T 59 (6)

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

T 59 (6)

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA

2016 2016

ГЕННАДИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ КРЕСТОВ

(1931 – 1994 гг.)

В 2016 г. (10 октября) мы отмечаем 85-летие со дня рождения члена-корреспондента АН СССР, заслуженного деятеля науки РФ, Почетного химика СССР Генналия Алексеевича Крестова, которого нет среди нас уже 22 года. Геннадий Алексеевич родился и жил в Иванове, и его с уверенностью можно считать одним из самых замечательных людей нашего города. Своим талантом, выдающимися научными результатами и незаурядными организаторскими способностями он прославил иванов-

ских ученых не только в масштабах своей страны, создав знаменитую «Крестовскую» химическую школу, но и далеко за ее пределами. Он подготовил более 120 учеников – кандидатов и докторов наук, многие из которых и в настоящее время достойно продолжают начатые учителем исследования в области химии, термодинамики и строения растворов.

Сегодня, оглядываясь назад и анализируя вклад Г.А. Крестова в развитие науки и образования в Ивановской области, можно говорить о нем как об уникальной личности, поднявшей уровень ивановской науки на академический, выведшей ее на передовые позиции, поставив вровень со всеми отечественными и многими зарубежными центрами, занимавшимися изучением химии растворов, а по многим позициям и опередившими их. С чем же был связан феномен Г.А. Крестова, подчинившего своим идеям ведущих ученых Ивановской области, увлекшего ими руководство области и заставившего поверить в них руководство Министерства образования и Академии наук СССР? Очевидно, это было связано с масштабом его личности, привычкой мыслить крупными категориями, всегда ставить интересы науки превыше всего, самостоятельно принимать решения и нести за них



ответственность, добиваться выполнения принятых решений от подчиненных. Существенное значение имел его собственный взгляд на проблемы химии растворов, развитие концепции о растворах как химических системах и о роли термодинамического подхода для объяснения закономерностей сольватации ионов и молекул.

Начиная с ноября 1954 г. и до последнего дня жизни, научная, общественная и организационная деятельность Г.А. Крестова была связана с Ивановским химико-техно-

логическим институтом (ИХТИ), ныне университетом (ИГХТУ), и созданным им в 1981 г. Институтом химии неводных растворов АН СССР (ИХНР АН СССР), ныне Институтом химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. Закончив с отличием в 1954 г. Ивановский химико-технологический институт, он был рекомендован для преподавательской работы. Далее аспирантура, стажировка в Эдинбургском университете и в 1962 г. защита кандидатской диссертации «Термодинамика комплексных соединений кобальта(III)» под руководством профессора К.Б. Яцимирского. В 1963 г. Г.А. Крестов возглавил кафедру неорганической химии ИХТИ. Всего через четыре года после защиты кандидатской диссертации Геннадий Алексеевич в 1966 г., когда ему было всего 35 лет, защищает докторскую диссертацию "Исследование взаимосвязи между термодинамическими характеристиками сольватации и строением растворов".

После защиты кандидатской диссертации Геннадий Алексеевич свои научные интересы направил в важную и многосложную область химии – исследование термодинамических свойств и строения растворов. В 1962 г. в Журнале структурной химии были опубликованы статьи "Термо-

динамическая характеристика структурных изменений воды, связанных с гидратацией ионов" и "Термодинамическая характеристика структурных изменений некоторых неводных растворителей при сольватации одноатомных ионов". В них закладывалась основа нового научного направления, главной задачей которого было определение взаимосвязи достаточно далеких друг от друга разделов учения о растворах: химии, термодинамики и строения растворов. Впервые был предложен структурно-термодинамический подход к теории растворов, позволяющий описывать на количественной основе растворы в качестве химических систем, а также находить решение многих проблем сольватации. Крестов начал создавать свой научный коллектив. В него вошли И.В. Егорова, В.И. Клопов, В.К. Абросимов. Образовалась научная группа, в которую впоследствии влились В.А. Зверев, В.А. Кобенин, К.М. Пацация, В.И. Виноградов. Начали свои исследования по изучению влияния природы и структуры неводных растворителей на процессы комплексообразования В.А. Шорманов и его ученики В.Н. Афанасьев и Н.И. Пименова. За короткий промежуток времени группа превратилась в большой научный коллектив, состоящий из преподавателей кафедры, аспирантов и студентов-дипломников, среди которых были А.М. Колкер, В.Н. Тростин, В.Д. Овчинникова, Н.К. Маркова, В.Н. Пророков, В.В. Мясоедова, Е.А. Трупиков. Проблемная лаборатория кафедры, занимавшаяся изучением химии растворов, насчитывала более 100 человек. Результаты работ по изучению термодинамики сольватации, полученные на широком спектре объектов, охватывавшем все аспекты химии растворов, стали известными в стране и за рубежом.

С 1965 г. по 1972 г. Г.А. Крестов становится проректором ИХТИ по научно-исследовательской работе, а с 1972 г. по 1980 г. - ректором ИХТИ. Являясь членом бюро обкома КПСС и членом совета ректоров Ивановской области, Г.А. Крестов знал о проблемах науки и образования в регионе, понимал необходимость консолидации усилий ученых для решения проблем промышленности области. Ему становилось очевидным, что только в рамках вузовской науки невозможно решать масштабные научные задачи. Был необходим выход на академический уровень. Для решения этой задачи Г.А. Крестов объединяет ведущие кафедры ИХТИ – органической химии, химической технологии волокнистых материалов, технологии электрохимических производств, химической технологии электровакуумных материалов, и неорганической химии - общей идеей использования химии неводных растворов для создания прорывных направлений в технологии и технике. Ученики школ Г.А. Крестова, Б.Д. Березина, Б.Н. Мельникова, Е.М. Румянцева, А.И. Максимова составили костяк будущего академического института.

Сложность организационных вопросов такого уровня в то время была связана с необходимостью доказательств чрезвычайной важности образования нового направления в структуре Академии наук СССР, его положительной оценки на основе всестороннего анализа результатов работ ивановских ученых, сделанной Президиумом АН СССР, необходимостью поддержки ЦК КПСС, Совета Министров СССР для выделения соответствующих средств и ставок. Все это требовало титанической работы и консолидации стремлений всех ивановских ученых.

Г.А. Крестов, приложив колоссальные усилия, дар организатора и силу убеждения, создал при поддержке президента АН СССР А.П. Александрова, зам. министра высшего образования РФ А.М. Кутепова и первого секретаря Ивановского ОК КПСС В.Г. Клюева в 1980 г. Отдел, а затем через год, Институт химии неводных растворов АН СССР, который он возглавлял на протяжении 14 лет. За это время ивановская научная школа в области химии растворов стала общепризнанной и ведущей в СССР.

Проведенные Г.А. Крестовым и его учениками научные разработки внесли поистине фундаментальный вклад в химию, термодинамику и строение растворов. Они принесли Г.А. Крестову всесоюзную и мировую известность и положили начало многолетним систематическим исследованиям неводных растворов. Были открыты новые явления и установлены важнейшие закономерности в изменении сольватации растворенных веществ в зависимости от их природы, природы растворителя и внешних условий. Обнаружено явление отрицательной сольватации ионов в смешанных растворителях и установлены температурные и концентрационные границы существования отрицательной сольватации. Определено влияние гидрофобного и гидрофильного фрагментов растворенной органической молекулы на структуру растворителя. Обнаружены сольвофобные эффекты в неводных растворах.

На базе развитых положений и обширного прецизионного эксперимента в работах Г.А. Крестова и его школы определены термодинамические функции растворения электролитов, сольватации ионов, большинства элементов периодической системы во многих индивидуальных и смешанных растворителях. Найдены температурные зависимости термодинамических характеристик сольватации для большинства известных ионов, в том числе ионов редкоземельных и актинидных элементов.

Систематические исследования растворимости и термохимии растворенных газов, жидких неэлектролитов в индивидуальных растворителях различных классов и их смесях позволили получить уникальную информацию о свойствах, общих закономерностях сольватации и структуре растворов неэлектролитов, их донорно-акцепторных свойствах. Развиты представления об ассоциативных равновесиях в растворах, и на этой основе предложены методы расчета их свойств.

Разработаны методы учета влияния растворителя на протекание основных типов химических реакций. Предложен метод и обоснован принцип деления константы равновесия реакции в растворах на энергетическую и структурную составляющие. Разработан комплексный подход к выявлению роли растворителя в реакциях комплексообразования, включающих представление о растворителе как химическом реагенте и основанный на использовании термодинамических характеристик сольватации (переноса) каждого реагента реакции.

Разработан новый подход в физико-химическом анализе жидких систем, позволяющий установить более обоснованное соответствие между элементами диаграммы состав - свойство и химическими процессами в растворе.

Получены интересные результаты по энергетическим характеристикам растворения и сольватации (переноса) природных и синтетических порфиринов и металлопорфиринов.

Г.А. Крестов проявлял постоянный живой интерес к применению неводных растворов в технологических процессах целого ряда производств. Это позволило разработать и внедрить прогрессивные технологии в различных отраслях промышленности: жидкофазные электролиты с заданными свойствами реализованы при создании химических источников тока и конденсаторов. Неэлектролитные системы использованы для получения растворов целлюлозы и ее производных, используемых в текстильной и электротехнической промышленностях для придания заданных свойств поверхности материалов, а также для осуществления процессов электрохимической обработки материалов. Геннадий Алексеевич был, несомненно, человеком-мыслителем, деятелем государственного масштаба. В нем уникальным образом слились воедино глубокий и пытливый ум, жизнелюбие, умение подбирать людей и руководить ими. Он был душевно щедрым человеком и этим притягивал к себе людей, хотя его душевность всегда сочеталась с высокой требовательностью к сотрудникам. Он был тверд в принимаемых решениях. Но, тем не менее, для него было совершенно необходимым сначала глубоко изучить вопрос, разобраться в проблеме до самой сути, а потом уже сделать решающий вывод.

В последние годы жизни Г.А. Крестов значительное внимание уделил развитию образования в Ивановской области. По его инициативе и при непосредственном участии был организован Высший химический колледж РАН в качестве учебного подразделения Российской Академии наук в ИГХТУ. Для этого была проделана большая организационная работа по разрешению создания такой формы обучения в Иваново, стыковке решений Президиума РАН и Министерства образования РФ, решению финансовых и кадровых вопросов. В настоящее время ВХК является кузницей научно-преподавательских кадров для ивановских вузов и ИХР РАН. Г.А. Крестов был сторонником объединения ивановских ученых для решения их социальных вопросов, представленности их голоса в формировании органов государственной власти. Он был основателем Союза ивановских ученых, хлопотал перед руководством области об открытии Дома ученых. В разговорах о перспективах развития ИХТИ Г.А. Крестов считал целесообразным сделать выпускающими базовые кафедры, что приблизило бы структуру ИГХТУ к классическому университету. Заходили разговоры о необходимости объединения ивановских вузов в один суперуниверситет. Г.А. Крестов понимал, что рано или поздно такая задача встанет перед образовательными учреждениями. По-видимому, в то время, обладая беспрекословным авторитетом, он бы мог стать центром «кристаллизации» в данном направлении.

Г.А. Крестов многое успел за свою не самую долгую жизнь. За выдающиеся научные достижения он был избран членом-корреспондентом АН СССР, ему присвоено звание лауреата Государственной премии СССР, Почетного химика СССР, заслуженного деятеля науки РФ, действительного члена Международной и Российской академий инженерных наук. Он возглавлял научный совет по легкой промышленности при ГКНТ СССР. Г.А. Крестов автор 20 монографий, библиография его научных трудов насчитывает более 1500 наименований. Он стал Учителем многих и многих химиков- исследователей, которые и теперь с глубокой благодарностью вспоминают своего наставника и гордятся своей причастностью к изучению тайн химических превращений в растворах, которые они постигали под руководством настоящего ученого – Геннадия Алексеевича Крестова.

Созданный Г.А. Крестовым устойчивый научный фундамент позволил ИХР РАН уверенно чувствовать себя в сложные годы реформирования Российской науки. В настоящее время в ИХР РАН получили развитие исследования в области технологий зеленой химии, основанные на использовании сверхкритических жидкостей, ионных жидкостей для осуществления физико-химических процессов, принципиально невозможных в водных растворах. Созданы новые подходы для жидкофазных низкотемпературных методов синтеза неорганических оксидных и гибридных наноматериалов, обладающих специфическими магнитными, диэлектрическими, оптическими характеристиками, разработаны технологические приемы использования коллоидных систем нанометаллов, фуллеренов и углеродных нанотрубкок для получения новых оптически активных и электропроводных композитов, пленок и покрытий. Исследуются новые системы доставки лекарственных препаратов на основе инкапсулированных и энтрапированных молекул лекарственных

веществ в органические, неорганические, полимерные и гибридные матрицы, сокристальных технологий. Развиты растворные методы синтеза с использованием достижений супрамолекулярной химии для создания сенсоров и фотоактивных материалов из производных порфиринов и фталоцианинов. Проводится разработка новых растворных методов модификации текстильных материалов с целью придания им специальных свойств, включая поглощение радиоизлучений, водоотталкивание и паропроницаемость, огнестойкость, биозащиту. Сотрудники института активно работают над проектами РНФ, РФФИ, участвуют в реализации крупных международных и государственных научных программ. По итогам 2015 г. ИХР РАН занимает двенадцатое место по публикационной активности в расчете на одного исследователя среди более чем тысячи организаций ФАНО.

Память о Г.А. Крестове в коллективах ИГХТУ и ИХР РАН присутствует в регулярном проведении основанных им конференций, в продолжении выпуска начатой им академической серии коллективных монографий «Проблемы химии растворов», а главное – в продолжении его Дела его учениками. Настоящий выпуск журнала «Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология» составлен из статей, отражающих развитие научных представлений о теории растворов, написан учениками Геннадия Алексеевича Крестова и посвящен его юбилейной дате.

> Д.х.н., проф. А.В. Агафонов, к.х.н. Л.С. Ефремова

T 59 (6)

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия **«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»**

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIYT 59 (6)KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA2016

Для цитирования:

Иванов Е.В., Абросимов В.К. К вопросу о влиянии Н/D-обмена на изотопные эффекты растворителя в термодинамических (энтальпийных) характеристиках сольватации протонодонорных неэлектролитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 8-15.

For citation:

Ivanov E.V., Abrosimov V.K. On influence of H/D exchange on solvent isotope effects in thermodynamic (enthalpic) characteristics of solvation of proton-donating non-electrolytes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 8-15.

УДК 544.355-122+544.582.6

2016

Е.В. Иванов, В.К. Абросимов

Евгений Викторович Иванов

Лаборатория «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологически активных веществ», Институт химии растворов им Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: evi@isc-ras.ru, evi_ihrras@mail.ru

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ Н/D-ОБМЕНА НА ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ (ЭНТАЛЬПИЙНЫХ) ХАРАКТЕРИСТИКАХ СОЛЬВАТАЦИИ ПРОТОНОДОНОРНЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотрены некоторые особенности применения метода H/D-изотопных эффектов растворителя в контексте развития представлений о природе и механизме сольватации (гидратации), включая предложенную Г.А. Крестовым и его учениками концепцию структурно-термодинамических характеристик этого процесса. Проанализированы последствия влияния изотопного протиево-дейтериевого обмена в молекулах взаимодействующих компонентов раствора на «аутентичность» получаемых стандартных молярных энтальпийных характеристик.

