комплексов показал, что нейтральные лиганды (flv и AN) являются равнозначными по отношению к центральному атому, а молекула flv в первой координационной сфере катиона меди (II) не влияет значительно на положение BF_4^- аниона в сольватной оболочке. Из исследования геометрических характеристик в комбинации с анализом нековалентных взаимодействий был сделан вывод об образовании внутримолекулярной водородной связи в молекуле flv. Было показано, что молекула flv является монодентатным лигандом по отношению к центральному атому, а координация осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. При образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ было показано, что внутримолекулярная водородная связь в молекуле flv разрывается. В комплексе состава $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ было показано образование внутрикомплексной водородной связи между атомом водорода гидроксильной группы молекулы flv и ближайшим атомом фтора BF_4^- аниона. Таким образом, было показано, что сольваток комплекс $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ является более устойчивым по сравнению с $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, из-за образования прочной внутрикомплексной водородной связи и стабилизации подвижного фенильного кольца молекулы flv относительно строго планарного хромонового фрагмента.

Благодарности

Данная работа была выполнена в рамках научно-исследовательской работы "Органические модификаторы и ион-молекулярные системы и новые материалы на их основе для аналитического и электрохимического использования" (номер государственной регистрации 0118U002025) Министерства образования и науки Украины на базе кафедры неорганической химии химического факультета Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина. Авторы выражают благодарность Научно-техническому комплексу "Институт монокристаллов" НАН Украины за предоставление вычислительных ресурсов для проведения квантово-химических расчетов.

Литература / References

1. Andersen Ø. M., Markham K. R. *Flavonoids: Chemistry, biochemistry and applications*. 2005; p 1-1239.
2. Agati G., Azzarello E., Pollastri S., Tattini M. Flavonoids as antioxidants in plants: Location and functional significance. *Plant Sci.* **2012**, *196*, 67-76.
3. Birjees Bukhari S., Memon S., Mahroof Tahir M., Bhanger M. I. Synthesis, characterization and investigation of antioxidant activity of cobalt-quercetin complex. *J. Mol. Struct.* **2008**, *892*, 39-46.
4. Muntean D., Imre S., Vari C. E. Physico-chemical characterisation of zn-flavonols complexes. *Rev. Med. Chir. Soc. Med. Nat. Iasi.* **2007**, *111*, 1074-1078.
5. Bukhari S. B., Memon S., Mahroof-Tahir M., Bhanger M. I. Synthesis, characterization and antioxidant activity copper-quercetin complex. *Spectrochim. Acta, Part A* **2009**, *71*, 1901-1906.
6. Zhao J., Ji S., Chen Y., Guo H., Yang P. Excited state intramolecular proton transfer (esipt): From principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8803-8817.
7. Qin T., Liu B., Huang Y., Yang K., Zhu K., Luo Z., Pan C., Wang L. Ratiometric fluorescent monitoring of methanol in biodiesel by using an esipt-based flavonoid probe. *Sens. Actuators, B* **2018**, *277*, 484-491.
8. Hu Y., Gao X., Li X., Liang H., Zhang D., Liu C. The application of flavonoid derivatives as redox-responsive fluorescent probes in hydrophobic microenvironment. *Sens. Actuators, B* **2018**, *262*, 144-152.
9. Feng L., Liu Z. M., Hou J., Lv X., Ning J., Ge G. B., Cui J. N., Yang L. A highly selective fluorescent esipt probe for the detection of human carboxylesterase 2 and its biological applications. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *65*, 9-15.
10. Wu Y. S., Huang F. F., Lin Y. W. Fluorescent detection of lead in environmental water and urine samples using enzyme mimics of catechin-synthesized au nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1503-1509.
11. Yang S., Jiang W., Tang Y., Xu L., Gao B., Xu H. Sensitive fluorescent assay for Copper(II) determination in aqueous solution using quercetin-cyclodextrin inclusion. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 37828-37834.
12. Lu Y., Jia C., Yao Q., Zhong H., Breadmore M. C. Analysis of flavonoids by non-aqueous capillary electrophoresis with 1-ethyl-3-methylimidazolium ionic-liquids as background electrolytes. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1319*, 160-165.
13. Bogel-Lukasik R., Nobre Gonçalves L. M., Bogel-Lukasik E. Phase equilibrium phenomena in solutions involving tannins, flavonoids and ionic liquids. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1947-1953.
14. Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O., Pivovarenko V. G., Demchenko A. P. Flavonols and crown-flavonols as metal cation chelators. The different nature of Ba^{2+} and Mg^{2+} complexes. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5907-5914.
15. Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O., Pivovarenko V. G., Demchenko A. P. Flavonols as metal-ion chelators: Complex formation with Mg^{2+} and Ba^{2+} cations in the excited state. *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *127*, 89-100.

16. Jungbluth G., Rühling I., Ternes W. Oxidation of flavonols with Cu(II), Fe(II) and Fe(III) in aqueous media. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1946-1952.
17. Rodriguez-Santiago L., Sierka M., Branchadell V., Sodupe M., Sauer J. Coordination of Cu⁺ ions to zeolite frameworks strongly enhances their ability to bind NO₂: An *ab initio* density functional study. *JACS* **1998**, *120*, 1545-1551.
18. Holthausen M. C., Heinemann C., Cornehl H. H., Koch W., Schwarz H. The performance of density-functional/Hartree-Fock hybrid methods: Cationic transition-metal methyl complexes MCH₃⁺ (M=Sc-Cu,La,Hf-Au). *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4931-4941.
19. Holthausen M. C., Mohr M., Koch W. The performance of density functional/Hartree-Fock hybrid methods: The bonding in cationic first-row transition metal methylene complexes. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 245-252.
20. Glukhovtsev M. N., Bach R. D., Nagel C. J. Performance of the B3LYP/ECP DFT calculations of iron-containing compounds. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 316-323.
21. Niu S., Hall M. B. Comparison of Hartree-Fock, density functional, Møller-Plesset perturbation, coupled cluster, and configuration interaction methods for the migratory insertion of nitric oxide into a cobalt-carbon bond. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1360-1365.
22. Pavlov M., Blomberg M. R. A., Siegbahn P. E. M., Wesendrup R., Heinemann C., Schwarz H. Pt⁺-catalyzed oxidation of methane: Theory and experiment. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1567-1579.
23. Luna A., Amekraz B., Tortajada J. A theoretical study on the complexation of sp, sp² and sp³ nitrogen-containing species by Cu⁺. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 31-37.
24. Thomas, Bauschlicher C. W., Hall M. B. Binding of nitric oxide to first-transition-row metal cations: An *ab initio* study. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8530-8539.
25. Cacelli I., Keogh D. W., Poli R., Rizzo A. Theoretical study of the 15- and 17-electron structures of cyclopentadienylchromium(III) and cyclopentadienylmolybdenum(III) complexes. Dichloride and dimethyl compounds. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9801-9812.
26. Tyagi P., Chandra S., Saraswat B. S., Yadav D. Design, spectral characterization, thermal, DFT studies and anticancer cell line activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of schiff bases derived from 4-amino-5-(pyridin-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol. *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *145*, 155-164.
27. Luzardo F., Álvarez N., Kremer C., de Camargo A. S. S., Gancheff J. S. New complexes of Cu(II) with dipicolinate and pyridyl-based ligands: An experimental and DFT approach. *Spectrochim. Acta, Part A* **2017**, *183*, 45-52.
28. Jana M. S., Pramanik A. K., Mondal T. K. Octahedral Ni(II) and Cu(II) complexes with a new hexadentate (NSN)₂ donor ligand: Synthesis, characterization, X-ray structure and DFT calculations. *Polyhedron* **2014**, *76*, 29-35.
29. Ghorai P., Saha R., Bhuiya S., Das S., Brandão P., Ghosh D., Bhaumik T., Bandyopadhyay P., Chattopadhyay D., Saha A. Syntheses of Zn(II) and Cu(II) schiff base complexes using N,O donor schiff base ligand: Crystal structure, DNA binding, DNA cleavage, docking and DFT study. *Polyhedron* **2018**, *141*, 153-163.
30. Burda J. V., Pavelka M., Šimánek M. Theoretical model of copper Cu(I)/Cu(II) hydration. DFT and *ab initio* quantum chemical study. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2004**, *683*, 183-193.
31. Malecki J. G., MacHura B., Świtlicka A. X-ray studies, spectroscopic characterisation and DFT calculations for Mn(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 5, 6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine. *Struct. Chem.* **2011**, *22*, 77-87.
32. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
33. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785-789.
34. Fong-Padrón C., Cabaleiro-Lago E. M., Rodríguez-Otero J. Water interaction with ion pairs from ionic liquids. Computational study and performance assessment of several common functionals. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *593*, 181-188.
35. Li A., Muddana H. S., Gilson M. K. Quantum mechanical calculation of noncovalent interactions: A large-scale evaluation of pmx, dft, and sapt approaches. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1563-1575.

36. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
37. Wu X., Vargas M. C., Nayak S. Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8748-8757.
38. Peverati R., Truhlar D. G. Quest for a universal density functional: The accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2014**, *372*.
39. Zhao Y., Truhlar D. G. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215-241.
40. Goerigk L., Grimme S. A general database for main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions – assessment of common and reparameterized (meta-)GGA density functionals. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 107-126.
41. Goerigk L., Grimme S. Efficient and accurate double-hybrid-meta-GGA density functionals—evaluation with the extended gmtkn30 database for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 291-309.
42. Goerigk L., Grimme S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670-6688.
43. Burns L. A., Vázquez-Mayagoitia A., Sumpter B. G., Sherrill C. D. Density-functional approaches to noncovalent interactions: A comparison of dispersion corrections (DFT-D), exchange-hole dipole moment (XDM) theory, and specialized functionals. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*.
44. Johnson E. R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A. J., Yang W. Revealing noncovalent interactions. *JACS* **2010**, *132*, 6498-6506.
45. Persson I., Penner-Hahn J. E., Hodgson K. O. An exafs spectroscopic study of solvates of Copper(I) and Copper(II) in acetonitrile, dimethyl sulfoxide, pyridine, and tetrahydrothiophene solutions and a large-angle X-ray scattering study of the Copper(II) acetonitrile solvate in solution. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2497-2501.
46. Agieienko V. N., Kalugin O. N. Complexation of Ni(ClO₄)₂ and Mg(ClO₄)₂ with 3-hydroxyflavone in acetonitrile medium: Conductometric, spectroscopic, and quantum chemical investigation. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 12251-12262.
47. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas, Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., Gaussian 09, revision b.01. Wallingford CT, 2009.
48. Marekha B. A., Kalugin O. N., Idrissi A. Non-covalent interactions in ionic liquid ion pairs and ion pair dimers: A quantum chemical calculation analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 16846-16857.
49. Wong M. W., Frisch M. J., Wiberg K. B. Solvent effects. 1. The mediation of electrostatic effects by solvents. *JACS* **1991**, *113*, 4776-4782.
50. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580-592.
51. Cornard J. P., Merlin J. C. Comparison of the chelating power of hydroxyflavones. *J. Mol. Struct.* **2003**, *651-653*, 381-387.
52. Cornard J. P., Dangleterre L., Lapouge C. DFT and TD-DFT investigation and spectroscopic characterization of the molecular and electronic structure of the Zn(II)-3-hydroxyflavone complex. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 304-308.

53. Etter M. C., Urbańczyk-Lipkowska Z., Baer S., Barbara P. F. The crystal structures and hydrogen-bond properties of three 3-hydroxy-flavone derivatives. *J. Mol. Struct.* **1986**, *144*, 155-167.
54. Persson I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1901-1917.

Поступила до редакції 29 листопада 2018 р.

Д.О. Новиков*, О.М. Калугін*. Комплексоутворення $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ з 3-гідроксифлавоном в ацетонітрилі: квантово-хімічний розрахунок.

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

У роботі представлено результати квантово-хімічного дослідження сольватоконплексів катіона Купруму(II) з ацетонітрилом (AN), тетрафлуороборат-аніоном (BF_4^-) та 3-гідроксифлавоном (flv) складу $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ з використанням теорії функціоналу густини (DFT) на рівні M06-2X/6-311++G(d,p). При інтерпретації отриманих результатів, особливу увагу приділено геометрії сольватоконплексів, а також топології розподілення електронної густини в термінах нековалентних взаємодій (NCI). Установлено, що молекула flv є монодентатним лігандом для катіона Купруму(II), а координація відбувається за участі атома Оксигену карбонільної групи. Під час утворення конплексу $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, існуючий в ізольованій молекулі flv розривається. При утворенні конплексу $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ розрив внутрішньомолекулярного водневого зв'язку супроводжується значним розворотом рухомого фенільного кільця відносно планарного хромонового фрагмента молекули flv. Під час входження аніона BF_4^- до першої координаційної сфери катіону Купруму(II) утворюється внутрішньоконплексний водневий зв'язок між атомом Гідрогену гідроксильної групи молекули flv та найближчим атомом Флуору аніона BF_4^- . Аналіз нековалентних взаємодій показав, що водневий зв'язок між атомом Гідрогену гідроксильної групи та найближчим атомом Флуору аніона BF_4^- є більш стійким, у порівнянні з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком в ізольованій молекулі flv. Крім того, рухоме фенільне кільце молекули flv у сольватоконплексі $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ є внутрішньостабілізованим слабкою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією між атомами Оксигену хромонового фрагмента та найближчими атомами Гідрогену фенільного кільця. Це дозволило зробити висновок про те, що сольватоконплекс $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ є більш стійким к порівнянні з $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$.

Ключові слова: квантово-хімічні розрахунки, теорія функціоналу густини, купрум(II) тетрафлуороборат, ацетонітрил, 3-гідроксифлавоном, конплексоутворення, водневий зв'язок.

D.O. Novikov*, O.N. Kalugin*. Complexation of $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ with 3-hydroxyflavone in acetonitrile: quantum chemical calculation.

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Inorganic chemistry department, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

In the article the results of the quantum chemical study of copper (II) solvato-complexes with acetonitrile (AN), tetrafluoroborate anion (BF_4^-) and 3-hydroxyflavone (flv) of the composition $[\text{Cu}(\text{AN})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{BF}_4)(\text{AN})_5]^+$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ are presented. Calculations were done using density function theory (DFT) on the M06-2X/6-311++G(d,p) level of theory. Obtained results were interpreted in terms of complexes geometry and topology of electron density distribution using non-covalent interactions (NCI) approach. It was shown that flv molecule is a monodentate ligand in copper (II) complexes and coordinates central atom via carbonyl oxygen. Intramolecular hydrogen bond that exists in an isolated flv molecule was found to be broken upon $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ complex formation. In $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ complex, a significant rotation of phenyl ring over the planar chromone fragment was spotted as a consequence of intramolecular hydrogen bond breaking. Upon inclusion of BF_4^- anion to the first solvation shell of Cu^{2+} , an intracomplex hydrogen bond was formed between hydrogen atom of hydroxyl group of flv molecule and the closest fluorine atom of BF_4^- anion. NCI analysis had shown that a hydrogen bond between hydrogen atom of hydroxyl group of flv molecule and the closest fluorine atom of BF_4^- anion is significantly stronger than intramolecular hydrogen bond in an isolated flv molecule. In addition, flexible phenyl ring of flv molecule in $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ complex was found to be internally stabilized by the weak van der Waals attraction between oxygen atoms of chromone ring and phenyl hydrogens. These evidences led to a conclusion that $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{BF}_4)(\text{AN})_4]^+$ complex is more stable, comparing to the in $[\text{Cu}(\text{flv})(\text{AN})_5]^{2+}$ complex.

Keywords: quantum-chemical calculations, density function theory, copper tetrafluoroborate, acetonitrile, 3-hydroxyflavone, complexation, hydrogen bond.

УДК 543.552

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АГАРА, ЖЕЛАТИНА И ИХ СМЕСИ ДЛЯ ЖЕЛЕЙНЫХ ИЗДЕЛИЙ

С.М. Губский ^{†,а}, Я.И. Музыка ^{*,b}, А.Л. Фощан ^{†,c}, В.В. Евлаш ^{†,d}, О.Н. Калугин ^{*,e}

* Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

[†] Харьковський державний університет харчових технологій та торгівлі, кафедра хімії, мікробіології та гігієни харчових продуктів, ул. Клочковська, 333, Харків, 61051, Україна

a. e-mail: s.gubsky@hduht.edu.ua, ORCID: 0000-0003-0358-8682

b. e-mail: 380677344734@yandex.ua, ORCID: 0000-0003-1537-1800

c. e-mail: andreyfoshchan@gmail.com, ORCID: 0000-0002-4989-010X

d. e-mail: evlashvv@gmail.com, ORCID: 0000-0002-8525-8937

e. e-mail: onkalugin@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3273-9259

Експериментально с помощью ротационного вискозиметра методом температурного сканирования определены зависимости величин напряжения сдвига от скорости сдвига и рассчитаны эффективные динамические вязкости систем вода-0.5% агара (ВА), вода-2% желатина (ВЖ) и вода-0.5% агара-2.0% желатина (ВАЖ) в диапазоне скоростей сдвига 17-1021 с⁻¹ и интервале температур 298-323 К. Полученные экспериментальные кривые течения были аппроксимированы уравнениями степенной модели Оствальда, модели Гершеля-Балкли и модели Кэссона. Установлено, что экспериментальные результаты с хорошей точностью могут быть описаны уравнением Гершеля-Балкли. Рассчитанные с помощью этого уравнения величины предельного напряжения сдвига и индекса текучести позволили классифицировать системы ВА и ВАЖ в области температур 298-310 К как нелинейно-пластичные с частичным переходом к псевдопластическому течению. Добавление желатина к системе ВА приводит к ее «разжижению» во всем интервале температур.

Анализ температурных зависимостей вязкости с позиций активационной теории вязкого течения показал отклонение от линейности кривой зависимости логарифма вязкости от обратной температуры с понижением температуры. Данный факт с позиций положений о структурной вязкости свидетельствует о существовании перехода золь-гель. Полученные таким образом температуры гелеобразования уменьшаются в ряду систем ВА-ВАЖ-ВЖ.

В рамках структурного подхода реологические данные были проанализированы на основе обобщенной реологической модели Кэссона. Рассчитанные из экспериментальных данных вклады в процесс вязкого течения от интегральных характеристик ассоциатов макромолекул и отдельных частиц при их гидродинамическом взаимодействии позволили объяснить эффект понижения вязкости системы ВА при добавлении желатина разрушением структурных элементов исходной системы.

Ключевые слова: реология, желатин, агар, вязкость, гель, напряжение сдвига, энергия активации, структурный подход.

Введение

Научные исследования в области смесей биополимеров в последние двадцать пять лет имели значительные темпы роста в пищевой промышленности [1]. Причиной тому является существование ряда продуктов питания в форме гелей, которые состоят из биополимеров в качестве основного компонента, формирующего структуру [2]. Так, кондитерские изделия, в частности торты, пирожные, печенье и зефиры, украшенные желевыми и сбивными полуфабрикатами, пользуются значительным спросом у населения всех стран мира. Традиционно производство этих отделочных полуфабрикатов осуществляется на основе пектина или сульфатированных полисахаридов из красных морских водорослей таких, как агар, фуцеларан, агароид. Данные биополимеры обладают необходимыми технологическими свойствами, но, к сожалению, являются достаточно дорогим сырьем.