Ключевые слова: водный раствор неэлектролита, изотопный эффект растворителя, H-D обмен, стандартная энтальпия сольватации

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

E.V. Ivanov, V.K. Abrosimov

Evgeniy V. Ivanov

Laboratory of Thermodynamics of non-electrolyte solutions of biologically active substances, Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: evi@isc-ras.ru; evi_ihrras@mail.ru

ON INFLUENCE OF H/D EXCHANGE ON SOLVENT ISOTOPE EFFECTS IN THERMODYNAMIC (ENTHALPIC) CHARACTERISTICS OF SOLVATION OF PROTON-DONATING NON-ELECTROLYTES

Some features of the solvent H/D-isotope effect method are discussed in the frame of development of ideas about the solvation mechanism including the structural and thermodynamic characteristics concept being proposed by G.A. Krestov and its followers. We have found it necessary to debate the possibility of employing the H_2O -by- D_2O isotope substitution for thermodynamic studying of binary aqueous systems containing a proton-donating organic non-electrolyte. In this regard, the two main aspects of the problem are discussed: (i) how the H-D exchange affects the thermodynamic (enthalpic) solvent isotope effects and (ii) how such effects dependent on the partial or complete pre-deuteration of a solute molecule. All potentially exchangeable protons (of N-H, O-H,) in heavy water are replaced by deuterons, but the fast exchange of D between D_2O and the C-H (in methyl and methylen groups) does not occur. Herewith the extent to which proton-donor sites in complex molecules are stabilized by intramolecular hydrogen bonding remains uncertain, making it difficult to assess details of H-D exchange mechanisms in the hydration process. It is important to note that the H-D-isotope exchange is accompanied by changes in the molecular composition both the solute and solvent (due to forming HDO) in the nearest environment. This affects the thermodynamic (mole-additive) parameters of solvation process in heavy water as well as the corresponding isotope effects. The problem can be partly overcome by using the deuteriumsubstitution in a solute molecule. In this case, the molar mass of each solution component does not change but we should not forget here on the effect of secondary H/D isotope substitution in the solute. From a purely thermodynamic view, we can focus only on the analysis of H/D isotope effects in characteristics of its sublimation or vaporization. Herewith H- and D-bonded systems have the same distinctions in the (zero-point) vibration energy as in individual components. It because the specified isotope effects can be rather directly related to the condensed-phase partition functions which may be written down under the assumption of isotope-independent potential energy surface (within the precision of Born-Oppenheimer "adiabatic" approximation).

Key words: aqueous non-electrolyte solution, solvent isotope effect, H-D exchange, solvation standard enthalpy

В октябре 2016 г. члену-корреспонденту РАН, профессору Геннадию Алексеевичу Крестову исполнилось бы 85 лет. Но, к сожалению, мы отмечаем это праздничное событие без юбиляра. Вот уже 22 г. Геннадия Алексеевича нет среди нас. Проведенные под руководством Г.А. Крестова научные разработки внесли поистине фундаментальный вклад в исследования термодинамики и строения растворов. На их основе были открыты новые явления и установлены важнейшие закономерности в изменении процесса сольватации в зависимости от природы растворенного вещества и растворителя, а также внешних условий. В частности, сделаны важные шаги к пониманию механизмов влияния гидрофобного и гидрофильного (донорного/акцепторного) фрагментов растворенной органической молекулы на структуру окружающего растворителя и обнаружены сольвофобные эффекты в неводных средах. На базе развитых положений и обширного экспериментального материала в работах Г.А. Крестова и его школы обоснован принцип деления константы равновесия реакции (процесса) в растворе на энергетическую и структурную составляющие, включающий представление о растворителе как химическом реагенте и использующий термодинамические характеристики сольватации (переноса) каждого реагента.

Начатая совместно с Г.А. Крестовым разработка структурно-термодинамического подхода к теории сольватации продолжилась в трудах его ближайших учеников. Одним из них являлся (к сожалению, ныне уже покойный) профессор В.К. Абросимов, работы которого оказали существенное влияние на дальнейшее развитие теории растворов и позволили авторам данной публикации сформулировать основные выводы по озаглавленной в ней проблеме. Научное содержание этого сообщения следует рассматривать в контексте положений одного из важнейших направлений современной физикохимии растворов: «Термодинамика изотопных эффектов процессов в растворах», которые были всесторонне обоснованы В.К. Абросимовым и его последователями (Е.В. Ивановым и др.) за более чем тридцатилетний период совместной работы. Проведенные исследования продемонстрировали логичность и большую продуктивность применения H/D-изотопного замещения при изучении сольватации органических соединений в растворителях с межмолекулярной водородной связью [1-12].

Основное внимание в указанных исследованиях, построенных на использовании принципа «минимального возмущения растворителя», было уделено водным растворам неэлектролитов различной функциональной (донорно-акцепторной) природы. Это обусловлено особенностями строения изотопологов растворителя (H₂O и D₂O) и наличием относительно больших по величине Н/D-изотопных эффектов (ИЭ) в стандартных термодинамических характеристиках процесса растворения ИЛИ сольватации (гидратации): $\delta\Delta_{\text{sol}(v)}Y_n^0(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}) = \delta\Delta_{\text{sol}(v)}Y_n^0(\text{D}_2\text{O}) - \delta\Delta_{\text{sol}(v)}Y_n^0(\text{H}_2\text{O}),$ где $Y_n^0 (\equiv G_n^0, S_n^0, H_n^0, C_p^0, \ldots)$. Важным является то обстоятельство, что различающиеся по физическому смыслу, но численно равные функции $\delta \Delta_{\text{sol}} Y_2^0$ и $\delta \Delta_{\text{solv}} Y_2^0$ (или $\delta \Delta_{\text{hydr}} Y_2^0$) не зависят от выбора стандартного состояния растворенного вещества и его концентрации в исходном состоянии [1-5].

Известно, что жидкая фаза тяжелой воды (D_2O) по своей природе более структурирована, чем среда H_2O [1, 5, 13-17]. Бо́льшая структурированность D_2O сочетается с более высоким темпом изменения ее структурного состояния под влиянием изменения давления, температуры и концен-

трации растворенного вещества. Это объясняется тем, что локальные структурные образования H/D-изотопологов воды представляют собой высокоподвижные ближнеупорядоченные системы с незначительно различающимися (на $\approx 1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [14, 15]) значениями энергии межмолекулярной водородной связи. Поэтому одинаковые воздействия на D₂O и H₂O вызывают приблизительно одинаковый эффект, но поскольку относительное число D-связей и их прочность больше, то и общее структурное изменение оказывается более значительным в среде тяжелой воды [1, 5].

Здесь уместно высказать некоторые соображения относительно причин возникновения изотопной разности в энергии диссоциации водородной связи (δE_{HB}). В соответствии с адиабатическим приближением или приближением Борна-Оппенгеймера [18, 19], геометрические характеристики молекул и некоторые физические свойства H₂O и D₂O, зависящие от электронного строения (поляризуемость α_0 , дипольный момент μ_z , донорно-акцепторные характеристики и т.д.), не должны заметно различаться. Однако это относится к равновесному гипотетическому состоянию, в котором молекула не колеблется и не вращается, т.е. отсутствует даже колебательная энергия в нулевой точке. В реальном состоянии молекула воды испытывает заметное центробежное искажение, которое неизбежно приводит к изменению электронного окружения ее атомов. При замене атомов водорода на атомы дейтерия из-за утяжеления ядра указанные искажения усиливаются, что, в свою очередь, предопределяет изменение зарядового распределения и возникновение ИЭ в значениях α_0 и μ_z .

По мнению Бэлла [20], одной из основных причин изменения μ_7 является квантовый эффект, который определяется разностью амплитуд нулевых колебаний изотопно-различающихся молекул. Следует иметь в виду, что колебания ангармоничны, и изменение величины μ_z связано не только с изменением межъядерного расстояния, но и с т.н. электрической ангармоничностью. Этот эффект особенно заметен для связей с участием атома водорода и при H/D-замещении закономерно приводит к изменению как протоно-, так и электронодонорных свойств молекулы, т.е. ее способности образовывать водородные связи с соседними молекулами. Согласно выводам [5, 21]. следствием такого перераспределения электронной плотности в молекулярных квантово-химических комплексах воды является усиление электроноакцепторной и ослабление электронодонорной способности в жидкой фазе D₂O. Кроме того, важным фактором, определяющим различие ассоциативных свойств D₂O и H₂O, является изотопная разность в частотах затрудненных либраций (крутильных колебаний) молекул [13, 14, 22]. По оценкам Свейна и Бадера [13], удвоение моментов инерции молекул D₂O (относительно молекул H₂O) уменьшает частоты и энергию этих колебаний приблизительно на $\sqrt{2}$ и 2,4 кДж·моль⁻¹ соответственно. Дополнительным фактором, приводящим к увеличению δE_{HB} в жидкой воде, является снижение частот валентных и деформационных колебаний внутримолекулярной связи O–H при замещении протона дейтерием [14, 23].

Учитывая вышесказанное, мы акцентируем внимание на том, что экспериментально измеряемые величины $\delta \Delta_{sol(v)} Y_n^0$ (H₂O \rightarrow D₂O) являются макроскопическим отражением «событий», происходящих в водном растворе на микроскопическом уровне. Эти события непосредственно связаны со способом организации сольватной оболочки, ее размерами и влиянием химической (изотопной) природы растворителя на механизм сольватации.

Однако проблемы, связанные с использованием метода изотопного замещения для изучения процессов растворения и сольватации неэлектролитов, еще далеки от своего разрешения, хотя и привлекают внимание все большего числа исследователей. Так, при изучении ИЭ, индуцированных H/D-замещением, необходимо учитывать факт высокой лабильности протонов и дейтронов. Иначе говоря, в тех случаях, когда энергии диссоциации связей X-Н и X-D относительно невелики, растворение протонированного вещества в дейтерированном растворителе неизбежно приводит к изотопному H-D обмену. Чаще всего это относится к молекулярным фрагментам О-Н и N-Н [14, 24-27]. По данным масс-спектрометрических исследований [28], равновесная константа газофазной реакции H-D обмена между изотопологами воды составляет $K_{\text{HDO}} = 3,81 \pm 0,09$. Для того чтобы предотвратить указанный процесс, проводят предварительное дейтерирование протонодонорных групп молекул растворяемого неэлектролита [3, 14, 19, 29-34]. В итоге измеряемый ИЭ приобретает смешанную природу, обусловленную Н/D-замещением в обоих компонентах бинарного раствора (ИЭ первого и второго рода), что усложняет интерпретацию получаемых экспериментальных результатов. Если функциональные группы молекул растворенного органического соединения в обычных условиях характеризуются очень

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

слабой тенденцией к спонтанному изотопному обмену с молекулами растворителя (здесь речь может идти о СН₃-, СН₂- и, отчасти, о СН-группах), сопоставление характеристик их сольватации в одном и том же растворителе является вполне реализуемой задачей [14, 24-26].

В этой связи заметим, что выводы из целого ряда литературных источников базируются на твердом убеждении об обоснованности интерпретации ИЭ растворителя, индуцируемых растворением протонодонорного соединения в D₂O [23, 35-40]. Причем в качестве объяснения реализации такой возможности используется одна и та же аргументация: все доступные для растворителя атомы протия, образующие водородные связи с атомами кислорода (или азота) как низкомолекулярного, так и высокомолекулярного растворенного вещества, в обычных условиях должны быстро обмениваться на дейтроны в среде тяжелой воды. Поскольку концентрация дейтронов в высоко разбавленных растворах такого рода существенно выше, чем протонов, то практически все потенциально обмениваемые протоны должны в итоге замениться дейтронами.

Однако, на наш взгляд, такое допущение логично вписывается в представления об использовании D₂O как растворяющей среды только в тех случаях, когда исследование не основывается на молярно-аддитивных соотношениях. Примером тому могут служить методы спектрального анализа. Так, применение D₂O в качестве растворителя в ЯМР-спектроскопии для снятия протонных (¹Н-)спектров необходимо для того, чтобы полностью исключить возможность влияния «постороннего» протия при исследовании соединений, содержащих в своем составе протонодонорные группы [41]. Использование смесей H₂O и D₂O в методах колебательной ИК-спектроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов (Small-Angle Neutron Scattering) тоже является оправданным. Это позволяет получить более детальную информацию как о влиянии факторов внешнего воздействия на топологию водородно-связанных кластеров в объемной и «гидратной» воде [42, 43], так и об изменении рассеивающих свойств растворяющей (водной) среды [44]. Наконец, H₂O-D₂O обменные процессы (или дейтериевые метки) в современной масс-спектрометрии стали основным инструментом для мониторинга структурных и динамических изменений в водных растворах протеинов, а также других высокомолекулярных образований биохимической природы [45].

С другой стороны, термодинамика как раздел физикохимии растворов, несмотря на свою ограниченность, связанную с описанием исключительно надмолекулярной структуры жидкой системы, основана на достаточно строгих постулатах и оперирует конкретными понятиями и определениями. Применительно К изучению «макроскопических» эффектов в водных растворах, включая ИЭ растворителя, такими понятиями являются термодинамические молярные характеристики процессов растворения и сольватации (гидратации). Отсюда следует иметь в виду, что в результате межмолекулярного изотопного H-D обмена в процессе растворения в D₂O гетерофункционального органического соединения происходит «латентное» изменение его молярной массы. К тому же имеет место изменение качественного (изотопного) и количественного состава образующейся сольватной оболочки из-за наличия в ней смешанного изотополога HDO [5, 14, 24, 25]. Вследствие указанных преобразований появляется неопределенность в получаемых значениях $\Delta_{sol(v)}Y_n^0$ (D₂O) и $\delta\Delta_{sol(v)}Y_n^0$ (H₂O \rightarrow D₂O), и их следует корректировать с учетом реакции изотопного H-D обмена.

Установление величины такой коррекции, как мы уже отмечали выше, является крайне сложной задачей, решение которой невозможно без учета структурных особенностей растворенного вещества и всех видов его взаимодействия с окружающим растворителем. По этой причине в литературе отсутствуют сведения о термодинамически обоснованной процедуре оценки «изотопнообменных» Н/D-эффектов. На сегодняшний день это касается в основном калориметрически измеренных энтальпийных эффектов растворения гетерофункциональных органических соединений в тяжелой воде, как наиболее часто используемого экспериментального подхода в термодинамике растворов [24, 25, 35, 36, 40, 46]. В общем случае анализ этих эффектов основывается на суммировании двух вкладов: «химического» и «физического». Первый из них относится непосредственно к процессу замены протия дейтерием (и наоборот), а второй связан с процессами растворения (или смешения) и гидратации в протонированной системе. Согласно выводам [47], реакции Н-D обмена осуществляются через неподеленные пары атомов кислорода, что в целом соответствует представлениям о большей электроноакцепторной способности тяжелой воды [14, 15]. При этом следует учитывать, по крайней мере, два важных момента. Во-первых, при исследовании гидратации молекул стереохимически сложного строения, которые стабилизированы внутримолекулярной водородной связью (например, протеины или глюкозиды [23, 39, 40]), остаются нерешенными вопросы о деталях механизма H-D обмена в структурах такого рода. Другими словами, нет ясности в понимании того, насколько легко происходит (и происходит ли вообще) образование D-связей с соседними атомами в пределах внутримолекулярно Н-связанных фрагментов. Во-вторых, скорость изотопного H-D обмена в водной среде для различных классов органических соединений колеблется в широких пределах. В некоторых случаях этот процесс, исходя из времени его протекания, вносит вклад, фактически соизмеримый с ошибкой экспериментального измерения термодинамической (энтальпийной) характеристики [26, 33, 46].

Последнее обстоятельство часто служит основным доводом для пренебрежения обсуждаемым вкладом при изучении взаимодействия молекул протонированного органического соединения с водным окружением. Действительно, если мы имеем дело с газофазными реакциями, то даже для таких «простых» систем как (D₂O + *n*-алканол) вклад изотопного обмена не превышает 8% от общего энтальпийного эффекта взаимодействия [35]. Однако в случае растворения низкомолекулярных п-алканолов в тяжелой воде указанный вклад, составляющий в энтальпийной функции переноса $\delta \Delta_{sol(y)} H_n^0$ (H₂O \rightarrow D₂O) в среднем – 0,3 кДж моль⁻¹, возрастает в относительном выражении с 20% до 35% при переходе от бутанола (1-BuOH) к метанолу (МеОН) [25, 36]. Следовательно, в подобных случаях для D₂O как растворителя значения $\Delta_{sol(v)}H_n^0$ должны быть скорректированы с учетом эффекта изотопно-обменной реакции, хотя это и сопровождается не поддающимся количественному анализу изменением протиево-дейтериевого состава компонентов в образующемся сольватокомплексе.

Отчасти указанную проблему можно решить путем предварительного дейтерозамещения в молекулах растворенного вещества [3, 14, 21, 29-34, 46], но, как уже отмечалось нами выше, это сопряжено с наложением вторичного ИЭ на индуцируемые заменой растворителя изотопные различия в термодинамических свойствах образующихся растворов. С чисто термодинамической точки зрения в данной ситуации имеет смысл сосредоточиться исключительно на учете H/Dизотопной разницы в энтальпийной характеристике процесса испарения ($\Delta_{vap}H_n^0$) или сублимации ($\Delta_{sub}H_n^0$) растворенного вещества. Для H/D-изотопологов органических соединений, находящихся при обычных условиях в жидком состоянии, оценка ИЭ в $\Delta_{vap}H_n^0$ является вполне обоснованным шагом, поскольку погрешность определения этого вклада не превышает 0,5% [14, 48]. Вместе с тем, поскольку величина $\delta\Delta_{vap}H_n^0$ даже в простейших случаях переноса CH₃OH \rightarrow CH₃OD (CD₃OH \rightarrow \rightarrow CD₃OD) или C₂H₅OH \rightarrow C₂H₅OD (C₂D₅OH \rightarrow \rightarrow C₂D₅OD) составляет лишь (1,1 – 1,3)% [14,48] от собственно энтальпийного эффекта фазового перехода, влиянием данной изотопной составляющей величины $\delta\Delta_{sol(v)}H_n^0$ (H₂O \rightarrow D₂O) вполне можно пренебречь.

Такое допущение справедливо и в отношении растворенных в воде твердофазных (кристаллических) органических соединений, тем более что величины $\Delta_{sub}H_n^0$ с соответствующими ИЭ в этом случае определяются (посредством эффузионного метода Кнудсена [49]) с более высокой экспериментальной погрешностью. Вероятно, по указанной причине в литературе практически отсутствуют сведения о результатах изучения процесса сублимации D-изотопологов подобного рода. В то же время, например, известно, что замена мочевины ее дейтероаналогом (ND₂)₂CO индуцирует увеличение энергии водородной связи (Е_{нв}) в кристалле до 3% на моль вещества [3, 14, 30]. При этом следует заметить, что исходя из данных о молярных энтальпиях испарения изотопологов воды [5, 14, 15], межмолекулярные связи в среде D₂O также на ~3% более прочные, чем в среде H₂O.

Последние обстоятельства, на наш взгляд, дают исследователям *carte blanche* для анализа термодинамических ИЭ в H/D-изотопозамещенных водных растворах протонодонорного органического неэлектролита при условии предварительного дейтерирования его молекул (т.е. отсутствия изотопного обмена). В этом случае, во-

ЛИТЕРАТУРА

- Абросимов В.К. В кн.: Современные проблемы химии растворов / Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др. М.: Наука. 1986. С. 97–156.
- Абросимов В.К., Крестов А.Г. В кн.: Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты / Абросимов В.К., Крестов А.Г., Альпер Г.А. и др. М.: Наука. 1998. С. 5–20.
- Иванов Е.В., Абросимов В.К. В кн.: Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др. М.: Наука. 2001. С. 110–183.

первых, молярная масса каждого из компонентов раствора в процессе сольватации остается неизменной, и, во-вторых, образованные посредством H(D)-связей молекулярные фрагменты в растворе часто имеют те же различия в энергии (нулевых) колебаний, как и в индивидуальных изотопоразличающихся компонентах. Это обусловлено тем, что рассматриваемые ИЭ непосредственно связаны со *статистическими суммами* конденсированной фазы, которые в рамках приближения Борна-Оппенгеймера выводятся из предположения о независимости поверхности потенциальной энергии от изотопного состава фазы [23, 48].

Таким образом, изотопные различия в функциях $\delta\Delta_{sol(v)}Y_n^0$ (H₂O \rightarrow D₂O), вызванные переходом кристалл \rightarrow раствор, как и в случае растворения жидкого органического неэлектролита в водной среде, составляют лишь малую часть этих функций. Очевидно, что интерпретация термодинамических ИЭ должна основываться на постулате о доминирующей роли изменений во взаимодействии растворитель – растворитель (вода – вода) в процессе растворения или сольватации. При этом нельзя не согласиться с тем, что замена H₂O на D₂O оказывает в целом незначительное влияние на $\delta\Delta_{sol(v)}Y_n^0$. Однако это не повод пренебрегать некоторыми ключевыми термодинамическими аспектами обсуждаемой здесь проблемы.

Затронутые в этом сообщении проблемы, надеемся, позволят расширить имеющиеся на сегодняшний день представления о влиянии H/Dизотопного замещения в молекулах растворителя на процессы сольватации гетерофункциональных органических соединений и внести вклад в дальнейшее развитие концепции, позволяющей, по словам Г.А. Крестова, «описывать растворы как химические системы на количественной основе» [1, 2].

REFERENCES

- Abrosimov V.K. In: Modern Problems of Solution Chemistry / Krestov G.A., Vinogradov V.I., Kessler Yu.M. et al. M.: Nauka. 1986. P. 97–156 (in Russian).
- Abrosimov V.K., Krestov A.G. In: Achievements and Problems of Solvation Theory: Structural and Thermodynamic Aspects / Abrosimov V.K., Krestov Al.G., Al'per G.A. et al. M.: Nauka. 1998. P. 5–20 (in Russian).
- Ivanov E.V., Abrosimov V.K. In: Biologically Active Substances in Solutions: Structure, Thermodynamics and Reactivity / Abrosimov V.K., Agafonov A.V., Chumakova R.V. et al. M.: Nauka. 2001. P. 110–183 (in Russian).
- 4. Ivanov E.V., Abrosimov V.K. In: Concentrated and saturat-

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

- Иванов Е.В., Абросимов В.К. В кн.: Концентрированныеинасыщенныерастворы / Мелихов И.В., Козловская Э.Д., Кутепов А.М. идр. М.: Наука. 2002. С. 314–415.
- Абросимов В.К., Иванов Е.В. В кн.: Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Лященко А.К. и др. М.: Наука. 2003. С. 277–346.
- 6. Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю. // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. № 6. С. 1020–1026.
- Ivanov E.V., Abrosimov V.K. // J. Solution Chem. 2007. V. 36. N 3. P. 313–325. DOI: 10.1007/s10953-006-9118-x.
- Иванов Е.В., Кришталь С.П., Ивлев Д.В. В кн.: Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Киселев М.Г., Пуховский Ю.П., Альпер Г.А. и др. М.: Наука. 2008. С. 263–340.
- 9. **Ivanov E.V., Batov D.V.** // Thermochim. Acta. 2011. V. 523. N 1–2. P. 253–257. DOI: 10.1016/j.tca.2011.05.019.
- Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 53. P. 131–139. DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.007.
- Ivanov E.V., Batov D.V., Abrosimov V.K. // Thermochim. Acta. 2014. V. 590. P. 206–209. DOI: 10.1016/j.tca.2014. 06.025.
- Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V.60. N 7. P. 2079–2089. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00154.
- Swain C.G., Bader R.F.W. // Tetrahedron. 1960. V. 10. N 3–4.
 P. 182–199. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97806-8.
- Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физикохимические свойства жидкостей. М.: Наука. 1968. 308 с.
- Marcus Y., Ben-Naim A. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 9. P. 4744–4759. DOI: 10.1063/1.449000.
- Engdahl A., Nelander B. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 4. P. 1819–1823. DOI: 10.1063/1.452182.
- Badyal Y.S., Price D.L., Saboungi M.-L., Haeffner D.R., Shastri S.D. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. N 24. P. 10833–10837. DOI: 10.1063/1.1477457.
- Bardo R.D., Wolfsberg M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N 11. P. 4555–4558. DOI: 10.1063/1.430363.
- Van Hook A.W. // Nukleonika. 2011. V. 56. N 3. P. 217–240.
- 20. Белл Р. Протонвхимии. М.: Мир. 1977. 382 с.
- 21. Крестов Г.А., Королев В.П., Батов Д.В. // Докл. акад. наук СССР. 1987. Т. 293. № 4. С. 882-884.
- 22. Plekhanov G.V. Isotopes in condensed matter. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 2013. 290 p.
- Лобышев В.И., Калиниченко Л.П.Изотопные эффекты D₂O в биологическихсистемах. М.: Наука. 1978. 216 с.
- Fenby D.V., Chand A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1978. V. 74. P. 1768–1775. DOI: 10.1039/F19787401768.
- Fenby D.V., Chand A. // J. Chem. Thermodyn. 1978.
 V. 10. N 10. P. 997- 1001. DOI: 10.1016/0021-9614(78)90061-7.
- 26. Меландер Л., Сондерс У. Скорость реакций изотопных молекул. М.: Мир. 1983. 344 с.
- Green M.K., Gard E., Bregar J., Lebrilla C.B. // J. Mass Spectr. 1995. V. 30. N 8. P. 1103–1110. DOI: 10.1002/jms. 1190300807.
- Pyper J.W., Dupzyk R.J., Friesen R.D., Bernasek S.L., May C.A., Echeverria A.W., Tolman L.F. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics. 1977. V. 23. N 3. P. 209–225. DOI: 10.1016/0020-7381(77)80014-4.
- Duer W.C., Betrand G.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 14. P. 3894–3897. DOI: 10.1021/ja00847a003.

ed solutions / Melikhov I.V., Kozlovskaya E.D., Kutepov A.M. et al. M.: Nauka. 2002. P. 314–415 (in Russian).

- Abrosimov V.K., Ivanov E.V. In: Water: Structure, State and Solvation. The Recent Advances / Kessler Yu.M., Petrenko V.E., Lyaschenko A.K. et al. M.: Nauka. 2003. P. 277–346 (in Russian).
- Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu. // J. Struct. Chem. 2004. V. 45. N 6. P. 974–980. DOI: 10.1007/s10947-005-0088-4.
- Ivanov E.V., Abrosimov V.K. // J. Solution Chem. 2007. V. 36. N 3. P. 313–325. DOI: 10.1007/s10953-006-9118-x.
- Ivanov E.V., Krishtal' S.P., Ivlev D.V. In: Structural Selforganization in Solution and at Interfaces / Kiselev M.G., Pukhovskiy Yu.P., Al'per G.A. et al. M.: Nauka. 2008. P. 263–340 (in Russian).
- Ivanov E.V., Batov D.V. // Thermochim. Acta. 2011. V. 523. N 1–2. P. 253–257. DOI: 10.1016/j.tca.2011.05.019.
- Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 53. P. 131–139. DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.007.
- Ivanov E.V., Batov D.V., Abrosimov V.K. // Thermochim. Acta. 2014. V. 590. P. 206–209. DOI: 10.1016/ j.tca.2014.06.025.
- Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Abrosimov V.K. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. N 7. P. 2079–2089. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00154.
- Swain C.G., Bader R.F.W. // Tetrahedron. 1960. V. 10. N 3–4. P. 182–199. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97806-8.
- Rabinovich I.B. Influence of Isotopy on the Physicochemical Properties of Liquids. New York: Consultants Bureau. 1970. 304 p.
- Marcus Y., Ben-Naim A. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 9. P. 4744–4759. DOI: 10.1063/1.449000.
- Engdahl A., Nelander B. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 4. P. 1819–1823. DOI: 10.1063/1.452182.
- Badyal Y.S., Price D.L., Saboungi M.-L., Haeffner D.R., Shastri S.D. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. N 24. P. 10833–10837. DOI: 10.1063/1.1477457.
- Bardo R.D., Wolfsberg M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N 11. P. 4555–4558. DOI: 10.1063/1.430363.
- Van Hook A.W. // Nukleonika. 2011. V. 56. N 3. P. 217–240.
- 20. **Bell R.P.** The Proton in Chemistry; 2-nd ed. New York: Cornell University Press. 1973. 310 p.
- Krestov G.A., Korolev V.P., Batov D.V. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1987. V. 293. N 4. P. 882–884 (in Russian).
- 22. Plekhanov G.V. Isotopes in condensed matter. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 2013. 290 p.
- 23. Lobyshev V.I., Kalinichenko L.P. Isotope Effects of D₂O in Biological Systems. M.: Nauka, 1978. 216 p. (in Russian).
- Fenby D.V., Chand A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1978. V. 74. P. 1768–1775. DOI: 10.1039/F19787401768.
- Fenby D.V., Chand A. // J. Chem. Thermodyn. 1978.
 V. 10. N 10. P. 997 1001. DOI: 10.1016/0021-9614(78)90061-7.
- Melander L., Saunders W.H. Reaction Rates of Isotopic Molecules. New York: Wiley. 1980. 331 p.
- Green M.K., Gard E., Bregar J., Lebrilla C.B. // J. Mass Spectr. 1995. V. 30. N 8. P. 1103–1110. DOI: 10.1002/ jms.1190300807.
- Pyper J.W., Dupzyk R.J., Friesen R.D., Bernasek S.L., May C.A., Echeverria A.W., Tolman L.F. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics. 1977. V. 23. N 3. P. 209–225. DOI: 10.1016/0020-7381(77)80014-4.

- Jakli Gy., Van Hook V.A. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. N 23. P. 3480– 3493. DOI: 10.1021/j150623a025.
- Jakli Gy., Van Hook V.A. // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. N 2. P. 249–253. DOI: 10.1021/je9502354.
- Ivanov E.V., Abrossimov V.X. // J. Solution Chem. 1996.
 V. 25. N 2. P. 191–201. DOI: 10.1007/BF00972689.
- 33. **Koga Y.** Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A differential Approach. Amsterdam: Elsevier. 2007. 296 p.
- 34. **Ivanov E.V.**// J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 47. P. 162–170. DOI: 10.1016/j.jct.2011.10.009.
- Hill D.J.T., Malar K. // Aust. J. Chem. 1975. V. 28. N 1. P. 7–14. DOI: 10.1071/CH9750007.
- Hallén D., Nilsson S.-O., Rothschild W., Wadsö I. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. N 5. P. 429–442. DOI: 10.1016/0021-9614(86)90090-X.
- Lopez M.M., Makhatadze G.I. // Biophys. Chem. 1998.
 V. 74. N 2. P. 117–125. DOI: 10.1071/CH9750007.
- Marczak W., Spurek M. // J. Solution Chem. 2004. V. 33. N 2. P. 99– 116. DOI: 10.1023/B:JOSL.0000030278. 21608.a1.
- Whiddon C., Söderman O. // Lengmuir. 2001. V. 17. N 6. P. 1803–1806. DOI: 10.1021/la001171k.
- Angarten R.G., Loh W. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 73. P. 218–223. DOI: 10.1016/j.jet.2014.01.001.
- 41. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир. 1992. 403 с.
- Опарин Р.Д., Дышин А.А., Киселев М.Г. // Сверхкритич. флюиды. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 4. С. 29–51
- Malferrari M., Venturoli G., Francia F., Mezzetti A. In: Spectroscopy of Biological Molecules / Marques M.P., Batista Carvalho L.A.E., Harris P.I. (Eds.). Amsterdam: IOS Press. 2013. P. 165–169.
- Fitter J., Gutberlet T., Katsaras J. Neutron Scattering in Biology: Techniques and Applications. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag. 2006. 557 p.
- 45. Konermann L., Pan J., Liu Y.-H. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. N 3. P. 1224–1234. DOI: 10.1039/C0CS00113A.
- 46. Siu W.W.Y., Wong T.Y.H., Lai J.T.W., Chong A., Koga Y. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 159–165. DOI: 10.1016/S0021-9614(05)80045-X.
- Kwart H., Kuhn L.P., Bannister E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 23. P. 5998–6001. DOI: 10.1021/ ja01652a030.
- Jancso G., Van Hook W.A. // Chem. Rev. 1974. V. 74. N 6. P. 689–750. DOI: 10.1021/cr60292a004.
- Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin, V.G., Girichev G.V. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 74. P. 221–226. DOI: 10.1016/ j.jct.2014.02.003.