Для управления качеством желевых и сбивных полуфабрикатов, уменьшения их себестоимости, увеличения сроков хранения кондитерских изделий в кондитерском производстве актуальной задачей является разработка новых, научно обоснованных технологий на основе гелеобразователей с использованием сырья регионального производства. К таким ингредиентам следует отнести желатин, который является одним из наиболее востребованных в пищевой промышленности с широким спектром применения в качестве гелеобразующего, загущающего, пенообра-

зующего, стабилизирующего и связывающего воду агента. Так в работах [3–5] предложены пищевые технологии на основе гелеобразователей белково-полисахаридной природы с использованием сырья регионального производства, такого как желатин, желирующий картофельный крахмал, плодово-ягодное и фруктовое пюре, что позволило расширить ассортимент кондитерской продукции, повысить ее биологическую ценность, снизить калорийность и создать железные и сбивные полуфабрикаты с улучшенными органолептическими и структурно-механическими свойствами. В основе указанных технологий лежит идея о частичной замене агара, традиционно-го сырья для получения указанных выше видов продукции, на комбинированный (многокомпонентный) гелеобразователь, состоящий из взятых в определенных соотношениях агара, желатина и крахмала. Установлено, что комплексное использование системы «белковый гелеобразователь - сульфатированный полисахарид - вода» приводит к увеличению прочности, упругости, пластичности, температуры плавления желе, при этом немного снижается температура застывания растворов, и продолжительность структурообразования желе [4]. Так, при соотношениях концентраций компонентов 0.5% агара-2.0% желатина и 0.5% агара-2.0% желатина-1.5% крахмала возможно получить структуры, которые по прочности не уступают традиционным на основе 1% раствора агара [5]. Практика использования биополимеров полисахаридной и белковой природы в пищевых технологиях для придания определенных текстурных характеристик является традиционной. При использовании их смесей важным становится аспект их совместимости друг с другом и способности оптимально взаимодействовать друг с другом с целью предотвращения нежелательного разделения на две отдельные фазы [1,6].

Таким образом, учитывая, что желатин является распространенным отечественным сырьем, его использование в комбинированном гелеобразователе с сульфатированным полисахаридом агаром представляется актуальным для регулирования реологических и структурно-механических свойств, которые определяют внешние и вкусовые характеристики железной продукции. В указанных публикациях авторами основное внимание было уделено исследованию структурно-механических свойств. В то же время, реологические исследования занимают значительное место в технологической практике предприятий питания и являются необходимыми для определения различных структурно-механических характеристик пищевых систем [7]. Реологические характеристики геля имеют большое значение для установления связи между его компонентами и структурой, а также оказывают влияние на разработку промежуточных стадий технологических процессов производства. Это и процессы потока продуктов в трубопроводах, включающие в себя транспортировку жидкостей, системы рециркуляции, отстойники и теплообменники, и процессы, связанные с теплообменом от технологического оборудования к продукту [8]. Для расчета перепада давления протекающей жидкости в трубе требуются реологические данные по изменению вязкости в диапазоне скоростей сдвига, моделирующих поведение реальной системы в процессе. Часто, это упрощенные модели, базирующиеся на степенном законе. С одной стороны, эти модели имеют недостаточное фундаментальное обоснование, но, с другой стороны, достаточно точно описывают реологическое поведение в ограниченном диапазоне скоростей сдвига. Экспериментальные данные, которые позволяют определять коэффициенты аппроксимирующей модели, получают с использованием ротационного вискозиметра в диапазоне скоростей сдвига, соответствующих применению в промышленности, в данном случае в диапазоне $1-100 \text{ с}^{-1}$. В теплообменных процессах выбор конструкции теплообменника базируется на знаниях реологических свойств продукта.

Таким образом, вязкость системы как функция температуры, давления, скорости потока, молекулярной массы и структуры составляющих компонентов имеет большое практическое значение.

Целью данной работы было исследование реологических свойств водных растворов агара, желатина и их смеси в зависимости от скорости сдвига и температуры.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. В работе были использованы желатин пищевой П-11 (ТМ «Мрия», Украина) и агар CERO Agar Agar powder Type 8925 S (С.Е. Roesper GmbH, Германия) со следующими характеристиками, приведенными в сертификате качества производителя: плотность 900 г/см^3 , размер частиц 100 Mesh, температура гелеобразования $35-41 \text{ }^\circ\text{C}$, pH (1.5% раствор)

6.0–8.0, содержание влаги максимально – 12.0%, зольность – 1.5%. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Экспериментально были исследованы системы вода-0.5% агара (ВА), вода-2.0% желатина (ВЖ) и вода-0.5% агара-2.0% желатина (ВАЖ). Все системы готовили растворением соответствующих навесок сухих компонентов в воде с получением растворов объемом 200 мл. Взвешивание проводили на весах ИКЕА (ИКЕА GmbH, Германия) с точностью 0.01 г.

Растворы желатина готовили следующим образом. К точной навеске желатина добавлялась вода, после чего желатин набухал в течение 30–40 минут. Далее на водяной бане ИКЕА (ИКЕА GmbH, Германия) с контролем температуры проводилось растворение желатина при температуре 323 К с последующим охлаждением до комнатной температуры. В охлажденный раствор добавлялась вода с расчетом получения требуемой концентрации раствора. Далее раствор тщательно перемешивался для равномерного распределения желатина.

Растворы агара в воде готовили по процедуре, аналогичной приготовлению водных растворов желатина, с той разницей, что растворение агара проводили при температуре 368 К.

Приготовление водного раствора смеси указанных компонентов проводили из точных навесок сухих компонентов. Сначала производили растворение агара при температуре 368 К в половинном объеме воды, затем добавляли желатин в раствор, охлажденный до температуры 323 К, и после его полного растворения доводили полученный раствор водой до массы, соответствующей указанным концентрациям компонентов.

Оборудование и методика исследования. Реологические измерения проводили на ротационном вискозиметре OFITE Model 900 Viscometer (OFI Testing Equipment, Inc., США) с системой двух цилиндров Куэлла в диапазоне скоростей вращения 1-1000 оборот/минута (RPM) с точностью 0.001 оборот/минута. Во всех измерениях использовалась комбинация основных узлов вискозиметра, определяющих допустимые величины эффективной динамической вязкостей (минимальную величину 0.5 мПа·с при 1021 с⁻¹ и максимальную 10⁷ мПа·с при 0.01 с⁻¹); пружина – F1.0 (постоянная 386), ротор R1 (радиус 1.8414 см), боб B1 (радиус 1.7245 см), константа скорости сдвига 1.7245 с⁻¹/RPM, инструментальная константа k для данной комбинации пружина-боб-ротор 300. Для калибровки указанного вискозиметра использовали силиконовое масло Calibration Fluid Batch: 100 cP NIST N 132-80 (OFI Testing Equipment, Inc., США). Калибровку проводили при температуре 298 К. Зависимость крутящего момента торсиона от скорости деформации сдвига в диапазоне 0-1021 с⁻¹ имела линейную зависимость с коэффициентом корреляции 0,9999 и величиной нулевого крутящего момента равного 20534, который находился в требуемых пределах (необходимый диапазон для правильной работы прибора 20000-21000 с заводской настройкой 20500) заданной жесткости пружины F1.0. Указанная калибровочная зависимость была использована при обработке экспериментальных данных для расчета динамической вязкости η , скорости деформации сдвига $\dot{\gamma}$ и напряжения сдвига τ . Все расчеты проводили по стандартным для ротационных вискозиметров типа Куэлла уравнениям в автоматическом компьютеризированном режиме с использованием программного продукта ORCADATM Model 900 Software (OFI Testing Equipment, Inc., США). Полученные экспериментальные данные напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) использовали для расчета эффективной динамической вязкости (η) исследованных систем во всем интервале температур по выражению (1):

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$$

Термостатирование растворов в эксперименте производили с помощью специальной приставки Universal Heat Cup (OFI Testing Equipment, Inc., США) с температурным сенсором – термопарой типа J. Задание, поддержание, измерение и мониторинг температуры осуществлялся автоматически с помощью указанного выше программного продукта ORCADATM Model 900 Software с точностью в пределах 0.1 К.

Общее время измерения вязкости во всем температурном интервале со сканированием по скоростям сдвига не превышало 5 минут при каждой температуре. Сканированию по скоростям сдвига проводили от большей скорости к меньшей (от 600 до 10 RPM). При переходе от одной температуры к другой в режиме охлаждения исследуемый раствор постоянно перемешивался подвижным цилиндром измерительной системы со скоростью 600 RPM.

В процессе измерения использовали два режима температурных измерений в зависимости от предполагаемой температуры гелеобразования. Последнюю оценивали по серии предварительных экспериментов. Для этого проводили измерение напряжения сдвига исследуемых систем при скорости сдвига 1021 с^{-1} в температурном интервале от 333 до 298 К в режиме охлаждения со скоростью 0.5 К/мин . На рис. 1а приведен образец кривой изменения вязкости системы ВАЖ от температуры, полученной путем описанного выше сканирования. Как видно из рис. 1а, вязкость системы понижается с повышением температуры с достаточно низкой скоростью. Эта скорость увеличивается с приближением золь-гель перехода и становится очень быстрой с началом гелеобразования. Оба участка кривых близки к линейным. Авторами в [9] точка, в которой медленная (высокотемпературная) кривая, характеризующая вискозиметрическое поведение золя, начинает отходить от линейности, определена как статическая температура гелеобразования. На рис. 1а эта температура соответствует точке пересечения перпендикуляра с осью температур. При температурах ниже статической температуры гелеобразования вязкость системы будет расти во времени, что связано с происходящим в системе процессом гелеобразования. Как видно из рис. 1б, такой процесс наблюдается для системы ВАЖ при одной из температур ниже температуры гелеобразования, а именно при температуре 300 К. В течение 90 минут вязкость системы увеличилась в 3 раза. При этом следует учитывать, что сдерживающим фактором для процесса гелеобразования являлась перемешивание системы со скоростью сдвига 1021 с^{-1} , при которой происходит постоянное разрушение структуры системы.