- Duer W.C., Betrand G.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1975.
 V. 97. N 14. P. 3894–3897. DOI: 10.1021/ja00847a003.
- Jakli Gy., Van Hook V.A. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. N 23. P. 3480– 3493. DOI: 10.1021/j150623a025.
- Jakli Gy., Van Hook V.A. // J. Chem. Eng. Data. 1996.
 V. 41. N 2. P. 249–253. DOI: 10.1021/je9502354.
- Ivanov E.V., Abrossimov V.X. // J. Solution Chem. 1996.
 V. 25. N 2. P. 191–201. DOI: 10.1007/BF00972689.
- Koga Y. Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A differential Approach. Amsterdam: Elsevier. 2007. 296 p.
- Ivanov E.V. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 47. P. 162–170. DOI: 10.1016/j.jct.2011.10.009.
- Hill D.J.T., Malar K. // Aust. J. Chem. 1975. V. 28. N 1. P. 7–14. DOI: 10.1071/CH9750007.
- Hallén D., Nilsson S.-O., Rothschild W., Wadsö I. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. N 5. P. 429–442. DOI: 10.1016/0021-9614(86)90090-X.
- Lopez M.M., Makhatadze G.I. // Biophys. Chem. 1998.
 V. 74. N 2. P. 117–125. DOI: 10.1071/CH9750007.
- Marczak W., Spurek M. // J. Solution Chem. 2004. V. 33. N 2. P. 99– 116. DOI: 10.1023/B:JOSL.0000030278. 21608.a1.
- Whiddon C., Söderman O. // Lengmuir. 2001. V. 17. N 6. P. 1803–1806. DOI: 10.1021/la001171k.
- 40. Angarten R.G., Loh W. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 73. P. 218–223. DOI: 10.1016/j.jct.2014.01.001.
- Derome A.E. Modern NMR Techniques for Chemistry Research (Organic Chemistry Series, V. 6). Oxford–New York: Pergamon Press. 1987. 295 p.
- Oparin R.D., Dyshin A.A., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2013. V. 7. N 7. P. 863–879. DOI: 10.1134/ S1990793113070129.
- Malferrari M., Venturoli G., Francia F., Mezzetti A. In: Spectroscopy of Biological Molecules / Marques M.P., Batista Carvalho L.A.E., Harris P.I. (Eds.). Amsterdam: IOS Press. 2013. P. 165–169.
- Fitter J., Gutberlet T., Katsaras J. Neutron Scattering in Biology: Techniques and Applications. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag. 2006. 557 p.
- 45. Konermann L., Pan J., Liu Y.-H. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. N 3. P. 1224–1234. DOI: 10.1039/C0CS00113A.
- 46. Siu W.W.Y., Wong T.Y.H., Lai J.T.W., Chong A., Koga Y. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 159–165. DOI: 10.1016/S0021-9614(05)80045-X.
- 47. Kwart H., Kuhn L.P., Bannister E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 23. P. 5998–6001. DOI: 10.1021/ ja01652a030.
- Jancso G., Van Hook W.A. // Chem. Rev. 1974. V. 74. N 6. P. 689–750. DOI: 10.1021/cr60292a004.
- 49. Tyunina V.V., Krasnov A.V., Tyunina E.Yu., Badelin, V.G., Girichev G.V. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 74. P. 221–226. DOI: 10.1016/j.jct.2014.02.003.

Поступила в редакцию 30.03.2016 Принята к опублиеованию 18.05.2016

Received 30.03.2016 Accepted 18.05.2016 T 59 (6)

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия **«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**»

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIYT 59 (6)KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA

2016

Для цитирования:

Антина Е.В., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Бумагина Н.А., Антина Л.А., Вьюгин А.И. Новые колориметрические и флуоресцентные хемосенсоры на основе дипиррометеновых красителей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 16-21.

For citation:

Antina E.V., Berezin M.B., Guseva G.B., Bumagina N.A., Antina L.A., V'yugin A.I. New colorimetric and fluorescent chemosensors based on dipyrromethene dyes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 16-21.

УДК 547.74 : 543.421/.424 + 543.482.6

Е.В. Антина, М.Б. Березин, Г.Б. Гусева, Н.А. Бумагина, Л.А. Антина, А.И. Вьюгин

Елена Владимировна Антина, Михаил Борисович Березин, Галина Борисовна Гусева, Наталья Анатольевна Бумагина (🖾), Любовь Анатольевна Антина, Анатолий Иванович Вьюгин

Лаборатория «Физическая химия растворов макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук. ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: eva@isc-ras.ru, mbb@isc-ras.ru, gbg@isc-ras.ru, nad@isc-ras.ru (🖾), ala@isc-ras.ru, aiv@isc-ras.ru

НОВЫЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Приводится краткий обзор результатов исследований спектрально-флуоресцентных свойств ряда структурно-родственных синтетических бис(дипиррометенов) и их координационных соединений. Основное внимание уделено сенсорным характеристикам, определяющим перспективы практического применения дипиррометеновых красителей и люминофоров в качестве колориметрических и флуоресцентных хемосенсоров аминов и катионов цинка(II), кадмия(II), ртути(II).

Ключевые слова: *бис*(дипиррометен), амин, цинк, кадмий, ртуть, колориметрический сенсор, флуоресцентный сенсор, сенсор температуры

E.V. Antina, M.B. Berezin, G.B. Guseva, N.A. Bumagina, L.A. Antina, A.I. V'yugin

Elena V. Antina, Mikhail B. Berezin, Galina B. Guseva, Natalia A. Bumagina (🖾), Lubov A. Antina, Anatoliy I. V'yugin

Laboratory of Physical Chemistry of Solutions of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: eva@isc-ras.ru, mbb@isc-ras.ru, gbg@isc-ras.ru, nad@isc-ras.ru (🖾), ala@isc-ras.ru, aiv@isc-ras.ru

NEW COLORIMETRIC AND FLUORESCENT CHEMOSENSORS BASED **ON DIPYRROMETHENE DYES**

Synthetic bis(dipyrromethene)s (H_2L) is very promising compounds to create sensory systems due to a combination of spectral-luminescent and chelating properties which sensitive to structural and solvation effects. Reactions of H_2L ·2HBr salts with amines are accompanied by changes in the color of the solution and a clear show a transformations of H_4L^{2+} salt spectrum in the H_2L spectrum with a large (about 40 nm) difference between maxima of their intense bands which allows the use of 3,3'-bis(dipyrromethene) salts as colorimetric chemosensors of amines with sensitivity of detection upto $1 \cdot 10^{-8}$ mol/l. The basis for the development of applied directions of using 3,3-bis(dipyrromethene)s as a fluorescent chemosensors of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} ions is the bright coloristic effects, accompanying reactions of H_2L with Zn(II), Cd(II) and Hg(II) salts, and significant differences in quantitative characteristics of the spectra of the complexes $[M_2L_2]$ and ligands. Reactions of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) salts with a weakly fluorescent bis(dipyrromethene) sensors are accompanied by the buildup (in 25–550 times) of fluorescence. The high sensitivity of fluorescence of d10-metal $[M_2L_2]$ helikates to the properties of the environment became the basis for the development of the direction of creating fluorescent temperature sensors. The observed effect of the temperature dependence of fluorescence quantum yield of ethanol solutions of $[Zn_2L_2]$ complexes is interest for the control of temperature (300–80 K). This is important in the development of cryostats or determining temperature of biomaterials cooled in them.

Key words: bis(dipyrromethene), amine, zinc, cadmium, mercury, colorimetric sensor, fluorescent sensor, temperature sensor

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические бис(дипиррометены) H₂L аналоги природного соединения билирубина благодаря удачному сочетанию чувствительных к структурно-сольватационным эффектам спектрально-люминесцентных и хелатных свойств оказались весьма перспективными соединениями для создания новых сенсорных систем. Реакции H₂L с солями ряда переходных металлов с образованием устойчивых внутримолекулярных комплексов [M₂L₂] сопровождаются большими гипери ауксохромными эффектами в электронных спектрах поглощения и флуоресценции [1, 2]. Глобальные различия в ЭСП молекулярной формы лигандов и их солей с минеральными кислотами и металлокомплексов бис(дипиррометенов) позволяют проводить эффективный спектрофотометрический контроль как за реакциями солей H₂L·2HBr с аминами, так и лигандов H₂L с ионами металлов. Эти свойства положены в основу разработки новых направлений сенсорики аминов и ионов Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ в растворах с использованием хромофорных и флуоресцентных сенсоров на основе $H_2L \cdot 2HBr$ и H_2L , соответственно [2-5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электронные спектры поглощения и флуоресценции соединений и реакционных смесей в органических растворителях регистрировали в диапазоне 300-750 нм на спектрофлуориметре СМ 2203 (SOLAR). Исследования проводили в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, концентрации хромофоров в исследуемых растворах составляли 10-7-10-6 моль/л. Синтез соединений 1-4 подробно описан в [6, 7]. Методики определения триэтиламина и катионов Zn²⁺, Cd²⁺, Нg²⁺ представлены в [2-5]. Пропанол-1 (UV-IR-

HPLC-HPLC preparative) РАІ и циклогексан (Panreac, Barcelona) использовали без дополнительной очистки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бромистоводородные соли 3,3'-бис(дипиррометенов) как колориметрические сенсоры на амины. Реакции солей H₂L·2HBr (1·2HBr-3.2HBr) с аминами (пиридин, ДМФА, ДМСО, диэтиламин, триэтиламин и др.) сопровождаются визуально регистрируемыми изменениями окраски раствора с оранжевой на лимонно-желтую. Яркие изменения в окраске сопровождаются наглядными картинами превращений спектра соли H₄L²⁺ в спектр H₂L с семейством изобестических точек и большим (около 40 нм) различием положений максимумов их интенсивных полос [3], что позволяет использовать бромистоводородные соли 3,3'бис(дипиррометенов) в качестве колориметрических хемосенсоров аминов и других нуклеофильных реагентов.



На примере реакций 1·2HBr-3·2HBr с триэтиламином (ТЭА) [3] показано, что депротонирование лигандов протекает в две стадии, что подтверждается наличием точек перегиба на кривых молярных отношений и точек эквивалентности на кривых титрования при мольных соотношениях реагентов [(C₂H₅)₃N]/[H₂L·2HBr], равных 1 и 2 [3]. Монопротонированная форма H₂L·HBr весьма неустойчива и не выявляется спектрально. Термодинамические константы (lgK_a^0 , 298,15 K) суммарного равновесного процесса: H₂L·2HBr_(Solv) + $2(C_2H_5)_3N_{(Solv)} \leftrightarrow H_2L_{(Solv)} + 2((C_2H_5)_3N \cdot HBr)_{(Solv)}$ чувствительны к структуре хромофора и увеличиваются в последовательности: 1.2HBr (0,68), 2.2HBr (0,85), 3.2HBr (1,14) вследствие понижения основности лигандов [3].

Условная чувствительность определения триэтиламина с использованием бромистоводородных солей 3,3'-*бис*(дипиррометенов) в качестве колориметрических хемосенсоров достигает 1.10⁻⁸ моль/л [3].

Бис(дипиррометены) как колориметрические и флуоресцентные хемосенсоры ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} . Основой для развития прикладных направлений использования 3,3'-бис(дипиррометенов) как хромофорных и флуоресцентных хемосенсоров для качественного и количественного анализа ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} в органических средах послужили яркие колористические эффекты, сопровождающие реакции H_2L с солями Zn(II), Cd(II) и Hg(II), высокая устойчивость образующихся продуктов [M₂L₂], значительные различия в количественных характеристиках ЭСП и флуоресценции комплексов [M₂L₂] и исходных лигандов.

Сравнительный анализ хемосенсорных характеристик лигандов 3,3'-биc(дипиррометенов) 1-3 по отношению к ионам Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} проведен по результатам спектрофотометрического и флуоресцентного титрования растворов сенсоров растворами ацетата Zn(II), Cd(II) или Hg(II) в бинарной смеси пропанол-1/циклогексан (1:30), состав которой был подобран в результате отдельных исследований [4].

Лиганды H₂L и соли H₂L·2HBr – весьма слабые флуорофоры с квантовым выходом флуоресценции $\varphi \sim 0,001$. Реакции соли Zn(II) с сенсорами 1·2HBr, 2·2HBr и 3·2HBr сопровождаются разгоранием интенсивной флуоресценции, которую можно наблюдать невооруженным глазом (рис. 1). Разгорание флуоресценции при хелатировании (CHEF-эффект) [5] вызвано увеличением «жесткости» остова хромофорного лиганда в составе образующихся комплексов [Zn₂L₂] в сравнении со свободной молекулой *бис*(дипиррометена), в составе которой дипиррометеновые домены могут вращаться относительно друг друга, что вызывает потери энергии на безызлучательные переходы в возбужденном состоянии.



Рис. 1. Колористический отклик реакции лигандов 1–3 с ионами цинка Fig. 1. Coloristic response of reaction of ligands 1-3 with zinc ions

Максимальное разгорание флуоресценции наблюдается для реакции ацетата цинка с **3**·2HBr ($c_{\rm H_2L} = 7 \cdot 10^{-7}$ моль/л) при $c_{\rm Zn^{2+}}/c_{\rm H_2L} = 5$ (рис. 2). Значение флуоресцентного отклика составило $I_{522}/I_{495} = 550$ (табл. 1) [5]. Для реакций соли цинка с декаметилзамещенным лигандом **1** и октаметил-

замещенным аналогом **2** флуоресцентный отклик значительно ниже: $I/I^{\circ} = 260$ и 200 соответственно (таблица) [4, 5].



Рис. 2. Изменения спектров флуоресценции **3**·2HBr ($C_{H_2L} = 7 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $\lambda_{возб} = 470$ нм) при титровании раствором Zn(AcO)₂ в диапазоне $C_{Zn^{2+}}/C_{H_2L}$ от 2 до 35 в пропанол-1/циклогексан (1:30) (а); зависимость относительной интенсивности флуоресценции от $C_{Zn^{2+}}/C_{H_2L}$ (б). На вставке – спектр флуоресценции **3**·2HBr в увеличенном масштабе Fig. 2. Changes in the fluorescence spectra of **3**·2HBr (C_{H_2L} = = $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\lambda_{ex} = 470$ nm) at the titration by solution Zn(AcO)₂ in $C_{Zn^{2+}}/C_{H_2L}$ range of 2 to 35 in 1-propanol/cyclohexane (1:30) (a); dependence of the relative fluorescence intensity on $C_{Zn^{2+}}/C_{H_2L}$ (б). Inset - fluorescence spectrum of **3**·2HBr scaled-up

Аналогичная картина спектральных изменений наблюдается для реакций *бис*(дипиррометеновых) сенсоров **1–3** с солями Cd(II) и Hg(II) с образованием флуоресцирующих комплексов $[Cd_2L_2]$ и $[Hg_2L_2]$. При этом закономерность влияния структурных особенностей лиганда сохраняется, и наибольший флуоресцентный отклик дает реакция солей с тетраметилзамещенным лигандом **3**.

В большинстве случаев максимальный флуоресцентный отклик достигается в диапазоне соотношений $c_{M(AcO)2}/c_{H2L}$ от 3 до 5, большие избытки соли не влияют на флуоресценцию растворов.

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

Как следует из данных таблицы, значения I/I_0 для реакций 3,3'-*бис*(дипиррометенов) **2**, **1** и **3** с катионами Cd²⁺ и ионами Hg²⁺ заметно (в 2 и более раз) ниже, чем в реакциях с солью цинка(II).

Таблица

Спектрально-люминесцентные характеристики, необходимые для аналитического определения ионов Zn²⁺, Cd²⁺ и Hg²⁺ во флуоресцентных реакциях с бис(дипиррометеновыми) сенсорами 1–3 в бинарной смеси пропанол-1/циклогексан (1:30)

Table. Spectral-luminescent characteristics required for the analytical detection of Zn²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺ ions in fluorescent reactions with bis(dipyrrometene) sensors 1–3 in 1-propanol/cyclohexane (1:30) binary mixture

Характеристики	3	1	2			
H ₂ L						
$\lambda^{\text{погл}}_{\text{max}}$, HM	481	505	496			
$\lambda^{\phi_{n}}_{max}$, нм	495	518	508			
$H_2L + Zn^{2+}$						
$\lambda^{\text{погл}}_{\text{max}}$, нм	505	525	516			
$\lambda^{\phi_{n}}_{max}$, нм	522	544	530			
I/I _o	550	260	200			
$H_2L + Cd^{2+}$						
$\lambda^{\text{погл}}_{\text{max}}$, нм	503	526	518			
$\lambda^{\phi_{n}}_{max}$, HM	516	538	531			
I/Io	270	150	100			
$H_2L + Hg^{2+}$						
$\lambda^{\text{погл}}_{\text{max}}$, нм	496	525	517			
$\lambda^{\phi_{n}}$ max, HM	515	538	530			
I/Io	90	40	25			

Примечания: λ_{макс}^{погл}, λ_{макс}^{фл}(нм) – максимумы интенсивных полос в спектрах поглощения и флуоресценции бис(дипиррометенов) 1, 2, 3 и соответствующих комплексов [M₂L₂]; [/I₀ – флуоресцентный отклик реакций бис(дипиррометеновых) сенсоров 1, 2, 3 с катионами Zn²⁺, Cd²⁺ и Hg²⁺

Notes: λ_{max}^{abs} , $\lambda_{max}^{fl}(nm)$ are maxima of intensive bands in the absorption and fluorescence spectra of bis(dipyrromethene)s 1, 2, 3, and corresponding complexes [M₂L₂]; I/I₀ is fluorescent response of reactions of bis(dipyrromethene) sensors 1, 2, 3 with Zn²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺ cations

Селективность обнаружения Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} . Влияние присутствия ионов других металлов на селективность определения ионов цинка с использованием *бис*(дипиррометеновых) сенсоров наглядно демонстрирует диаграмма на рис. 3. Максимальный флуоресцентный отклик **3**, **1** и **2** (в 550, 260 и 200 соответственно) наблюдается в присутствии ионов Zn^{2+} (таблица). Взаимодействие **1-3** с катионами Cd^{2+} или Hg^{2+} дает меньшее увеличение интенсивности флуоресценции (таблица) по сравнению с ионами Zn^{2+} [4, 5]. Ионы Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni²⁺ практически не изменяют или тушат (в случае меди) крайне слабую флуоресценцию сенсоров (рис. 3). Присутствие в растворе ионов Na^+ или Mg^{2+} практически не влияет на слабую флуоресценцию не координирующихся ими лигандов H_2L .