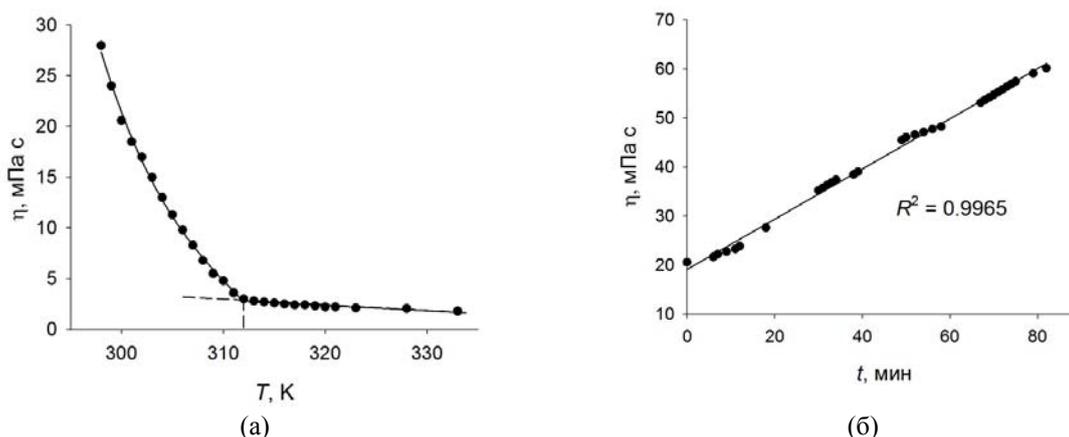


Рисунок 1. а) Зависимость эффективной вязкости системы ВАЖ от температуры; сканирование со скоростью $0.05\text{-}0.025 \text{ К/мин}$ при скорости сдвига 1021 с^{-1} . б) Изменение вязкости системы ВАЖ во времени при скорости сдвига 1021 с^{-1} и температуре 300 К.

Таким образом, измерения при температурах выше статической температуры гелеобразования проводили при условии термостатирования исследуемого объекта при заданной температуре. Время термостатирования при каждой температуре составляло около 15 минут. При температурах ниже температуры гелеобразования измерения производили в режиме сканирования температуры со скоростью 0.1 К/мин в момент достижения системой заданной температуры. За время измерения вязкости с изменением скорости сдвига температура не изменялась (время измерения до 5 минут). Как видно из рис. 1б, время 5 минут, в течение которого определялась вязкость систем сканированием по скоростям сдвига, не приводило к существенному изменению структуры системы с точки зрения влияния процесса гелеобразования на вязкость системы (в пределах 5%). С другой стороны, из вышесказанного следует, что величины эффективной динамической вязкости систем, определенные при температурах выше статической температуры гелеобразования, соответствуют равновесному состоянию жидкой вязкотекучей системы. Аналогичные величины, определенные при температурах ниже этой температуры, соответствуют неравновесному состоянию системы, находящейся в достаточном временном диапазоне от равновесного состояния, которым является при данной температуре твердоподобное состояние геля. Текущее состояние системы при измерении следует охарактеризовать как вязкотекучее жидкое состояние с максимально разрушенной структурой при данной скорости сдвига.

Охлаждение системы приводит к влиянию температуры на это текущее состояние, которое ослабевает с точки зрения разрушения структуры при данной скорости сдвига благодаря влиянию происходящего перехода золь-гель. Такая постановка эксперимента приводит к получению величин эффективной вязкости системы, которые по смыслу являются кажущимися, т.к. зависят от условий их получения. Это вряд ли полностью можно считать удовлетворительным для фундаментальных исследований, но с достаточной точностью соответствует технологическим стадиям промежуточных процессов получения жележной продукции.

Динамическую вязкость жидкостей ньютоновского типа определяли с помощью вискозиметра с падающим шариком (вискозиметр Гепплера). В эксперименте был использован стеклянный шарик (диаметр 15.804 мм, масса 4.9630, плотность 2401 г/см³, константа $k=0,008684$ МПа·с/г). Выбор последнего позволил проводить измерения в пределах времени падения 60-300 с, что обеспечивало заявленную производителем точность измерений около 2%. Пересчет времени падения шарика t в динамическую вязкость осуществляли по формуле (2):

$$\eta = \frac{t(\rho_1 - \rho_2)}{k}, \quad (2)$$

где ρ_1 – плотность шарика (стекло), ρ_2 – плотность исследуемой жидкости при температуре измерения. Плотность исследуемых жидкостей принимали во всем диапазоне температур равными плотности воды при соответствующей температуре. Время падения определяли визуально с помощью ручного секундомера с точностью 0.2 с. Термостатирование исследуемых жидкостей в вискозиметре осуществляли с помощью термостата U-4 (МТМ, Германия) с точностью 0.1 К. Контроль температуры проводили с помощью ртутного термометра, помещенного в термостатируемую оболочку вискозиметра, с точностью 0.1 К.

Обработку экспериментальных данных и расчет коэффициентов регрессионных моделей проводили в пакете SigmaPlot v.10 (Systat Software Inc., США).

Результаты и обсуждение

На рис. 2а показана зависимость напряжения сдвига от скорости деформации сдвига для всех исследованных систем. Для систем ВА и ВАЖ указанные реограммы демонстрируют типичное поведение жидкостей с неньютоновским характером течения в диапазоне изученных скоростей сдвига 42-1021 с⁻¹.

Для систем ВЖ кривые с достаточно высоким значения коэффициента корреляции (не ниже 0.99) описываются прямой линией, выходящей с точки начала координат, что соответствует ньютоновскому типу течения. Однако, следует заметить, что величины вязкости были получены при скоростях сдвига не ниже 340 с⁻¹. При более низких скоростях экспериментальные величины напряжения сдвига становятся меньше 0.5 Па уже при температуре около 298 К и снижаются при дальнейшем повышении температуры. Такие низкие значения напряжения сдвига приводят к большой неопределенности в измерении величины вязкости, что связано с параметрами конструкции пружина-боб-ротор.

На рис. 2б приведены реограммы для системы ВАЖ при различных температурах. Повышение температуры приводит к снижению напряжения сдвига при данной скорости сдвига для всех температур и скоростей сдвига. Аналогичная картина наблюдается и для системы ВА.

Как следует из рис. 2а, добавление желатины к системе ВА приводит к уменьшению напряжения сдвига системы при данной скорости сдвига. Другими словами, добавление желатины «разжижает» водный раствор агара, делая его более текучим.

Математическое описание реологического поведения жидкости является предпосылкой для инженерного расчета процесса течения. Однако, в практических расчетах используются многообразие моделей для описания кривых течения в отличных по химической природе системах. По мнению авторов обзора [10], проанализировавших реологические данные для различных систем, «можно выбрать подходящее реологическое уравнение для описания любого эксперимента, не задумываясь о реальном механизме течения», что «вполне приемлемо для инженерных приложений, но нельзя считать приемлемым с точки зрения фундаментальной науки». Исходя из «технологической» цели и того факта, что системы были изучены в недостаточно широком диапазоне скоростей сдвига, для целей аппроксимации экспериментальных данных были рассмотрены наиболее часто используемые для исследования соотношения между напря-

жением сдвига и скоростью сдвига пищевых материалов следующие модели: степенная модель Оствальда (3), модель Гершеля-Балкли (4) и модель Кэссона (5):

$$\tau = K\gamma^n, \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n, \quad (4)$$

$$\tau^{1/2} = \tau_k^{1/2} + \eta_\infty^{1/2}\gamma^{1/2}, \quad (5)$$

где τ_0 – динамическое предельное напряжение сдвига, K и n – эмпирические постоянные, τ_k и η_∞ – предел текучести и вязкость по Кэссону.

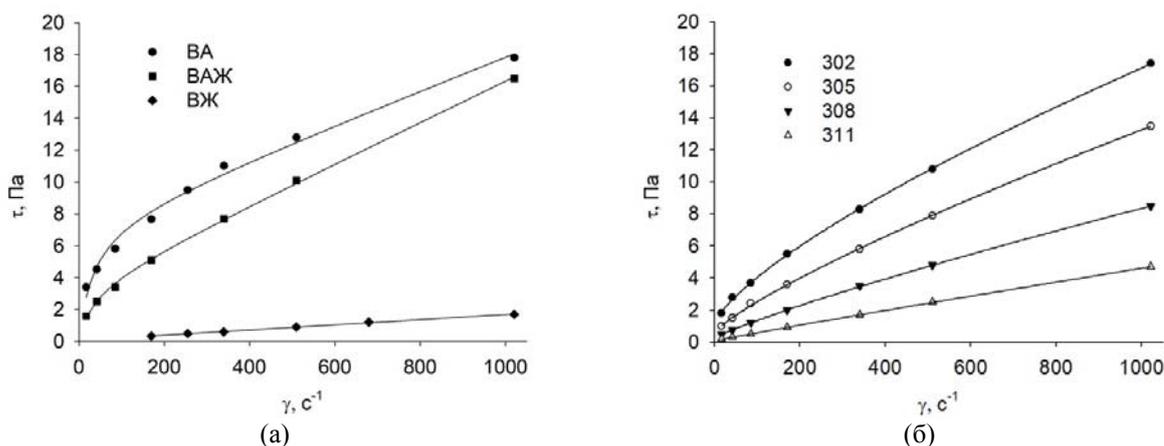


Рисунок 2. а) Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для систем ВА, ВАЖ и ВЖ при температуре 303 К. б) Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для системы ВАЖ при различных температурах (302, 305, 308 и 311 К)

Для анализа аппроксимирующей способности указанных выше выражений, были выбраны пробные кривые течения системы ВА при некоторых температурах, которые были изучены в более широком диапазоне скоростей сдвига $1-1021 \text{ c}^{-1}$ (14 скоростей). На рис. 3 приведена одна из таких кривых течения для указанной системы при температуре 303 К в координатах моделей Оствальда и Гершеля-Балкли (рис. 3а) и Кэссона (рис. 3б). Анализ полученных результатов с точки зрения сравнения коэффициента корреляции и среднеквадратичного отклонения экспериментальных данных от рассчитанных по уравнению нелинейной регрессии показал, что наилучшей аппроксимирующей способностью обладает модель Гершеля-Балкли. Данная модель получила широкое распространение для описания различных пищевых систем [7], в том числе и для фруктовых желе с пределом текучести [8]. Жидкости с пределом текучести ведут себя как твердое тело до тех пор, пока минимальное напряжение, известное как предел текучести, не будет преодолено для начала течения материала. Указанная модель в качестве недостатка имеет факт физической необоснованности коэффициента показателя степени n . Однако, в некоторых реологических исследованиях постоянная n рассматривается в качестве индекса текучести. Его значение меньше единицы для псевдопластических, равно единице для ньютоновских и выше единицы для дилатантных жидкостей. В общем случае модель Гершеля-Балкли в зависимости от комбинации значений τ_0 , вязкости η и n позволяет выделить девять видов кривых течения пищевых систем [7].