Рис. 3. Диаграмма селективности обнаружения индивидуальных ионов Zn²⁺, в том числе, в присутствии ионов других металлов с использованием сенсора **3**: а – (**3** + M²⁺); б – (**3** + Zn²⁺ + M^{+/2+}); $\lambda_{\text{возб}} = 470$ нм, $\lambda^{\phi_n}_{\text{max}} = 522$ нм, 25 °C

Fig. 3. The selectivity diagram of detection of individual Zn^{2+} ions including the presence of other metal ions using the sensor **3** in the 1-propa-nol/cyclohexane (1:30) mixture: $a - (3 + M^{2+})$; $\delta - (3 + M^{2+})$.

 $Zn^{2+} + M^{+/2+}$); $\lambda_{ex} = 470 \text{ nm}$, $\lambda^{fl}_{max} = 522 \text{ nm}$, 25 °C

Совместное присутствие в растворе ионов Na⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ или Cd²⁺ с ионами Zn²⁺ не влияет на обнаружение последних. Определению катионов Zn²⁺ мешают ионы меди и ртути, что вызвано переметаллированием с разрушением геликатов цинка и образованием нефлуоресцирующих геликатов меди или геликатов ртути, квантовый выход флуоресценции которых в несколько раз ниже, чем геликатов цинка.

Обнаружению ионов Cd^{2+} так же мешает присутствие ионов меди, ртути и, кроме того, цинка, вследствие образования более устойчивых комплексов [Cu₂L₂], [Hg₂L₂] и [Zn₂L₂]. Кроме того, флуоресцентный отклик реакций *бис*(дипиррометеновых) сенсоров как с кадмием, так и с ртутью существенно уменьшается в присутствии ионов Co²⁺.

Тем не менее, эффективность флуоресцентного отклика реакций катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} с *бис*(дипиррометеновыми) сенсорами **1-3** значительно выше, чем предложенных ранее дипиррометеновых аналогов, а также многих других известных хемосенсоров этих катионов [8]. Высокие показатели хемосенсорной активности, чувствительности и селективности позволяют рекомендовать к использованию в качестве новых эффективных «Off-On» флуоресцентных хемосенсоров ультрамикроколичеств катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} все исследованные 3,3'-*бис*(дипиррометены), наиболее эффективным среди которых является тетраметилзамещенный лиганд 3.

Бис(дипиррометенаты) цинка(II) как флуоресцентные сенсоры температуры. Основой для развития перспективного направления создания новых флуоресцентных датчиков температуры стала высокая чувствительность флуоресценции геликатов d¹⁰-металлов [M₂L₂] к свойствам среды.



Дополнительная координация электронодонорных молекул тушит флуоресценцию [M₂L₂] в составе сольватокомплексов [Zn₂L₂(X)_n]. При замораживании растворов [M₂L₂] в спирте или другом электронодонорном координирующемся растворителе подвижность компонентов сольвата в возбужденном состоянии может изменяться, что неизбежно повлияет на флуоресценцию красителя. Анализ влияния температуры на флуоресценцию растворов комплекса 4 в этаноле и циклогексане [9] показал, что в замороженном (77 К) циклогексане флуоресценция комплексов [Zn₂L₂] имеет примерно такую же интенсивность, что и при комнатной температуре, подвергаясь незначительному на 5-8 нм коротковолновому сдвигу. По мере охлаждения этанольных растворов от 200 до 77 К, наряду с аналогичным сдвигом максимума излучения, выход флуоресценции 4 увеличивается в 100 раз (рис. 4) по сравнению с жидкими (298 К) спиртовыми растворами и, в конечном итоге, сравнивается с величиной квантового выхода растворов в циклогексане. Спектры долгоживущего излучения замороженных растворов 4 в этаноле и циклогексане содержат одни и те же полосы с небольшим смещением и перераспределением интенсивности в них [9]. Полоса с максимумом на 750 нм и временем жизни 26 мс отнесена к фосфоресценции, что подтверждается совпадением спектров возбуждения фосфоресценции при регистрации в этой полосе и спектров поглощения комплекса [9].



Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции 4 в максимуме интенсивной полосы от температуры раствора в этаноле: $\lambda_{\text{макс}}^{\Phi_{n}}$ = 544 нм (297К), $\lambda_{\text{макс}}^{\Phi_{n}}$ = 539 нм (77 К); $\lambda_{\text{воз6}}$ = 500 нм

Fig. 4. The dependence of the fluorescence intensity 4 at the maximum of intense band on the temperature of the solution in ethanol: $\lambda_{max}^{fl} = 544 \text{ nm} (297 \text{K}), \lambda_{max}^{fl} = 539 \text{ nm} (77 \text{ K});$ $\lambda_{ex} = 500 \text{ nm}$

Самая интенсивная полоса в спектре долгоживущего излучения совпадает с обычной флуоресценцией ($\lambda^{\phi_n}_{max} = 540$ нм) и отнесена к замедленной флуоресценции, ее формирование происходит через образование промежуточного комплекса, излучающего в области 650 нм. Близкие

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Дудина Н.А., Антина Е.В., Гусева Г.Б. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 5. С. 331–340. DOI: 10.1134/ S1070328411040026.
- Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B., Vyugin A.I.// J. Fluoresc. 2014. V. 24. P. 13–17. DOI 10.1007/s10895-013-1278-7.
- Антина Е.В., Гусева Г.Б., Дудина Н.А., Вьюгин А.И. // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 8. С. 1246–1252. DOI: 10.1134/ S0036023610080036.
- Дудина Н.А., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И., Семейкин А.С. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. № 12. С. 1754– 1759. DOI: 10.1134/S107042801312004X.
- 5. Дудина Н.А., Антина Е.В., Созонов Д.И., Вьюгин А.И. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. № 8. С. 1174–1180. DOI: 10.1134/S107042801508014Х.
- Антина Е.В., Гусева Г.Б., Дудина Н.А., Вьюгин А.И., Семейкин А.С. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 1903– 1912. DOI: 10.1134/S1070363209110243.
- Антина Е.В., Березин М.Б., Дудина Н.А., Гусева Г.Б., Антина Л.А., Вьюгин А.И. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 1048–1050. DOI: 10.1134/S1070363210060332.
- Li J., Yin C., Huo F. // Dyes and Pigments. 2016. V. 131. P. 100–133. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.03.043.
- 9. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Сикорская О.О., Ермолина Е.Г., Гусева Г.Б., Антина Л.А. // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110. № 3. С. 420–427. DOI: 10.1134/S0030400X11030155.

характеристики долгоживущего излучения для этанольных и циклогексановых растворов и существенное увеличение интенсивности флуоресценции замороженных этанольных растворов указывают на температурное разгорание флуоресценции $[Zn_2L_2]$ комплексов вследствие существенного уменьшения структурных «перестроек».

Обнаруженный эффект температурной зависимости выхода флуоресценции этанольных растворов комплексов представляет интерес для контроля температуры (в диапазоне 300-80 К), что актуально при разработке криостатов или определения температуры охлаждаемых в них биоматериалов. Весьма перспективными представляются и дальнейшие исследования влияния вязкости среды на эффективность флуоресценции [Zn₂L₂].

Таким образом, основные преимущества новых хромофорных и флуоресцентных сенсоров на основе хромофорной дипиррометеновой платформы заключаются в высоких показателях чувствительности и селективности, эффективности и быстроты спектрально-люминесцентного отклика, в отсутствие фоновой флуоресценции, а также в их бифункциональности, т.е. сочетании хелатирующих и сигнальных функций в одной хромофорной структуре.

REFERENCES

- Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B. // Koord. Khim. 2011. V. 37. N 5. P. 331–340. DOI: 10.1134/ S1070328411040026 (in Russian).
- Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B., Vyugin A.I.// J. Fluoresc. 2014. V. 24. P. 13–17. DOI 10.1007/s10895-013-1278-7.
- Antina E.B., Guseva G.B., Dudina N.A., V'yugin A.I. // Zhurn. Neorg. Khim. 2010. V. 55. N 8. P. 1246–1252. DOI: 10.1134/S0036023610080036 (in Russian).
- Dudina N.A., Antina E.V., Guseva G.B., V'yugin A.I., Semeikin A.S. // Zhum. Org. Khim. 2013. V. 49. N 12. P. 1754–1759. DOI: 10.1134/S107042801312004X (in Russian).
- Dudina N.A., Antina E.V., Sozonov D.I., V'yugin A.I. // Zhurn. Org. Khim. 2015. V. 51. N 8. P. 1174–1180. DOI: 10.1134/S107042801508014X (in Russian).
- Antina E.V., Guseva G.B., Dudina N.A., V'yugin A.I., Semeikin A.S. // Zhurn. Obshch. Khim. 2009. V. 79. N 11. P. 1903–1912. DOI: 10.1134/S1070363209110243 (in Russian).
- Antina E.V., Berezin M.B., Dudina N.A., Guseva G.B., Antina L.A., V'yugin A.I. // Zhurn. Obshch. Khim.. 2010. V. 80. N 6. P. 1048–1050. DOI: 10.1134/S1070363210060332 (in Russian).
- Li J., Yin C., Huo F. // Dyes and Pigments. 2016. V. 131. P. 100–133. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.03.043.
- Kuznetsova R.T., Kopylova T.N., Maer G.V., Sikorskaya O.O., Ermolina E.G., Guseva G.B., Antina L.A. // Optika i Spektroskopiya. 2011. V. 110. N 3. P. 420–427. DOI: 10.1134/S0030400X11030155 (in Russian).

Для цитирования:

Антина Е.В., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Ксенофонтов А.А., Вьюгин А.И. *Бис*(дипиррометенаты) цинка(II) как новые флуоресцентные хемосенсоры N- и О-содержащих аналитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 22-27.

For citation:

Antina E.V., Berezin M.B., Guseva G.B., Ksenofontov A.A., V'yugin A.I. Zinc(II) bis(dipyrrometenate)s as new fluorescent chemosensors of N- and O-containing analytes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 22-27.

УДК 547.937:544.3

Е.В. Антина, М.Б. Березин, Г.Б. Гусева, А.А. Ксенофонтов, А.И. Вьюгин

Елена Владимировна Антина, Михаил Борисович Березин, Галина Борисовна Гусева (🖂), Александр Андреевич Ксенофонтов, Анатолий Иванович Вьюгин

Лаборатория «Физическая химия растворов макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: eva@isc-ras.ru, mbb@isc-ras.ru, gbg@isc-ras.ru (🖾), ivalex.09@mail.ru, aiv@isc-ras.ru

БИС(ДИПИРРОМЕТЕНАТЫ) ЦИНКА(II) КАК НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ N- И О-СОДЕРЖАЩИХ АНАЛИТОВ

Представлены результаты спектральных исследований флуоресценции биядерных двухспиральных геликатов цинка(II) с 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-бис(дипиррометенами) (H₂L) состава [Zn₂L₂] в бинарных смесях циклогексана с N- и O-содержащими растворителями (ацетон, ДМФА, ДМСО, ТЭА). Обнаружено, что наиболее высокую чувствительность флуоресценции к присутствию аминов демонстрирует 3,3'-бис(дипиррометенат) цинка(II) по сравнению с 2,3'- и 2,2'-аналогами. Высокая индивидуальность изменения спектрально-люминесцентных характеристик в присутствии конкретных N- и Oсодержащих аналитов обеспечивает возможность применения геликатов [Zn₂L₂] в качестве новых флуоресцентных хемосенсоров следовых количеств (10^7 - 10^5 моль/л) электроно-донорных молекул в жидких средах.

Ключевые слова: *бис*(дипиррометенаты) цинка(II), сенсор, флуоресценция, тушение, предел обнаружения

E.V. Antina, M.B. Berezin., G.B. Guseva, A.A. Ksenofontov, A.I. V'yugin

Elena V. Antina, Mikhail B. Berezin, Galina B. Guseva (🖂), Alexander A. Ksenofontov, Anatoliy I. V'yugin

Laboratory of Physical Chemistry of Solutions of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: eva@isc-ras.ru, mbb@isc-ras.ru, gbg@isc-ras.ru (🖂), ivalex.09@mail.ru, aiv@isc-ras.ru

ZINC(II) BIS(DIPYRROMETENATES) AS NEW FLUORESCENT CHEMOSENSORS OF N- AND O-CONTAINING ANALYTES

The results of spectral studies of the fluorescence of binuclear zinc(II) bis(dipyrrinate)s with 3,3'-, 2,3'- and 2,2'-bis(dipyrrine)s of the composition $[Zn_2L_2]$ in binary mixtures of cyclohexane and N- and O -containing solvent X (acetone, DMF, DMSO, TEA) are presented. Spectrophotometric studies have shown that additive in cyclohexane of analyte upto $\chi < 0.2$ leads to red shift (to ~10 nm) of emission band maximum and to a sharp decrease in fluorescence quantum yield (φ) of [Zn₂L₂] luminophores. The observed effect is due to the additional coordination processes of the electron-donor molecules X, leading to the formation of solvates $[Zn_2L_2X_n]$. The efficiency of fluorescence quenching of $[Zn_2L_2]$, formed by 3,3', 2,3'- or 2,2'-bis(dipyrrine)s, is different. Zinc(II) 3,3'-bis(dipyrrometenat) demonstrates the highest sensitivity to fluorescence at the presence of X, as compared with the 2,3'- and 2,2'-analogues. The interpretation of found experimentally linear correlations of φ and calculated on the Stern-Volmer model of the apparent quenching fluorescence constants of helicates from the electron-donating ability of the analytes was given. Indicators of intensity relative change at different wavelengths of the [Zn₂L₂] fluorescence spectrum were suggested as analytical criterion of the analyte identification. The detection limits of toxicants X by means of $[Zn_2L_2]$ amounted upto ~ 10^{-7} – 10^{-5} mol/l in organic media. High specificity of spectral-luminescence characteristics changing in the presence of particular N- and O-containing analytes provides the possibility of using [Zn₂L₂] helicates as new fluorescent selective chemosensors of the electron-donor molecules in liquid media.

Key words: zinc(II) bis(dipyrrometenate)s, sensor, fluorescence quenching detection limit

ВЕДЕНИЕ

Успешное решение современных задач аналитико-экологического мониторинга требует создания новых высокочувствительных и надежных экспресс-методов детектирования in vitro и in vivo следовых количеств N- или О-содержащих аналитов. В настоящее время все большее внимание уделяется разработке и апробации флуоресцентных сенсоров и гибридных материалов на их основе, наиболее подходящих для решения актуальных научно-технических, медицинских и экологических задач. Одной из наиболее перспективных платформ для создания флуоресцентных сенсоров стали биядерные геликаты цинка(II) с

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

бис(дипиррометенами) [Zn₂L₂]. В связи с этим для создания новых флуоресцентных сенсоров были выбраны биядерные двухспиральные геликаты цинка(II) с 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-бис(дипиррометенами) (H₂L) состава [Zn₂L₂]:





МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез, методики очистки, результаты ¹Н ЯМР, элементного, ИК, РСА и спектрофотометрического анализа дигидробромидов декаметилзамещенных 2,2'-, 2,3'-, 3,3'-*бис*(дипиррометенов) (**I**, **II** и **III**) и их комплексов цинка(II) [Zn₂(**I**)₂] [Zn₂(**II**)₂] и [Zn₂(**III**)₂] опубликованы ранее в работах [1-5].

В работе использованы ацетон, *N*,*N*-диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), триэтиламин (ТЭА), DS-ACS-ISO компании Panreac, Barcelona с содержанием воды менее 0,005%.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались в видимой области спектра с использованием спектрофлуориметра СМ 2203. Точность измерений в зарегистрированном интервале длин волн (500-700 нм, $\lambda_{возб.} = 495$ нм) составляла ±0,02 нм. Для определения спектральнолюминесцентных характеристик были использованы растворы с концентрацией менее 1 10⁻⁷ моль/л. В качестве стандарта для определения квантовых выходов флуоресценции [Zn₂L₂] использовался раствор родамина 6G в этаноле с квантовым выходом флуоресценции $\varphi = 0,94$ [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее спектрофлуориметрические исследования показали [7], что в неполярных предельных и ароматических углеводородах (циклогексан, гексан, бензол и др.) квантовый выход флуоресценции (φ) геликатов [Zn₂L₂] достигает 60-100%. В растворах электроно-донорных растворителей (ДМФА, Ру) флуоресценция комплексов тушится почти до нуля. В бинарных смесях инертных неполярных растворителей (циклогексан, бензол) с различными добавками полярных электроно-донорных растворителей X (ацетон, ДМФА, ДМСО и ТЭА) с увеличением мольной доли (χ) полярного компонента (рис. 1) наблюдается красный или синий сдвиг (до ~10 нм) максимума полосы излучения и резкое уменьшение интенсивности флуоресценции.



Рис. 1. Изменение спектров флуоресценции комплекса $[Zn_2(\mathbf{III})_2]$ (с $\approx 1,0\cdot 10^{-7}$ моль/л) в растворах циклогексана с разными добавками триэтиламина ($\chi_{T \Im A} = 0$; 0,025; 0,1 и 0,2) Fig. 1. The change in fluorescence spectra of $[Zn_2L_2]$ helicates (с $\approx 1.0\cdot 10^{-7}$ mol/l) in solutions of cyclohexane with different additions of triethylamine ($\chi_{T \Xi A} = 0, 0.025, 0.1$ and 0.2)

Согласно литературным данным [8-9], наблюдаемый эффект обусловлен процессами дополнительной координации электроно-донорных молекул X, приводящими к образованию сольватов [$Zn_2L_2X_n$]. Эффективность тушения флуоресценции геликатов [Zn_2L_2], образованных 3,3'-, 2,3'или 2,2'-изомерными формами лигандов, существенно различается.

Комплекс $[Zn_2(I)_2]$ демонстрирует наибольшую чувствительность флуоресценции к присутствию полярных соединений. Например, в смесях на основе циклогексана с мольной долей $\chi_{TЭA} = 0,1$ квантовый выход флуоресценции 3,3'-геликата $[Zn_2(I)_2]$ тушится практически полностью (рис. 2 а), в то время как флуоресценция 2,3'-дипиррометената $[Zn_2(II)_2]$ и 2,2'-аналога $[Zn_2(III)_2]$ понижается в 2 и 3 раза соответственно (рис. 2 б, в).





Рис. 2. Зависимость квантового выхода флуоресценции (φ) геликатов: (a) – [Zn₂(I)₂], (б) – [Zn₂(II)₂], (в) – [Zn₂(III)₂] от мольной доли полярного компонента (X) в бинарном растворителе X – циклогексан, где X – ацетон (1), ДМФА (2), ДМСО (3), ТЭА (4)
 Fig. 2. The dependence of fluorescence quantum yield (φ) of heli-

Fig. 2. The dependence of Hubrescence quantum yield (ϕ) of helicates: (a) – [Zn₂(**I**)₂], (b) – [Zn₂(**II**)₂], (b) – [Zn₂(**III**)₂] on the mole fraction of the electron-donor component (X) in binary solvent X – cyclohexane, X – acetone (1), DMF (2), DMSO (3), TEA (4)





Fig. 3. The dependence of fluorescence quantum yield (ϕ) of solutions [Zn₂L₂] in mixtures of X – cyclohexane with $\chi_{(x)} = 0.1$ on a donor number of the solvent by Gutman [10]: [Zn₂(**I**)₂] (a), [Zn₂(**I**)₂] (b); [Zn₂(**II**)₂] (B)

Как видно из рис. 3, в бинарных смесях на основе циклогексана с одинаковой мольной долей полярного компонента наблюдается линейная зависимость квантового выхода флуоресценции комплексов [Zn₂L₂] от донорного числа полярного

сорастворителя (по Гутману). Исключение составляет ТЭА, выпадающий из зависимостей, полученных для 2,3'- и 2,2'-геликатов.



Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности I_0/I растворов $[Zn_2L_2]$ (1,0·10⁻⁷ моль/л) от концентрации ДМФА в циклогексане, 1– $[Zn_2(I)_2]$, 2– $[Zn_2(II)_2]$, 3– $[Zn_2(III)_2]$; вставка: зависимости Штерна-Фольмера, полученные обработкой данных для смесей с добавками ДМФА от 0 до 2,6 моль/л Fig. 4. The dependence of the relative intensity I_0/I of the solutions $[Zn_2L_2]$ (1.0·10⁻⁷ mol/l) on the concentration of DMF in cyclohexane, 1– $[Zn_2(I)_2]$, 2– $[Zn_2(II)_2]$, 3– $[Zn_2(III)_2]$; insert: Stern-Folmer's dependences, received by data processing for mixtures with additives of DMF upto 2.6 mol/l

На рис. 4 показаны зависимости относительной интенсивности флуоресценции (I_0/I) геликатов [Zn₂L₂] от концентрации полярного компонента (X), полученные в рамках модели тушения флуоресценции Штерна-Фольмера с использованием уравнения:

$$I_0/I = 1 + K_{\rm SV}[X],$$
 (1)

где I_0 и I – интенсивности флуоресценции в отсутствии тушителя и в присутствии текущей концентрации тушителя соответственно, K_{SV} – константа тушения Штерна-Фольмера [11]. Отклонение вверх и вогнутость по отношению к оси ординат зависимости Штерна-Фольмера (рис. 4) свидетельствует [11], что тушение флуорофора обусловлено не только диффузионными столкновениями с тушителем (динамическое тушение), но и образованием между ними не флуоресцирующего сольватокомплекса (статическое тушение). Для графического определения констант динамического (Кдин) и статического (Кст) тушения использовано уравнение (2) [11]:

 $I_0/I = (1 + K_{\text{дин}} [X]) (1 + K_{\text{ст}} [X]) = 1 + K_{\text{каж}} [X], (2)$ где $K_{\text{каж}} = (K_{\text{дин}} + K_{\text{ст}}) + K_{\text{дин}} K_{\text{ст}} [X] = \frac{I_0/I - 1}{[X]} - \kappa a$ -





Рис. 5. Зависимость кажущихся констант тушения флуоресценции (К_{каж}, л/моль) в смесях X – циклогексан от донорного числа сорастворителя по Гутману [10]: [Zn₂(**I**)₂] (a), [Zn₂(**I**I)₂] (б), [Zn₂(**III**)₂] (в)

Fig. 5. The dependence of values of apparent constants of quenching (Kapp, l/mol) in mixtures of X – cyclohexane on a donor number of the solvent by Gutman [10]: [Zn₂(**I**)₂] (a), [Zn₂(**II**)₂] (6); [Zn₂(**III**)₂] (B) Анализ значений $K_{\text{каж}}$, полученных обработкой линейных участков зависимостей I_0/I от [X] для диапазона добавок полярных компонентов от 0 до 2,6 моль/л (рис. 4) показал, что для геликата [Zn₂(**I**)₂] кажущиеся константы тушения флуоресценции (рис. 5) линейно увеличиваются с ростом электронодонорной способности полярного сорастворителя в последовательности:

ацетон $\rightarrow ДМ\Phi A \rightarrow ДМСО \rightarrow TЭA.$

Для геликатов $[Zn_2(\mathbf{II})_2]$ и $[Zn_2(\mathbf{III})_2]$ из аналогичной закономерности также, как и в соответствующих зависимостях φ от DN, «выпадает» триэтиламин, для которого $K_{\text{каж}}$ значительно ниже, чем для более слабых электронодоноров ДМФА и ДМСО. Наблюдаемые особенности обусловлены различиями в составе и строении образующихся супрамолекулярных структур $[Zn_2L_2(T\Im A)_n]$ [8], которые необходимо учитывать при сопоставлении эффективности тушения флуоресценции структурно родственных люминофоров.

Важнейшая количественная характеристика сенсора – предел обнаружения аналита – был оце-

ЛИТЕРАТУРА

- Антина Е.В., Антина Л.А., Гусева Г.Б., Березин М.Б., Вьюгин А.И., Семейкин А.С., Ксенофонтов А.А. // Журн. неорг. химии. 2014. Т. 59. № 6. С. 756–759. DOI: 10.7868/S0044457X14060026
- 2. Захарова С.П., Румянцев Е.В., Антина Е.В., Семейкин А.С. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 5. С. 353–357. DOI: 10.1007/s11173-005-0180-5.
- Berezin M.B., Antina E.V., Dudina N.A., Bushmarinov I.S., Antipin M.Y., Antina L.A. // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 168–170. DOI: 10.1016/j.mencom.2011.04.020.
- 4. **Sheldrick W.S., Engel J.** // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. V. 5. P. 5–6. DOI: 10.1039/c39800000005.
- Березин М.Б., Семейкин А.С., Ютанова С.Л., Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 7. С. 1189–1194. DOI: 10.1134/ S1070363212070183.
- Fischer M., Georges J. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260.
 P. 115–118. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00838-X.
- Antina E.V., Antina L.A., Guseva G.B., Dudina N.A., V'yugin A.I., Kuznetsova R.T., Solomonov A.V. // Dyes and Pigments. 2015. V. 113. P. 664–674. DOI: 10.1016/j. dyepig.2014.10.002.
- Guseva G.B., Antina E.V., Ksenofontov A.A., Barannikov V.P., Vyugin A.I. // Thermochim. Acta. 2014. V. 589. P. 31–36. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.007.
- Hill C.L., Williamson M.M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1228–1229. DOI: 10.1039/C39850001228.
- Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18. P. 225– 255. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)82045-7.
- Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopyю Springer Science & Business Media. 2007. 496 р.

нен из калибровочных зависимостей нормированной интенсивности флуоресценции $(I_{max}-I)/(I_{max}-I_{min})$ от концентрации аналита (log[X]). Пределы обнаружения исследованных полярных соединений (ацетон, ДМФА, ДМСО, ТЭА) с использованием геликатов [Zn₂(**I**)₂], [Zn₂(**II**)₂] и [Zn₂(**III**)₂] в циклогексане составили от 10⁻⁵ до 10⁻⁷ моль/л.

выводы

Предложены новые флуоресцентные сенсоры на основе *бис*(дипиррометенатов) цинка [Zn₂L₂] с высокими показателями чувствительности, селективности и пределами обнаружения N- и О-электроно-донорных соединений до 10⁻⁵-10⁻⁷ моль/л. Флуоресцентные сенсоры на основе *бис*(дипиррометенатов) цинка представляют значительный интерес для разработки новых методик флуоресцентного детектирования токсичных N- и О-содержащих соединений в органических средах и липидных структурах клеток живых организмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 15-43-03081-р центра а.

REFERENCES

- Antina E.V., Antina L.A., Guseva G.B., Berezin M.B., V'yugin A.I., Semeikin A.S., Ksenofontov A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. N 6. P. 578–586. DOI: 10.1134/ S0036023614060023.
- Zakharova S. P., Rumyantsev E.V., Antina E.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2005. V. 31. N 12. P. 849–855. DOI: 10.1007/s11173-005-0180-5.
- Berezin M.B., Antina E.V., Dudina N.A., Bushmarinov I.S., Antipin M.Y., Antina L.A. // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. P. 168–170. DOI: 10.1016/j.mencom.2011.04.020.
- Sheldrick W.S., Engel J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. V. 5. P. 5–6. DOI: 10.1039/c39800000005.
- Berezin M.B., Semeikin A.S., Yutanova S.L., Antina E.V., Guseva G.B., V'yugin A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 7. P. 1287–1292. DOI:10.1134/S1070363212070183.
- Fischer M., Georges J. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 115–118. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00838-X.
- Antina E.V., Antina L.A., Guseva G.B., Dudina N.A., V'yugin A.I., Kuznetsova R.T., Solomonov A.V. // Dyes and Pigments. 2015. V. 113. P. 664–674. DOI: 10.1016/j.dyepig. 2014.10.002.
- Guseva G.B., Antina E.V., Ksenofontov A.A., Barannikov V.P., Vyugin A.I. // Thermochim. Acta. 2014. V. 589. P. 31–36. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.007.
- Hill C.L., Williamson M.M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1228–1229. DOI: 10.1039/C39850001228.
- Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18. P. 225– 255. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)82045-7.
- 11. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer Science & Business Media. 2007. 496 p.

Для цитирования:

Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М. Влияние давления на избыточные термодинамические характеристики смеси вода + формамид. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 28-36. **For citation:**

Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M. Effect of pressure on excess thermodynamic characteristics of water + formamide mixture. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 28-36.

УДК 541.1+536.412+531.756

Г.И. Егоров, Д.М. Макаров, А.М. Колкер

Геннадий Ильич Егоров (🖾), Дмитрий Михайлович Макаров, Аркадий Михайлович Колкер

Лаборатория «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045, Российская Федерация E-mail: gie@isc-ras.ru (⊠), dmm@isc-ras.ru

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСИ ВОДА + ФОРМАМИД

Рассчитаны изменения в избыточной мольной энергии Гиббса $\Delta_{P0\to P}G_m^E$, избыточной мольной энтропии $\Delta_{P0\to P}S_m^E$ и избыточной мольной энтальпии $\Delta_{P0\to P}H_m^E$ в смеси вода (1) + формамид (2) из-за повышения давления от атмосферного до 100 МПа в интервале температур 288,15-323,15 К Показано, что зависимости $\Delta_{P0\to P}G_m^E$, $\Delta_{P0\to P}S_m^E$ и $\Delta_{P0\to P}H_m^E$ от мольной доли формамида характеризуются наличием экстремума.

Ключевые слова: вода, формамид, смеси неэлектролитов, высокое давление, избыточные термодинамические характеристики

G.I. Egorov, D.M. Makarov, A.M. Kolker

Gennadiy I. Egorov (⊠), Dmitriy M. Makarov, Arkadiy M. Kolker Laboratory of Structure and Dynamics of Molecular and Ion-Molecular Solutions, G.A. Krestov Institute o f Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: gie@isc-ras.ru (⊠), dmm@isc-ras.ru, amk@isc-ras.ru

EFFECT OF PRESSURE ON EXCESS THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF WATER + FORMAMIDE MIXTURE

Using the experimental data on the densities at atmospheric pressure and compressibility coefficients, $k=(V_o-V)/V_o$, of water + FA mixture the changes in the following thermodynamic parameters were calculated under the pressure increase up to 100 MPa within the temperature range from 288.15 to 323.15 K: excess molar Gibbs energy, $\Delta_{Po\to P}G_m^E$, excess molar entropy $\Delta_{Po\to P}H_m^E$. It was established that $\Delta_{Po\to P}G_m^E$ values were negative over the whole concentration range and minima appeared on $\Delta_{Po\to P}G_m^E = f(x_2)$ functions at $x_2\approx 0.33$. The pressure growth up to 100 MPa resulted in $\Delta_{Po\to P}G_m^E$ absolute values increase within entire concentration and temperature intervals. The changes in entropy component, $-(\Delta_{Po\to P}TS_m^E)$, of $\Delta_{Po\to P}G_m^E$ values were almost canceled by the enthalpy component changes. Minimal values of $\Delta_{Po\to P}S_m^E$ corresponded to $x_2 \approx 0.33$, exactly at that composition $2H_2O$ -FA associate formed. The isobaric temperature lowering caused the structure ordering also at $x_2 \approx 0.33$. The pressure growth promoted the increasing in exothermicity of the mixing enthalpies, H_m^E , of water and formamide. The changes in H_m^E value under the mixture compression are indicative of the larger exothermal contribution from new H-bonds formation as compared with the endothermic contribution from the decreasing in the total amount of hydrogen bonds. The temperature lowering decreases $\Delta_{Po\to P}H_m^E$ values as well; maximal isotherms dispersion is observed at concentrations corresponding to maximal content of 2:1 or 1:1 associates of water and FA.