В табл. 1 приведены коэффициенты Гершеля-Балкли для систем ВА и ВАЖ во всем интервале изученных температур. Проведенные расчеты по указанному уравнению (1) дают хорошее согласие с экспериментальными данными с высоким коэффициентом корреляции на уровне 0.997-0.999.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- рассчитанные коэффициенты уравнения Гершеля-Балкли и значения вязкости систем позволяют отнести исследованные системы ВА и ВАЖ к нелинейно-пластичным ($\tau_0 > 0$, $\eta > 0$, $n < 1$);

- при повышении температуры предельно напряжение сдвига становится мало отличным от нуля, что свидетельствует о переходе систем к типичному псевдопластическому течению ($\tau_0=0, \eta>0, n<1$);
- при дальнейшем повышении температуры системы становятся практически ньютоновскими (истинно вязкими) ($\tau_0=0, \eta>0, n=1$);
- рассчитанные значения n возрастают с повышением температуры и практически достигают единицы, характеризуя увеличение индекса текучести системы до его величины в жидкостях ньютоновского типа;
- индекс текучести системы ВА выше при всех температурах, чем для системы ВАЖ, что свидетельствует о факте «разжижения» водного раствора агара с добавлением желатина;
- минимально значение предела текучести, которое представляет собой минимальное или предельное напряжение сдвига, для изученных систем повышается с понижением температуры, а также при переходе от ВАЖ к ВА, что характеризует упрочнение структуры систем.

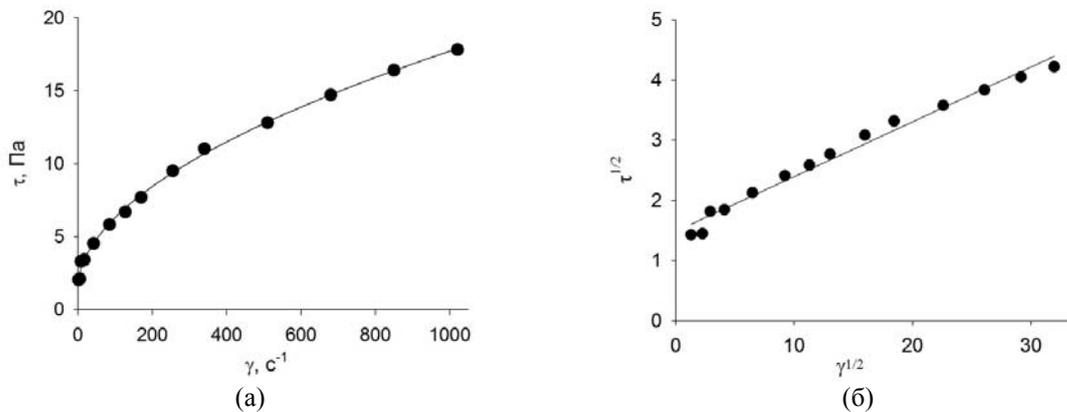


Рисунок 3. а) Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для систем ВА при температуре 303 К ($R^2=0.992$ для модели Оствальда и $R^2=0.998$ для модели Гершеля-Балкли). б) Зависимость $\tau^{1/2}$ от $\gamma^{1/2}$ для системы ВА при температуре 303 К ($R^2=0.983$).

Таблица 1. Коэффициенты уравнения Хершли-Балкли для описания зависимости напряжения сдвига эффективной вязкости систем ВА и ВАЖ при различных температурах

Т, К	Система					
	ВА			ВАЖ		
	τ_0 , Па	n	Тип*	τ_0 , Па	n	Тип
298	1.35	0.433	НП	—	—	—
299	1.26	0.442	НП	—	—	—
300	1.31	0.446	НП	1.28	0.693	НП
301	1.27	0.451	НП	1.16	0.715	НП
302	1.35	0.480	НП	1.13	0.740	НП
303	1.28	0.511	НП	1.01	0.754	НП
304	0.550	0.533	НП	0.904	0.797	НП
305	0.536	0.657	НП	0.578	0.814	НП
306	0.568	0.699	НП	0.356	0.816	НП
308	0.166	0.762	НП	0.220	0.852	НП
309	0.080	0.786	ПП	0.206	0.907	НП
311	0.107	0.806	ПП	0.080	0.951	ПП
312	0.079	0.855	ПП	0.035	0.967	ПП
316-323	0-0.1	0.90-0.98	ПП→Н	0-0.1	0.9-1.0	ПП→Н

* НП - нелинейно-пластическая жидкость, ПП - псевдо-пластическая жидкость, Н – ньютоновская жидкость.

Последний вывод сделан с позиции структурного подхода, в рамках которого уменьшение вязкости системы связывают с разрушением структурных элементов частиц под воздействием сдвигового течения [11]. Величины предельного напряжения сдвига, широко используемые в пищевой промышленности для технологических целей, определяются экстраполяцией данных кривой течения равновесного потока за пределы самой низкой измеренной скорости сдвига на нулевую скорость сдвига. В настоящем исследовании не все данные относятся к равновесному состоянию потока, с одной стороны, и скорости сдвига не являются низкими для таких целей, с другой стороны. Поэтому детальный анализ полученных значений τ_0 проводить не представляется корректным.

Из экспериментальных данных кривых текучести были рассчитаны величины эффективной динамической вязкости исследованных систем во всем интервале температур и скоростей сдвига. На рис. 4 приведены 3D диаграммы зависимостей эффективной вязкости от скорости сдвига и температуры для систем ВА и ВАЖ.

Из полученных зависимостей для указанных систем наблюдается уменьшение величин η с повышением температуры и скорости сдвига. При температурах выше 320 К наблюдается слабая зависимость вязкости от скорости сдвига, что характерно для ньютоновских жидкостей. При переходе от системы ВА к системе ВАЖ вязкость уменьшается, то есть подтверждается ранее сделанный вывод о том, что добавление желатина к системе ВА «разжижает» систему. Для системы ВЖ, как и было отмечено выше, в пределах погрешности эксперимента наблюдается поведение близкое к ньютоновскому типу течения. Поэтому в дальнейшем, в изученном диапазоне скоростей сдвига величину вязкости считали постоянной. При уменьшении температуры вязкость данной системы увеличивалась, как и в случае двух других систем.

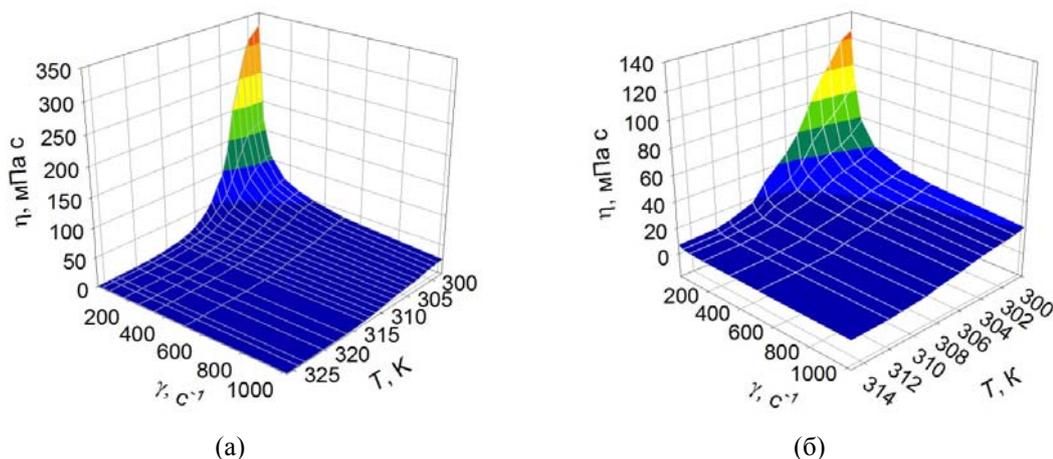


Рисунок 4. 3D диаграммы зависимости эффективной динамической вязкости ВА (а) и ВАЖ (б) от скорости сдвига и температуры.

Согласно активационной теории вязкого течения температурная зависимость динамической вязкости описывается уравнением Эйринга-Френкеля:

$$\ln \eta = A + \frac{E_{\eta}}{RT}, \quad (6)$$

где A – постоянная, E_{η} – энергия активации вязкого течения. На рис. 5 приведены зависимости $\ln \eta$ от обратной температуры для исследованных систем.

Для всех трех систем наблюдается нелинейный характер зависимости $\ln \eta$ от обратной температуры. Отклонение от линейности с понижением температуры обычно объясняют в терминах структурной вязкости, связывая ее с образованием пространственной структуры, которая возникает в результате перехода золь-гель в процессе гелеобразования. Начальная точка отклонения на кривой соответствует температуре начала гелеобразования. Из литературных источников [12] известно, что классические гелеобразователи типа агара и желатина, образуют при понижении температуры нековалентные полимерные гели согласно схеме:

клубок → спираль → гель (7)

Агар состоит из фракций агарозы и агаропектина. Формирование пространственной сетки водородных связей в процессе гелеобразования в агаре происходит при температурах ниже 40 °С. В нагретом растворе молекулы агарозы существуют в виде усиленных спиралей, которые при охлаждении дают термообратимые хрупкие и мутные гели в процессе образования спирали (одинарной или двойной) и полимерных ассоциатов. Желатины образуют гель при очень низкой концентрации (0,5–1% мас./мас.), который плавится при температуре от 300 до 302 К. Существуют два типа гелей: физические и химические гели. Физический, который является прозрачным и эластичным, получают при охлаждении в результате перехода клубков в тройные спирали. Химический гель образуется в результате сшивки между полимерными цепями и приводит к получению жестких гелей с улучшенной термостабильностью [13]. Поскольку взаимодействия, которые сопровождают эти переходы, являются низкоэнергетическими (водородные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия), процесс гелеобразования является термообратимым [14].