Key words: water, formamide, non-electrolytes mixtures, high pressure, excess thermodynamic properties

ВВЕДЕНИЕ

В ИХР РАН исследования РVTХ-свойств растворов были начаты по инициативе Г.А. Крестова. В 1985 г. им было предложено добавить в качестве переменной в исследовании жидкофазных систем, наряду с температурой и составом, и давление. На тот момент в ИХР РАН для подобных исследований полностью отсутствовала приборная и методологическая база, а изучениями растворов при высоком давлении в СССР в то время занимались всего три научные группы. За прошедшее время в лаборатории были подготовлены кадры, сконструированы и собраны экспериментальные установки, отработана методика измерения объемных свойств и исследованы PVTX свойства более 15 бинарных жидких систем. В данной статье предлагаются свежие данные о влиянии давления на избыточные термодинамические функции смеси вода + формамид.

Как известно, зависимости объема жидкой смеси от состава, температуры и давления представляют информацию об особенностях структуры и межмолекулярных взаимодействий ее компонентов. При образовании бинарной смеси происходят изменения во взаимодействии молекул, проявляются различия в упаковке компонентов. При наличии хотя бы у одного растворителя развитой сетки водородных связей, свойства смеси изменяются по-особенному. К жидкостям с развитой пространственной сеткой водородных связей наряду с водой относится и формамид [1-18].

Формамид (ФА, метанамид) широко применяется в химической промышленности в качестве исходного сырья при синтезе многих технологически важных веществ. ФА является сильно ассоциированной жидкостью. Молекула формамида потенциально способна образовывать четыре, как у воды, хотя и неравноценные (три активных центра (два протона $-NH_2$ группы и кислород карбонильной группы >C=O) водородные связи, и его система H-связей имеет трехмерную структуру, содержащую как цепочки H-связей, так и замкнутые циклы, среди которых преобладают димеры [1-18]. В литературе нет единого мнения, что является преобладающим основным структурным элементом в жидком ΦA : цепочечные ассоциаты или циклические димеры. Считается, что формамид на 95% состоит из молекул, ассоциированных в шестиугольные замкнутые циклы, в которых H-связи образуются только через атомы водорода, находящихся в *транс*-положении [8, 12, 14-17].

С использованием измеренных плотностей при атмосферном давлении и коэффициентов сжимаемости $k = (V_o - V)/V_o$ смесей вода + ФА при 278,15-323,15 К в интервале давлений 0,1-100 МПа рассчитаны избыточные мольные объемы V_m^E , изменения избыточных мольных термодинамических величин: энергии Гиббса $\Delta_{P0\to P}G_m^E$, энтропии $\Delta_{P0\to P}S_m^E$ и энтальпий $\Delta_{P0\to P}H_m^E$. Величины $\Delta_{P0\to P}Y_m^E$ (Y = G,S,H) с индексами " $_P$ " и " $_{Po}$ " относятся, соответственно, к повышенному давлению P и атмосферному P_o (0,101 МПа).

Измерения при 278,15 К выше 25 МПа, вследствие перехода смесей, богатых формамидом в твердую фазу, были выполнены не во всем интервале параметров состояния.

Избыточные мольные объемы $V_{\rm m}^{\rm E}$ смеси,

$$V_m^E = V_m - x_1 V_1^o - x_2 V_2^o$$
(1)

где $V_{\rm m}$ – мольный объем смеси, V_1^{0} , x_1 , и V_2^{0} , x_2 – мольный объем чистых компонентов и их мольные доли (индекс 1 относится к воде, индекс 2 – к формамиду), были рассчитаны непосредственно из экспериментальных данных:

$$V_m^E = x_1 M_1 (1/\rho - 1/\rho_1) + x_2 M_2 (1/\rho - 1/\rho_2)$$
(2)

где M_1 , ρ_1 , и M_2 , ρ_2 – молярные массы, плотности воды и формамида, соответственно, ρ – плотность

смеси. Погрешность в определении избыточных мольных объемов при атмосферном давлении составила не более 0,01 см³·моль⁻¹, при повышении давления, соответственно, погрешность возрастала до 0,03 см³·моль⁻¹. Величины V_m^E были описаны уравнением

Редлиха-Кистера [18].

$$V_m^E = x_2(1-x_2)\sum_{i=0}^{i=6} A_i(1-2x_2)^i$$
(3)

Оптимальная степень *n* уравнения (3) определялась стандартным отклонением (о), которое рассчитывалось как:

$$\sigma = \left[\sum (V_{\text{exp}}^{E} - V_{\text{cal}}^{E})^{2} / (N - (n+1))\right]^{1/2}, \qquad (4)$$

где N – общее число экспериментальных точек, а (*n*+1) – число используемых коэффициентов (*A_i*) уравнения (3). Рассчитанные коэффициенты (A_i) и среднеквадратичные отклонения (о) для каждой температуры, приведены в таблице.

Таблица 1

Коэффициенты A_i (см ³ ·моль ⁻¹) уравнения (3) и стандартные отклонения $\sigma(V_m^{-1})$ (см ³ ·моль ⁻¹)
<i>Table 1</i> . The coefficients A_i (cm ³ ·mol ⁻¹) in equation (3) and V _m ^E standard deviations, σ (V_m^E) (cm ³ ·mol ⁻¹)

	тK	Р, МПа					
A_i	1, К	0,10	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
A_{0}	278,15	-0,8141	-0,7705	-0,7179	-	-	-
	288,15	-0,6543	-0,6240	-0,5811	-0,5134	-0,4649	-0,4282
	298,15	-0,5231	-0,4992	-0,4654	-0,4135	-0,3707	-0,3299
	308,15	-0,4171	-0,3978	-0,3700	-0,3252	-0,2885	-0,2550
	323,15	-0,2791	-0,2637	-0,2449	-0,2186	-0,1943	-0,1665
	278,15	-0,6405	-0,6182	-0,5592	-	-	-
	288,15	-0,4981	-0,4756	-0,4174	-0,3788	-0,3342	-0,2972
A_{I}	298,15	-0,4153	-0,4016	-0,3640	-0,3241	-0,2980	-0,2641
	308,15	-0,3487	-0,3327	-0,3045	-0,2836	-0,2454	-0,2039
	323,15	-0,3103	-0,2952	-0,2650	-0,2455	-0,2166	-0,1798
	278,15	-0,2899	-0,2945	-0,2514	-	-	_
	288,15	-0,2238	-0,2006	-0,1683	-0,1604	-0,1451	-0,1041
A_2	298,15	-0,1924	-0,1899	-0,1469	-0,1516	-0,0789	-0,0139
	308,15	-0,1678	-0,1462	-0,1351	-0,1013	-0,0923	-0,0801
	323,15	-0,2646	-0,2519	-0,1967	-0,1508	-0,1852	-0,0896
	278,15	-0,0119	0,0617	0,0021	-	-	-
	288,15	-0,1095	-0,1036	-0,1983	-0,1838	-0,1365	-0.0877
A_3	298,15	-0,0611	-0,0171	-0,0545	-0,0199	0,0260	-0,0254
	308,15	-0,0415	-0,0364	-0,0548	0,0468	0,0372	-0,0552
	323,15	0,1808	0,1628	0,0927	0,1285	0,1310	0,0517
	278,15	-0,2188	-0,1074	-0,1159	-	-	-
	288,15	-0,1372	-0,1322	-0,1872	-0,1372	-0,0755	-0,1116
A_4	298,15	-0,0237	0,0340	-0,0465	0,0764	-0,1155	-0,2726
	308,15	0,0311	0,0030	0,0203	-0,0390	0,0246	0,0568
	323,15	0,5763	0,5561	0,4033	0,3273	0,5124	0,2643
	278,15	-0,3441	-0,4111	-0,3002	-	-	-
	288,15	-0,1142	-0,1043	0,0135	0,0280	-0,0131	-0,0286
A_5	298,15	-0,1026	-0,1337	-0,0832	-0,1170	-0,1361	-0,0247
	308,15	-0,0638	-0,0604	-0,0193	-0,1134	-0,0983	0,0388
	323,15	-0,2472	-0,2220	-0,1141	-0,1239	-0,1026	0,0155
A_6	278,15	0,0373	-0,0622	-0,0280	-	-	-
	288,15	0,0429	0,0366	0,1063	0,0963	0,0478	0,0955
	298,15	0,0063	-0,0407	0,0381	-0,0770	0,1070	0,2865
	308,15	-0,0113	0,0164	0,0199	0,0755	0,0189	0,0233
	323,15	-0,4324	-0,4087	-0,2466	-0,1720	-0,2973	-0,0723
	278,15	0,001	0,002	0,001	-	-	-
	288,15	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
σV^E , см ³ ·моль ⁻¹	298,15	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001
	308,15	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
	323,15	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001

Избыточные мольные объемы V_m^E использовались для расчета изменений избыточных мольных энергий Гиббса $\Delta_{P0\to P}G_m^E$, избыточных мольных энтропий $\Delta_{P0\to P}S_m^E$, избыточных мольных энтропий $\Delta_{P0\to P}H_m^E$ [19-22].

Для вычисления величин $\Delta_{P0\to P}G_m^E$ значения избыточных мольных объемов V_m^E каждого состава были обработаны полиномом второй степени по давлению.

$$\Delta_{P_{o} \to P} G_{m}^{E} = G_{m(P)}^{E} - G_{m(P_{o})}^{E} = \int_{P_{o}}^{P} V_{m}^{E} dP$$
(5)

Изменения избыточных мольных энтропий $\Delta_{P0\to P} S_m^{\ E}$ находили обработкой величин $\Delta_{P0\to P} G_m^{\ E}$ полиномом второй степени по температуре.

$$\Delta_{P_o \to P} S_m^E = S_{m(P)}^E - S_{m(P_o)}^E = -(\partial \Delta_{P_o \to P} G_m^E / \partial T)_{P,x} = = -\int_{P_o}^P (\partial V_m^E / \partial T)_{P,x} dP.$$
(6)

Изменения энтальпии смешения из-за увеличения давления $\Delta_{P0\to P}H_m^E$ рассчитывали как

$$\Delta_{P_{o} \to P} H_{m}^{E} = H_{m(P)}^{E} - H_{m(P_{o})}^{E} = (G_{m(P)}^{E} - G_{m(P_{o})}^{E}) + T(S_{m(P)}^{E} - S_{m(P_{o})}^{E}) = \int_{P_{o}}^{P} \left[V_{m(P)}^{E} - T(\partial V_{m}^{E} / \partial T)_{P,x} \right] dP$$
(7)

Максимальная погрешность в определении $\Delta_{P0\to P}G_m^{\ E}$ не превышала ±2%, погрешность $\Delta_{P0\to P}S_m^{\ E}$ и $\Delta_{P0\to P}H_m^{\ E}$ энтальпий – не более 10%.

Ранее проведенные исследования структуры смеси вода + формамид показали [23-26], что структура формамида доминирует при формировании пространственного расположения молекул смеси. Тетраэдрический порядок в воде с ростом концентрации формамида в смеси разрушается, хотя структура воды в пределах первой координационной оболочки сохраняется и даже немного увеличивается. Время жизни водородной связи между водой и формамидом увеличивается с ростом концентрации формамида, а время жизни водородных связей воды также показывает усиление структуры воды в пределах первой координационной оболочки [23]. Кроме того, в смеси вода + формамид наблюдается подмена молекул формамида молекулами воды в Н-связях при формировании общей сетки водородных связей. Среднее число Н-связей вода-вода, и количество Н-связей, приходящее на одну молекулу воды, уменьшается с ростом концентрации ФА, что свидетельствует о разрушении сетки Н-связей воды за пределами ближайшего окружения. Авторы [23] на основе анализа распространения Н-связей в смеси вода + формамид предполагают, что, кроме димера H₂O-ФА, в смеси во всем диапазоне концентраций имеются ассоциаты 2H₂O-ФА, формирующиеся в смесях, богатых водой, и H₂O-2ФА, присутствующие в большом количестве в смесях, богатых формамидом. Также в смеси по мере изменения соотношения компонентов меняется и число Н-связей, образуемых молекулой формамида. Например, при соотношении компонентов смеси 1:1 молекулы ФА формируют только три водородные связи с соседними молекулами воды [27].



Рис. 1. Избыточные мольные объемы, V_m^E , смеси вода + формамид в зависимости от мольной доли x₂: а – при 298,15 К и следующих давлениях: (1 – 0,10 МПа, 2 – 10 МПа, 3 – 25 МПа, 4 – 50 МПа, 5 – 75 МПа, 6, 7– 100 МПа (1-6 – наши данные, 7 –данные [34], (пунктирная линия); 6 – при 100 МПа и следующих температурах (1 – 288,15 К, 2 – 298,15 К, 3 – 308,15 К, 4 – 323,15 К)

Fig. 1. Dependences of the excess molar volumes, V_m^E , of water + formamide mixture on x₂: a – at 298.15 K and various pressures: (1 – 0.10 MPa, 2 – 10 MPa, 3 – 25 MPa, 4 – 50 MPa, 5 – 75 MPa, 6, 7 – 100 Pa; (1-6 – our data, 7 – data from ref. [34] (dash-dot line); 6 – at 100 MPa and various temperatures: (1 – 288.15 K, 2 – 298.15 K, 3 – 308.15 K, 4 – 323.15 K)

При атмосферном давлении избыточные термодинамические величины смеси вода + ΦA экспериментально исследовались, были измерены избыточный мольный объем V_m^E [28-32] и избыточная мольная энтальпия H_m^E [33]. Было показано, что при атмосферном давлении концентрационные зависимости V_m^E и H_m^E смеси вода + ΦA характеризуются отрицательными отклонениями.

При давлениях выше атмосферного ранее смеси вода + формамид были исследованы только при одной температуре 298,15 К и давлениях 20, 50, 100, 150 МПа [34]. Были рассчитаны величины V_m^E и $\Delta_{P0\to P}G_m^E$ при каждой изобаре, и полученные результаты представлены в виде уравнения Редлиха-Кистера. Сравнение наших результатов и данных работы [34], представленное на рис. 1 и 2, свидетельствует об удовлетворительном их согласии (максимальное отклонение составляет 0,013 см³·моль⁻¹), а в области составов, богатых водой – очень хорошее.

Как видно из рис. 1 (здесь и далее графики для сравнения приведены в одинаковом масштабе шкал), величины избыточных мольных объемов отрицательны, что свидетельствует о более плотной упаковке образующейся смеси, т.е. формирование смеси вода + формамид сопровождается либо более сильными взаимодействиями между молекулами компонентов смеси, по сравнению с таковым взаимодействием в индивидуальных растворителях, либо при образовании смеси формируется большее количество межмолекулярных связей. Зависимость $V_m^E = f(x_2)$ характеризуется наличием минимума при $x_2 \approx 0,3$. Величина экстремума уменьшается с ростом как температуры, так и давления.

Увеличение температуры, как видно из рис. 1б, приводит к образованию менее упакованной системы. Как известно из фундаментальных закономерностей, рост температуры способствует увеличению подвижности молекул и, следовательно, снятию стерических препятствий для образования дополнительных межмолекулярных связей между водой и формамидом в смеси. Кроме того, рост температуры приводит к оптимизации возможных внутримолекулярных связей в самом ФА. Однако, рост давления, как можно видеть, также приводящий к уменьшению величины экстремума, не вызывает образования менее упакованной системы и не поддерживает тенденцию разупорядочивания системы. Такое изменение является следствием различия ассоциативных процессов в смеси и ассоциативных процессов в чистых компонентах при повышении давления. Как видно из рис. 1, рост температуры и давления в пределах изученных параметров не приводят к заметному смещению минимума на зависимости $V_{\rm m}{}^{\rm E} = f(x_2)$, смещения находятся в пределах погрешности.