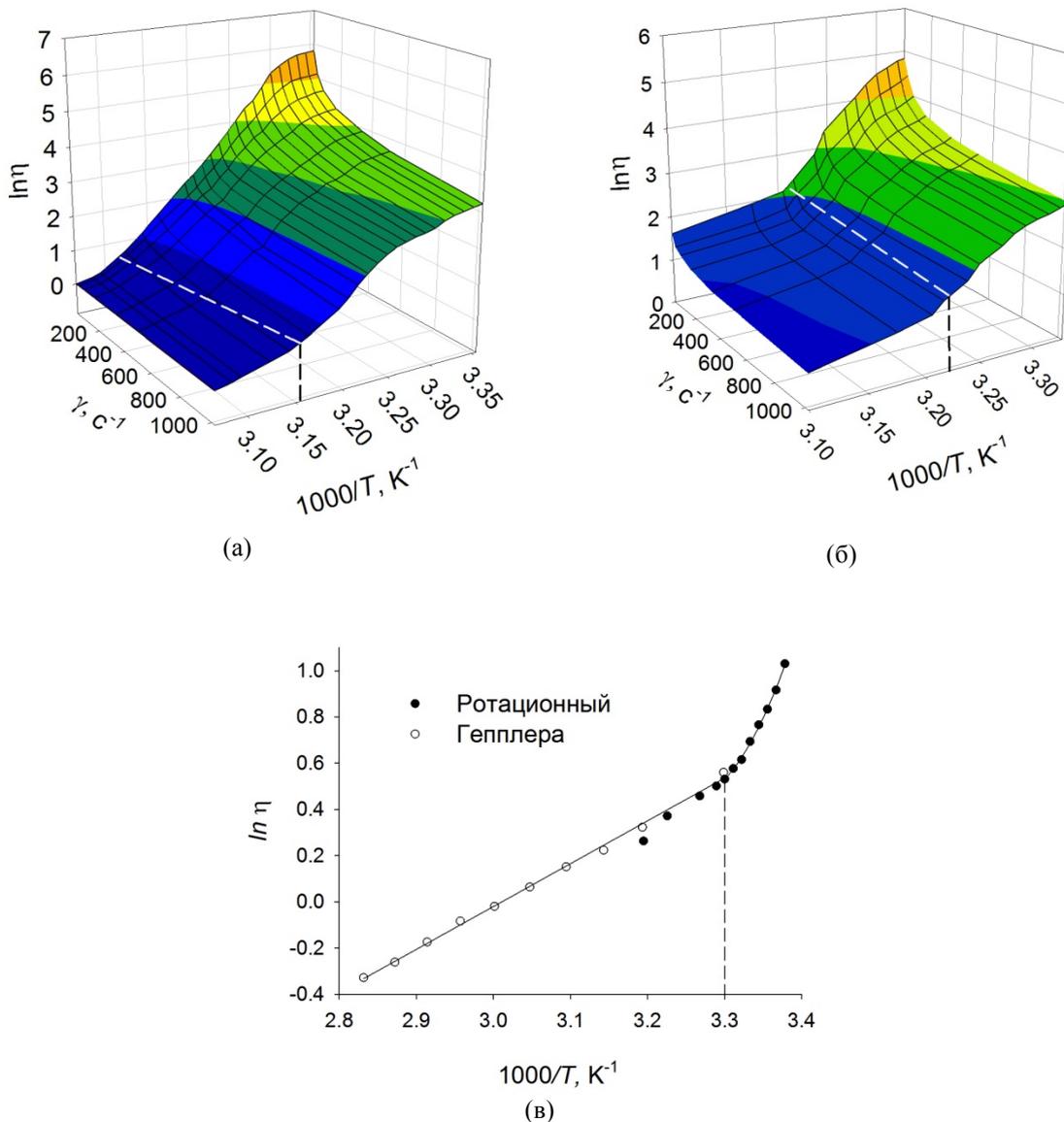


Рисунок 5. 3D диаграммы зависимости $\ln \eta$ от обратной температуры и скорости сдвига для системы ВА (а) и ВАЖ (б). в) Зависимость $\ln \eta$ от обратной температуры для системы ВЖ в воде (вязкость была определена с помощью двух вискозиметров: ротационного и Гепплера).

Как видно из рис. 5 а, для системы ВА температура гелеобразования зависит от скорости сдвига и меняется в пределах 314-316 К при уменьшении скорости сдвига от 1021 до 17 с⁻¹. Полученные значения находятся в интервале температур гелеобразования, приведенных в сертификате производителя. Для системы ВАЖ зависимость от скорости сдвига не настолько очевидна и температура гелеобразования лежит в пределах 310-312 К. Для системы ВЖ указанная температура соответствует величине приблизительно 300 К. Таким образом, помимо снижения вязкости, добавление желатина к системе ВА снижает температуру гелеобразования системы.

Для анализа полученных результатов зависимостей эффективной вязкости от скорости сдвига и температуры для изученных систем воспользуемся структурной реологической моделью, разработанной для расплавов полимеров, но хорошо описывающей также дисперсные системы и растворы полимеров [10,15]. Суть данной модели заключается в объяснении реологического поведения системы изменением структуры системы, под которой понимается определенное расположение в пространстве отдельных или связанных между собой частиц (твердых частиц, капель, мицелл или макромолекул). Структура характеризуется распределением по размерам агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул), формой частиц или агрегатов, внутренним строением агрегатов и ориентацией в пространстве. Полученная авторами модель является обобщением и распространением на реальные системы классической микрореологической модели Кэссона [16] с дополнительной трактовкой коэффициентов этой модели на основе кинетических уравнений разрушения–восстановления агрегатов модели Кросса [17]. Предлагаемый механизм вязкого течения связан с диссипацией энергии этого течения при обтекании совокупности агрегатов и отдельных частиц при условии их гидродинамического взаимодействия, возможного разрушения агрегатов за счет разрывающих гидродинамических сил и объединения при столкновениях частиц и агрегатов [10]. Обобщенное уравнение течения для такого подхода, представлено выражением (8):

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2} \gamma^{1/2}}{\chi + \gamma^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \gamma^{1/2} \quad (8)$$

где величины $\tau_c^{1/2}, \chi, \eta_c^{1/2}$ – являются интегральными характеристиками структурированной системы, в нашем случае, растворов биополимеров. Их величины получаются аппроксимацией экспериментальных данных кривых течения в широком интервале скоростей сдвига на участке, где наблюдается рост напряжения сдвига. В отличие от выражений (3)-(5) данные параметры имеют физический смысл на основе кинетической модели разрушения-восстановления структурных агрегатов системы. Этот смысл становится понятным, если учесть, что первый член уравнения (8) соответствует диссипации энергии при обтекании агрегатов макромолекул, а второй - потерям энергии при движении отдельных макромолекул. Из такого рассмотрения следует, что параметр η_c может быть рассмотрен как суммарная вязкость системы при полном разрушении ассоциатов полимеров. Коэффициенты τ_c и χ характеризуют степень агрегации системы и степень рыхлости или компактности агрегатов (или ассоциатов макромолекул) в растворах полимеров, соответственно [15]. Указанные коэффициенты связаны с параметрами кинетического уравнения, рассматривающего движение частиц в вязкой среде, агрегирующихся при взаимном столкновении, и разделяющихся под воздействием теплового движения и гидродинамических растягивающих сил.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные были также аппроксимированы уравнением (8) при температурах 298-315 К. Выбор температур обусловлен справедливостью уравнения (8) для случаев пластичного или псевдопластичного поведения системы. Проведенные расчеты показали, что уравнение (8) лучше описывает экспериментальные данные по сравнению с выражениями (3)-(5). Так дисперсия аппроксимации уменьшается в 3-5 раз по сравнению с уравнением Гершеля-Балкли.

На рис. 6 приведена температурная зависимость коэффициентов $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$. Указанные величины уменьшаются с увеличением температуры для обеих систем ВА и ВАЖ.

Выше было отмечено, что коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ описывает течение системы с полностью разрушенными агрегатами частиц, т.е. с отсутствующими ассоциатами макромолекул. Поэтому, были получены низкие значения вязкости, показывающие уменьшение величины с повышением температуры в силу увеличения диссипации энергии под воздействием усили-

вающего теплового движения (рис. 6б). Примечательно, что $\eta_c^{1/2}$ для ВАЖ выше во всем интервале температур по сравнению с аналогичной величиной для ВА, в то время как для величин эффективной вязкости, были получены обратные результаты. Таким образом, при введении желатина в жидкость с полностью разрушенными ассоциатами агара вязкость системы возрастает, что вполне логично, и связано с увеличением частиц в системе. Следовательно, наблюдаемый эффект «разжижения» системы ВА желатином определяется вкладом величин $\tau_c^{1/2}$ и χ , значения которых зависят от текущей структуры системы. Коэффициент структурированности систем $\tau_c^{1/2}$ растет с понижением температуры (рис. 6а), что вполне логично, учитывая, происходящий процесс структурирования системы (6) при образовании геля. Этот процесс наиболее выражен в системе ВА, значения $\tau_c^{1/2}$ для которой почти в 2 раза выше (при температурах 300 К и ниже), чем для системы ВАЖ. Последний факт и объясняет эффект «разжижения» структуры водного раствора агара с введением желатина.

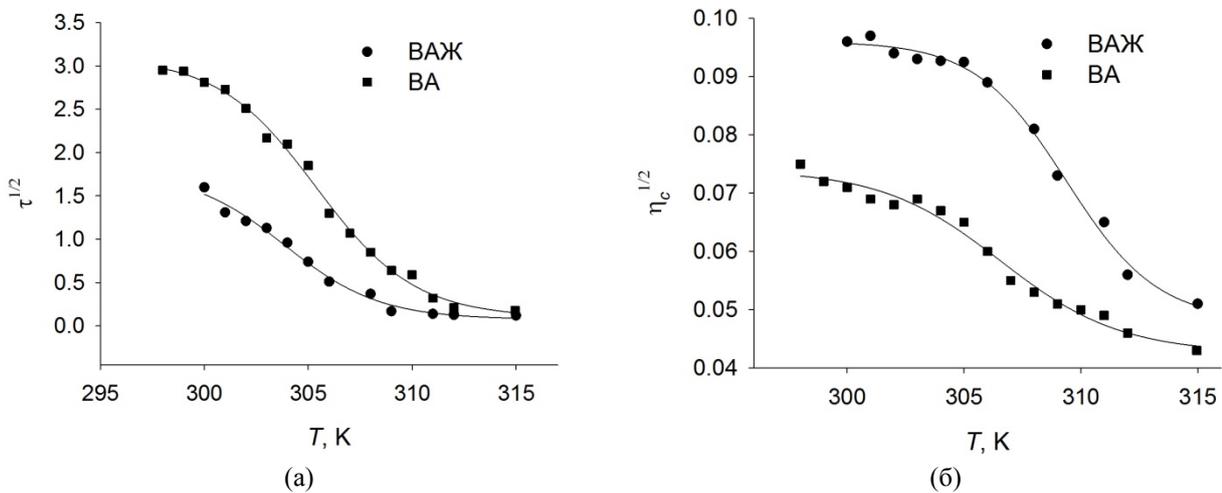


Рисунок 6. Зависимость $\tau_c^{1/2}$ (а) и $\eta_c^{1/2}$ (б) от температуры для системы ВА и ВАЖ.

В [15] авторами показано, что коэффициент компактности χ в структурной реологической модели определяется отношением констант скоростей двух процессов: спонтанного разрушения агрегатов и разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил. Для расплавов полимеров было получено увеличение этого коэффициента с повышением температуры. Это связано с увеличением вероятности спонтанного разрыва зацеплений между макромолекулами, которая должна возрастать при усилении теплового движения. Аналогичная тенденция была получена и для системы ВА, для которой этот коэффициент увеличивается с ростом температуры в пределах 1.8-4.4 на изученном температурном интервале. Такое изменение перекрывает некоторые колебания этого коэффициента при отдельных температурах, наблюдаемые при аппроксимации экспериментальных величин. Для системы ВАЖ были получены результаты колебания этого коэффициента около величины 1 во всем температурном интервале. Такой результат, по всей вероятности, можно объяснить тем, что введение желатина в раствор ВА создает эффект разрушения компактности структуры, который частично уменьшает эффект ее усиления с понижением температуры.

Выводы

В ходе данной работы на ротационном вискозиметре методом температурного сканирования проведены реологические исследования систем ВА, ВЖ и ВАЖ. Экспериментально определены величины напряжения сдвига, эффективные динамические вязкости этих систем в диапазоне скоростей сдвига 17-1021 с^{-1} и интервале температур 298-323 К. Полученные экспериментальные кривые течения были аппроксимированы уравнениями степенной модели Оствальда,

модели Гершеля-Балкли и модели Кэссона. Анализ расчетов показал, что наилучшей аппроксимирующей способностью обладает модель Гершеля-Балкли. Рассчитанные в рамках этой модели величины предельного напряжения сдвига и индекса текучести позволили классифицировать системы ВА и ВАЖ в области температур 298-310 К как нелинейно-пластичные с частичным переходом к псевдопластическому поведению. При температурах выше 315 К наблюдается практически ньютоновский тип течения. Для системы ВЖ рассматривали ньютоновский тип течения во всем изученном интервале температур.

Полученные зависимости эффективной вязкости для указанных систем уменьшаются с повышением температуры и скорости сдвига. При температурах выше 315 К наблюдается слабая зависимость вязкости от скорости сдвига, что характерно для ньютоновских жидкостей. При переходе от системы ВА к системе ВАЖ вязкость уменьшается, что свидетельствует о факте «разжижения» системы система вода-агар при добавлении к ней добавление желатина. Для системы ВЖ отмечено уменьшение вязкости с повышением температуры.

Анализ температурной зависимости вязкости с позиций активационной теории вязкого течения показал отклонение от линейности зависимости $\ln \eta$ от обратной температуры с понижением температуры. Данный факт был связан с возникновением в системе перехода золь-гель. Для системы ВА температура гелеобразования зависит от скорости сдвига и меняется в пределах 314-316 К при уменьшении скорости сдвига от 1021 до 17 с⁻¹. Для системы ВАЖ зависимость от частоты сдвига не настолько очевидна и температура гелеобразования соответствует около 310-312 К. Для системы ВЖ указанная температура соответствует величине приблизительно 300 К.

Полученные реологические данные в зависимости от скорости сдвига и температуры были подвергнуты анализу в рамках структурного подхода на основе обобщенной реологической модели Кэссона. Рассчитанные из экспериментальных данных вклады интегральных характеристик ассоциатов макромолекул и отдельных частиц при их гидродинамическом взаимодействии в процесс вязкого течения позволили количественно охарактеризовать изменение эффективной вязкости с температурой для исследованных систем. Было показано, что при переходе от системы ВА к ВАЖ, величина вязкости системы при полном разрушении агрегатов $\eta_c^{1/2}$ закономерно возрастает. В то же время, величина $\tau_c^{1/2}$, характеризующая структурированность системы уменьшается, внося определяющий вклад в изменение макроскопической величины эффективной вязкости η . Оба вклада увеличиваются с понижением температуры, однако доминирующее влияние на процесс вязкого течения оказывает агрегирования частиц при переходе золь-гель.

Полученные результаты имеют практическое значение для расчета технологических параметров в процессе получения желейной продукции на основе исследованных в работе индивидуальных и комбинированных гелеобразователей.

Литература

1. Tolstoguzov V. Some thermodynamic considerations in food formulation. *Food Hydrocoll.* **2003**, 17 (1), 1–23
2. Banerjee S., Bhattacharya S. Food gels: gelling process and new applications. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2012**, 52 (4), 334–346
3. Фощан А.Л., Григоренко А.М. Вивчення можливості регулювання структурно-механічних властивостей желейних виробів та десертів на основі сульфатованих полісахаридів та білкового драглеутворювача. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі* **2005**, 164–168.
4. Фощан А.Л., Григоренко А.М. Вивчення можливості використання желатину для підвищення міцності драглів сульфатованих полісахаридів червоних морських водоростей. *Збірник наукових праць ХДУХТ* **2004**, 530–536.
5. Фощан А.Л., Григоренко А.М. Регулювання реологічних та структурно-механічних властивостей желейних виробів та напівфабрикатів на основі комбінованих систем драглеутворювачів. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій* **2009**, 36 (1), 234–236.

6. Kasapis S. Phase separation in biopolymer gels: A low- to high-solid exploration of structural morphology and functionality. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2008**, 48 (4), 341–359.
7. Горальчук А.Б., Пивоваров П.П., Гринченко О.О., Погожих М.И., Полевич В.В., Гурський П.В. *Реологічні методи дослідження сировини і харчових продуктів та автоматизація розрахунків реологічних характеристик*, ХДУХТ: 2006.
8. Tucker G. Applications of rheological data into the food industry. In *Advances in food rheology and its applications*, Elsevier: 2017, pp 159–175.
9. Stanley N.F. Agars. In *Food polysaccharides and their applications*, Stephen A.M., Phillips G.O., Williams P.A., Eds., Taylor&Francis: 2006, pp 217–238.
10. Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем. *Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия* **2011**, 52 (4), 243–276.
11. Malkin A.I., Isayev A.I. *Rheology: concepts, methods, and applications*, ChemTec Pub.: 2012.
12. Piculell L., Nilsson S., Viebke C., Zhang W. Gelation of (some) sea weed polysaccharides. In *Food hydrocolloids. Structures, properties and functions*, Nishinari K., Doi E., Eds., Springer Science+Business Media, LLC: 1993, pp 35–44.
13. Nazir A., Asghar A., Aslam Maan A. Food gels: gelling process and new applications. In *Advances in Food Rheology and Its Applications*, Elsevier: 2016, pp 335–353.
14. Ahmed J. Rheological properties of gelatin and advances in measurement. In *Advances in food rheology and its applications*, Elsevier: 2016, pp 377–404.
15. Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А. Структурная вязкость и структурная упругость полимерных расплавов. *Журнал прикладной химии* **2018**, 91 (5), 720–748.
16. Casson N. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type. In *Rheology of Disperse Systems*, Mill C.C., Ed., Pergamon Press: 1959, pp 84–104.
17. Cross M.M. Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.* **1965**, 20 (5), 417–437.

References

1. Tolstoguzov V. Some thermodynamic considerations in food formulation. *Food Hydrocoll.* **2003**, 17 (1), 1–23.
2. Banerjee S., Bhattacharya S. Food gels: gelling process and new applications. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2012**, 52 (4), 334–346.
3. Foshchan A.L., Grigorenko A.M. Vivchennya mojlivosti' regulyuvannya strukturno-mehani'chnih vlastivostey jeleynih virobi'v ta deserti'v na osnovi' sul'fatovanih poli'saharidi'v ta bi'lkovogo dragleutvoryuvacha. *Progresivni' tehni'ka ta tehnologi'i' harchovih virobnictv restorannogo gospodarstva i' torgi'vli'* **2005**, 164–168.
4. Foshchan A.L., Grigorenko A.M. Vivchennya mojlivosti' vikoristannya jelatinu dlya pi'dvisch'ennya mi'cnosti' dragli'v sul'fatovanih poli'saharidi'v chervonih mors'kih vodorostey. *Zbi'rnik naukovih prac' HDUHT* **2004**, 530–536.
5. Foshchan A.L., Grigorenko A.M. Regulyuvannya reologi'chnih ta strukturno-mehani'chnih vlastivostey jeleynih virobi'v ta napi'vfabrikati'v na osnovi' kombi'novanih sistem dragleutvoryuvachi'v. *Naukovi' praci' Odes'koi' naci'onol'noi' akademi'i' harchovih tehnologi'y* **2009**, 36 (1), 234–236.
6. Kasapis S. Phase separation in biopolymer gels: A low- to high-solid exploration of structural morphology and functionality. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2008**, 48 (4), 341–359.
7. Goralchuk A.B., Pivovarov P.P., Grinchenko O.O., et al. *Reologi'chni' metodi dosli'djennya sировини і харчових продуктів та автоматизації розрахунків реологічних характеристик*, HDUHT: 2006.
8. Tucker G. Applications of rheological data into the food industry. In *Advances in food rheology and its applications*, Elsevier: 2017, pp 159–175.
9. Stanley N.F. Agars. In *Food polysaccharides and their applications*, Stephen A.M., Phillips G.O., Williams P.A., Eds., Taylor&Francis: 2006, pp 217–238.
10. Matveenko V.N., Kirsanov E.. Vyazkost' i' stuktura dispersny'h sistem. *Vestn. Mosk. un-ta. Seriya 2. Him.* **2011**, 52 (4), 243–276.

11. Malkin A.I., Isayev A.I. Rheology: concepts, methods, and applications, ChemTec Pub.: 2012.
12. Piculell L., Nilsson S., Viebke C., Zhang W. Gelation of (some) sea weed polysaccharides. In Food hydrocolloids. Structures, properties and functions, Nishinari K., Doi E., Eds., Springer Science+Business Media, LLC: 1993, pp 35–44.
13. Nazir A., Asghar A., Aslam Maan A. Food gels: gelling process and new applications. In Advances in Food Rheology and Its Applications, Elsevier: 2016, pp 335–353.
14. Ahmed J. Rheological properties of gelatin and advances in measurement. In Advances in food rheology and its applications, Elsevier: 2016, pp 377–404.
15. Matveenko V.N., Kirsanov E.. Strukturnaya vyazkost' i strukturnaya uprugost' polimerny'h rasplavov. *Jurnal prikladnoy himii* **2018**, 91 (5), 720–748.
16. Casson N. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type. In Rheology of Disperse Systems, Mill C.C., Ed., Pergamon Press: 1959, pp 84–104.
17. Cross M.M. Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.* **1965**, 20 (5), 417–437.

Поступила до редакції 27 листопада 2018 р.

С.М. Губський[†], Я.И. Музыка*, А.Л. Фощан[†], В.В. Евлаш[†], О.М. Калугін*. Реологічні властивості водних розчинів агару та желатину для желейних виробів.

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

[†] Харківський державний університет харчування та торгівлі, кафедра хімії, мікробіології та гігієни харчування, вул. Клочківська, 333, 4, Харків, 61051, Україна

Експериментально за допомоги ротаційного візкозиметра методом температурного сканування визначені залежності величин напруги зсуву від швидкості зсуву та розраховані ефективні динамічні в'язкості систем вода-0.5% агару (ВА), вода-2% желатину (ВЖ) і вода-0.5% агару-2.0% желатину (ВАЖ) в діапазоні швидкостей зсуву 17-1021 с⁻¹ і інтервалі температур 298-323 К. Отримані експериментальні криві течії були апроксимовані рівняннями степенної моделі Оствальда, моделі Гершеля-Балклі та моделі Кэссона. Встановлено, що експериментальні результати з гарною точністю можуть бути описані рівнянням Гершеля-Балклі. Розраховані за допомоги цього рівняння величини граничного напруження зсуву та індексу плинності дозволили класифікувати системи ВА і ВАЖ в області температур 298-310 К як нелінійно-пластичні з частковим переходом до псевдопластичної течії. Додавання желатину до системи ВА призводить до її «розрідження» у всьому інтервалі температур.

Аналіз температурної залежності в'язкості з позицій активаційної теорія в'язкої течії показав відхилення від лінійності залежності логарифма в'язкості від зворотної температури зі зниженням температури, що з позицій положень про структурну в'язкість свідчить про існування переходу золь-гель. Отримані таким чином температури гелеутворення зменшуються в ряду систем ВА-ВАЖ-ВЖ.

В рамках структурного підходу реологічні дані були проаналізовані на основі узагальненої реологічної моделі Кэссона. Розраховані з експериментальних даних вклади в процес в'язкої течії від інтегральних характеристик асоціатів макромолекул і окремих часток при їх гідродинамічній взаємодії дозволили пояснити ефект зниження в'язкості системи ВА при додаванні желатину руйнуванням структурних елементів вихідної системи.

Ключові слова: реологія, желатин, агар, в'язкість, гель, напруга зсуву, енергія активації, структурний підхід.

S.M. Gubsky[†], Ja.I. Muzika*, A.L. Foshchan[†], V.V. Evlash[†], O.N. Kalugin*. Reologic properties of aqueous solutions of agar and gelatine for confectionery.

* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Inorganic chemistry department, 4 Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

[†] Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Department of Chemistry, Microbiology and Hygiene of Nutrition, 333 Klochkivska str., 61051 Kharkiv, Ukraine

Experimentally by using the rotational viscometer and the temperature scan method the dependence of shear stress on shear rate were determined and the effective dynamic viscosity of the systems water-0.5% agar (WA), water-2% gelatin (WG) and water-0.5% agar-2.0% gelatin (WAG) in the range of shear rates 17-1021 s⁻¹ and

temperature range of 298-323 K were calculated. The obtained experimental flow curves were approximated by the equations of the Ostwald power-law model, the Herschel-Bulkley model, and the Kassar model. It is established that the experimental results with good accuracy can be described by the Herschel-Bulkley equation. The values of the yield shear stress and yield index calculated using this equation made it possible to classify the systems WA and WAG in the temperature range 298-310 K as nonlinear plastic with partial transition to pseudo-plastic flow.

Analysis of the temperature dependence of viscosity from the viewpoint of the activation theory of viscous flow showed a deviation from linearity of the dependence of the logarithm of viscosity on the inverse temperature with decreasing temperature, which suggests the existence of a sol-gel transition from the standpoint of the structural viscosity. The gelation temperatures thus obtained are reduced in a series of WA-WAG-WG systems.

Within the framework of the structural approach, the rheological data were analyzed on the basis of the generalized rheological model of Kassar. The contributions to the viscous flow from the integral characteristics of the associates of macromolecules and individual particles calculated from experimental data during their hydrodynamic interaction allowed us to explain an effect of decreasing of viscosity WA system due to adding of gelatin by ruin of the elements of initial system.

Keywords: rheology, gelatin, agar, viscosity, shear stress, activation energy, structural approach.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 31 (54), 2018

ЕТИЧНІ НОРМИ ПУБЛІКАЦІЇ НАУКОВИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ЇХ ПОРУШЕННЯ.

Редакційна колегія робить все можливе для дотримання етичних норм, прийнятих міжнародним науковим товариством, і для запобігання будь-яких порушень цих норм. Така політика є важливою умовою плідної участі журналу в розвитку цілісної системи знань в галузі хімії та суміжних галузях. Діяльність редакційної колегії значною мірою спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (Committee of Publication Ethics), а також на цінний досвід міжнародних журналів та видавництв. Подання статті на розгляд означає, що вона містить отримані авторами нові нетривіальні наукові результати, які раніше не були опубліковані. Кожну статтю рецензують щонайменше два експерти, які мають усі можливості вільно висловити мотивовані критичні зауваження щодо рівня та ясності представлення матеріалу, його відповідності профілю журналу, новизни та достовірності результатів. Рекомендації рецензентів є основою для прийняття остаточного рішення щодо публікації статті. Якщо статтю прийнято, вона розміщується у відкритому доступі; авторські права зберігаються за авторами. За наявності будь-яких конфліктів інтересів (фінансових, академічних, персональних та інших), учасники процесу рецензування мають сповістити редакційну колегію про це. Всі питання, пов'язані з можливим плагіатом або фальсифікацією результатів ретельно обговорюються редакційною колегією, рівно як спори щодо авторства та доцільність роздроблення результатів на невеличкі статті. Доведені плагіат чи фальсифікація результатів є підставами для безумовного відхилення статті.

STATEMENT ON THE PUBLICATION ETHICS AND MALPRACTICE. The Editorial Board has been doing its best to keep the ethical standards adopted by the world scientific community and to prevent the publication malpractice of any kind. This policy is considered to be an imperative condition for the fruitful contribution of the journal in the development of the modern network of knowledge in chemistry and boundary fields. The activity of the Editorial Board in this respect is based, in particular, on the recommendations of the Committee of Publication Ethics and valuable practice of world-leading journals and publishers. The submission of a manuscript implies that it contains new significant scientific results obtained by authors that were never published before. Each paper is peer reviewed by at least two independent experts who are completely free to express their motivated critical comments on the level of the research, its novelty, reliability, readability and relevance to the journal scope. These comments are the background for the final decision about the paper. Once the manuscript is accepted, it becomes the open-access paper, and the copyright remains with authors. All participants of the review process are strongly asked to disclose conflicts of interest of any kind (financial, academic, personal, etc.). Any indication of plagiarism or fraudulent research receives extremely serious attention from the side of the Editorial Board, as well as authorship disputes and groundless subdivision of the results into several small papers. Confirmed plagiarism or fraudulent research entail the categorical rejection of the manuscript.

ЭТИЧЕСКИЕ НОРМЫ ПУБЛИКАЦИИ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ НАРУШЕНИЯ. Редакционная коллегия делает все возможное для соблюдения этических норм, принятых международным научным сообществом, и для предотвращения любых нарушений этих норм. Такая политика является необходимым условием плодотворного участия журнала в развитии целостной системы знаний в области химии и смежных областях. Эта деятельность редакционной коллегии опирается, в частности, на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (Committee of Publication Ethics), а также на ценный опыт авторитетных международных журналов и издательств. Представление статьи на рассмотрение подразумевает, что она содержит полученные авторами новые нетривиальные научные результаты, которые ранее нигде не публиковались. Каждую статью рецензируют минимум два эксперта, которые имеют все возможности свободно высказать мотивированные критические замечания относительно уровня и ясности изложения представленного материала, его соответствия профилю журнала, новизны и достоверности результатов. Рекомендации рецензентов являются основанием для принятия окончательного решения о публикации статьи. Статья, в случае принятия к опубликованию, размещается в открытом доступе; авторские права сохраняются за авторами. При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных и т.д.) участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Любые спорные вопросы, связанные с возможным плагиадом или фальсификацией результатов, внимательно рассматриваются редакционной коллегией, равно как споры об авторстве и целесообразность дробления результатов на небольшие статьи. В случае подтверждения плагиада или фальсификации результатов статья безоговорочно отклоняется.

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 - 1800 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 1800 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 - 1800 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>.

Наукове видання

Вісник
Харківського національного університету
імені В.Н. Каразіна

Серія «Хімія»
Вип. 31 (54)
Збірник наукових праць
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:

А.Б. Захаров

Підписано до друку «24» грудня 2018. Формат 60x84/8.

Ум.-друк. арк. 8,2 Обл.-вид. арк. 9,5.

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 ДК № 3367 від 13.01.09