Рис. 2. а – Изменения в избыточной мольной энергии Гиббса, $\Delta_{Po\to P}G_m^E$ в смеси вода + формамид от мольной доли x₂ при 298,15 К вследствие повышения давления от 0,10 МПа до следующих значений: 1 – 10 МПа, 2 – 25 МПа, 3 – 50 МПа, 4 – 75 МПа, 5, 6–100 МПа (1-5 – наши данные, 6 – данные [34], (пунктирная линия); 6 – диаграмма взаимного расположения концентрационных избыточных функций $\Delta_{Po\to P}G_m^E$, $T(\Delta_{Po\to P}S_m^E)$, и $\Delta_{Po\to P}H_m^E$ в смеси вода + формамид при

298,15 К и 100 МПа

Fig. 2. a – Changes in the excess molar Gibbs energy $\Delta_{Po\rightarrow P}G_m^E$ of water + formamide mixture on FA mole fraction, x₂, at 298.15 K and under the pressure rising from 0.10 MPa to the following magnitudes: 1 – 10 MPa, 2 – 25 MPa, 3 – 50 MPa, 4 – 75 MPa, 5 – 100 MPa, (1-5 – our data, 6 – data from ref. [34] (dash-dot line); 6 – Diagram of the relative position of the concentration dependences of the excess properties ($\Delta_{Po\rightarrow P}G_m^E$, -($\Delta_{Po\rightarrow P}TS_m^E$), $\mu\Delta_{Po\rightarrow P}H_m^E$) of water + formamide mixture at 298.15 K and 100 MPa

Как видно из рис. 2а, величины $\Delta_{P0\to P}G_m^E$ являются отрицательными во всей области составов, а зависимости $\Delta_{P0\to P}G_m^E = f(x_2)$ характеризуются наличием минимума в области $x_2\approx0,33$. Рост давления до 100 МПа приводит к увеличению абсолютных величин $\Delta_{P0\to P}G_m^E$ во всей области составов и при всех температурах. Как следует из рис. 26, изменения энтропийной составляющей - $(\Delta_{P0\to P}TS_m^E)$ в $\Delta_{P0\to P}G_m^E$ почти полностью компенсируется соответствующими изменениями энтальпийной составляющей.

Рост давления увеличивает степень упорядоченности в любой системе, и в первую очередь структурообразование будет происходить при тех



Рис. 3. Изменения в избыточной мольной энтропии $\Delta_{Po\to P}S_m^{E}$ в смеси вода + формамид от мольной доли x₂: а – при 298,15 К от повышения давления с 0,10 МПа до следующих значений: (1 – 10 МПа, 2 – 25 МПа, 3 – 50 МПа, 4 – 75 МПа, 5 – 100 МПа); б – от повышения давления от 0,10 МПа до 100 МПа

при следующих температурах (1 – 288,15 К, 2 – 298,15 К, 3 – 308,15 К, 4 – 323,15 К)

Fig. 3. Changes in the excess molar entropy, $\Delta_{Po\rightarrow P}S_m^E$, of water + formamide mixture on FA mole fraction, x₂: a – at 278.15 K and under the pressure rising from 0.101 MPa to the following magnitudes: 1 – 10 MPa, 2 – 25 MPa, 3 – 50 MPa, 4 – 75 MPa,

5 - 100 MPa; 6 - under the pressure rising from 0.10 to 100 MPa at different temperatures: 1 - 288.15 K, 2 - 298.15 K, 3 - 308.15 K, 4 - 323.15 K

составах, при которых имеющееся межмолекулярное взаимодействие в ассоциатах ослаблено тепловым движением или частично разрушено. Как видно из рис. За, минимальные значения $\Delta_{P0 \to P} S_m^E$ соответствуют при $x_2 \approx 0.33$, что показывает наибольшее воздействие давления на структуру смеси вода + формамид при этом составе. Именно этому соотношению компонентов соответствует ассоциат 2H₂O-ФА. Понижение температуры в условиях постоянного давления (рис. 3б) также вызывает усиление структурирования при $x_2 \approx 0.33$. Кроме этого, необходимо учитывать, что с ростом температуры, согласно данным [16], доля линейных фрагментов в жидком формамиде уменьшается, а с ростом давления – увеличивается доля кольцевых фрагментов. Такое изменение связано с тем, что кольцевая структура имеет более компактное молекулярное расположение, чем линейная структура. Увеличение температуры при постоянном давлении приводит к распаду части водородных связей в формамиде, что приводит к увеличению доли линейной структуры, и в тоже время к уменьшению доли кольцевой структуры.



Рис. 4. Изменения в избыточной мольной энтальпии ∆_{Po→P}Hm^Eв смеси вода + формамид от мольной доли х₂: а – при 298,15 К от повышения давления с 0,10 МПа до следующих значений: (1 – 10 МПа, 2 – 25 МПа, 3 – 50 МПа, 4 – 75 МПа, 5 – 100 МПа); б – от повышения давления от 0,10

МПа до 100 МПа при следующих температурах (1 – 288,15 К, 2 – 298,15 К, 3 – 308,15 К, 4 – 323,15 К).

Fig. 4. Changes in the excess molar enthalpy, $\Delta_{Po\rightarrow}PH_m^E$, of water + formamide mixture on FA mole fraction, x₂: a – at 298.15 K and under the pressure rising from 0.101 MPa to the following magnitudes: 1 – 10 MPa, 2 – 25 MPa, 3 – 50 MPa, 4 – 75 MPa, and 5 – 100 MPa; 6 – under the pressure rising from 0.10 to 100 MPa at different temperatures: 1 – 288.15 K, 2 – 298.15 K,

3 – 308.15 K, and 4 – 323.15 K

Как видно из рис. 4, рост давления способствует тому, что процесс смешения H_m^E воды и формамида при повышенных давлениях становится более экзотермичным. Увеличение упорядоченности в смеси вода + ФА сопровождается образованием новых водородных связей. Изменение величины H_m^E при сжатии смеси свидетельствует о том, что эндотермический вклад от разрыва общего количества водородных связей в смеси меньше экзотермического вклада от образования новых H-связей, если рассматривать данные изменения только как результат процессов разрушения или образования водородных связей, и при допущении, что удельная энергия водородной связи между взаимодействующими молекулами в этом интервале давлений не изменяется. Понижение температуры также уменьшает величину $\Delta_{P0\to P}H_m^E$ (рис. 4б), и максимальная дисперсия изотерм наблюдается в области составов, где более вероятное максимальное содержание ассоциатов вода-формамид составов 2:1 и 1:1.

Рассчитанные нами величины $\Delta_{P0\to P}H_m^E$ и данные работы [33], где приведены энтальпии смешения воды и формамида при атмосферном давлении при 278,15-318,15 К, позволили рассчитать величины H_m^E при давлениях до 100 МПа. В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения Редлиха-Кистера (8) описания экспериментальных значений H_m^E в интервалах температур 288,15-308,15 К и давлений 0,10-100 МПа.

$$H_m^E = x_2 (1 - x_2) \sum_{i=0}^{i=4} B_i (1 - 2x_2)^i$$
(8)

Как видно из рис. 5 повышение давления приводит к увеличению абсолютной величины эн-

тальпии смешения. Например, в точке экстремума при 298,15 К вклад в величину H^{E}_{m} при повышении давления от атмосферного до 100 МПа составляет $\approx 36\%$.



Рис. 5. Энтальпии смешения H_m^E воды и формамида как функция мольной доли x_2 при 298,15 К и давлении, МПа: 1 – 0,10 [33], 2 – 100 [данные этой работы]. При 0,10 МПа точки соответствуют экспериментальным данным [33], все линии и точки при 100 МПА соответствуют расчету по уравнению Редлиха-Кистера

Fig. 5. The mixing enthalpy, H_m^E , of water and formamide on FA mole fraction, x_2 , at 298.15 K and preasure: 1 - 0.10 MPa [33] and 2 - 100 MPa (this work). At 0.10 MPa the symbols correspond to the experimental data from ref. [33], all points and lines at 100 MPa were calculated with the Redlich-Kister equation

Таблица 2

B_i	Т, К	Р, МПа					
		0,10	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
B_{0}	288,15	-1166,49	-1211,36	-1274,43	-1369,72	-1457,65	-1544,34
	298,15	-1079,15	-1118,39	-1173,92	-1258,21	-1335,25	-1408,86
	308,15	-1009,53	-1042,97	-1090,72	-1163,48	-1229,12	-1289,40
	288,15	-243,48	-269,67	-312,54	-386.32	-454,43	-506,16
B_{I}	298,15	-156,52	-179,78	-215,18	-272,38	-323,55	-364,23
	308,15	-98,92	-119,31	-147,43	-187,99	-222,00	-251,13
B_2	288,15	-367,25	-376,39	-395,27	-434,03	-471,40	-494,79
	298,15	-293,57	-306,98	-328,57	-364,60	-397,61	-423,93
	308,15	-245,20	-263,69	-288,61	-323,58	-353,66	-382,77
B ₃	288,15	-274,79	-301,16	-329,22	-356,25	-375,24	-406,99
	298,15	-262,40	-282,18	-307,20	-340,33	-370,80	-408,01
	308,15	-243,97	-256,67	-277,65	-316,10	-357,48	-400,24
B_4	288,15	-179,29	-206,17	-235,96	-265,89	-287,02	-318,54
	298,15	-147,41	-162,06	-180,15	-204,45	-226,32	-251,85
	308,15	-132,72	-134,21	-140,02	-156,94	-178,41	-199,23
σ <i>Н^Е</i> , Дж∙моль ⁻¹	288,15	0,22	0,28	0,38	0,55	0,83	1,20
	298,15	0,10	0,17	0,25	0,39	0,58	0,84
	308,15	0,17	0,23	0,38	0,64	0,89	1,13

Коэффициенты B_i (Дж·моль⁻¹) уравнения (8) и стандартное отклонение σ (H_m^E) (Дж·моль⁻¹) *Table 2*. The coefficients B_i (J·mol⁻¹) in equation (8) and H_m^E standard deviation, σ (H_m^E) (J·mol⁻¹)

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

Измерения плотности при атмосферном давлении были выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

ЛИТЕРАТУРА

- Nielsen O.F., Lund P.A., Praestgraad E. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 3878–3883.
- Kálmán E., Serke I., Pálinkás G., Zeidler M.D., Wiesmann F.J., Bertagnolli H., Chieux P. // Z. Naturforsch. 1983. Bd. 38a. P. 231–236.
- 3. Ohtaki H., Funaki A., Rode B.M., Reibnegger G.J. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 2116–2121.
- 4. **Ohtaki H., Itoh S.** // Z. Naturforsch. 1985. Bd. 40a. P. 1351– 1352.
- Miyake M., Kaji O., Nakashima N., Suzuki T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 1985. V. 81. P. 277–281.
- Wiesmann F.J., Zeidler M.D., Bertagnolli H., Chieux P. // Mol. Phys. 1986. V. 57. P. 275–285.
- Sagarik P.K., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 5117–5126.
- Puhovski Y.P., Rode B.M. // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 61–82.
- 9. Suhai S. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 3950–3958.
- Бушуев Ю.Г., Зайчиков А.М. // Изв. Академ. наук. Серия химическая. 1998. №10. С. 1911–1917.
- Lima M., Chelli R., Volkov V.V., Righini R. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 204518.
- Bakó I., Megyes T., Bálint S., Chihaia V., Bellissent-Funel M.-C., Krienke H., Kopf A., Suh S.-H. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 014506.
- Jadzyn J., Srwiergiel J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012.
 V. 14. P. 3170–3175.
- 14. Radnai T., Megyes T., Bakó I., Kosztolanyi T., Palinkas G., Ohtaki H. // J. Mol. Liq. 2004. V. 110. P. 123–132.
- 15. Ohtaki H. // J. Mol. Liq. 2003. V. 103–104. P. 3–13.
- Ohtaki H., Katayama N., Ozutsumi K., Radnai T. // J. Mol. Liq. 2000. V. 88. P. 109–120.
- 17. Bellisent-Funel M.C., Nasr S., Bosio L. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 7913–7919.
- Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 345–348.
- Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 13–18.
- Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 8–13.
- 21. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 45–48.
- Egorov G.I., Makarov D.M. // PVTX properties of binary mixtures of non-electrolytes. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken, Germany. 2008. 189p.
- Elola M.D., Ladanyi B.M. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 184506.
- Fu A., Du D., Zhou Zh. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2003. V. 623. P. 315–325.
- Puhovskit Y.P., Rode B.M. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99.
 P. 1566–1576.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №15-43-03092-р_центр_а и №15-43-03093-р_центр_а).

REFERENCES

- Nielsen O.F., Lund P.A., Praestgraad E. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 3878–3883.
- Kálmán E., Serke I., Pálinkás G., Zeidler M.D., Wiesmann F.J., Bertagnolli H., Chieux P. // Z. Naturforsch. 1983. Bd. 38a. P. 231–236.
- Ohtaki H., Funaki A., Rode B.M., Reibnegger G.J. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 2116–2121.
- 4. **Ohtaki H., Itoh S.** // Z. Naturforsch. 1985. Bd. 40a. P. 1351–1352.
- Miyake M., Kaji O., Nakashima N., Suzuki T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 .1985. V. 81. P. 277–281.
- Wiesmann F.J., Zeidler M.D., Bertagnolli H., Chieux P. // Mol. Phys. 1986. V. 57. P. 275–285.
- Sagarik P.K., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 5117–5126.
- Puhovski Y.P., Rode B.M. // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 61–82.
- 9. Suhai S. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 3950–3958.
- Bushuev Yu.G., ZaichikovA.M. // Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1998. N 10. P. 1911–1917 (in Russian).
- Lima M., Chelli R., Volkov V.V., Righini R. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 204518.
- Bakó I., Megyes T., Bálint S., Chihaia V., Bellissent-Funel M.-C., Krienke H., Kopf A., Suh S.-H. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 014506.
- Jadzyn J., Srwiergiel J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012.
 V. 14. P. 3170–3175.
- 14. Radnai T., Megyes T., Bakó I., Kosztolanyi T., Palinkas G., Ohtaki H. // J. Mol. Liq. 2004. V. 110. P. 123–132.
- 15. Ohtaki H. // J. Mol. Liq. 2003. V. 103–104. P. 3–13.
- Ohtaki H., Katayama N., Ozutsumi K., Radnai T. // J. Mol. Liq. 2000. V. 88. P. 109–120.
- 17. Bellisent-Funel M.C., Nasr S., Bosio L. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 7913–7919.
- Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 345–348.
- Egorov G. I., Makarov D. M., Kolker A.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 2. P. 13–18 (in Russian).
- Egorov G. I., Makarov D. M., Kolker A.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 8–13 (in Russian).
- 21. Egorov G.I., Makarov D.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N5. P. 45–48 (in Russian).
- 22. Egorov G.I., Makarov D.M. // PVTX properties of binary mixtures of non-electrolytes. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken, Germany. 2008. 189p.
- Elola M.D., Ladanyi B.M. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 184506.
- Fu A., Du D., Zhou Zh. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2003. V. 623. P. 315–325.

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

- Puhovskit Y.P., Rode B.M. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102.
 P. 2920–2927.
- Cordeiro M.A.M., Santana W.P., Cusinato R., Cordeiro J.M.M. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2006. V. 759. P. 159–164.
- Jelinska-Kazimierczuk M., Szydlowski J. // J. Solution Chem. 2001. V. 30. P. 623–640.
- 29. Torres R.B., Marchiore A.C.M., Volpe P.L.O. // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. P. 526–541.
- Campos V., Gómez Marigliano A.C., Sólimo H.N. // J. Chem. Eng. Data 2008. V. 53. P. 211–216.
- Boje L., Hvidt A. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. P. 663–673.
- 32. Tasker I.R., Spitzer J.J., Surl S.K., Wood R.H. // J. Chem. Eng. Data 1983. V. 28. P. 266–275.
- Зайчиков А.М., Голубинский О.Е. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1175–1179.
- Uosaki Y., Iwana F., Moriyoshi T. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 797–808.

- Puhovskit Y.P., Rode B.M. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1566–1576.
- Puhovskit Y.P., Rode B.M. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102.
 P. 2920–2927.
- Cordeiro M.A.M., Santana W.P., Cusinato R., Cordeiro J.M.M. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2006. V. 759. P. 159–164.
- Jelinska-Kazimierczuk M., Szydlowski J. // J. Solution Chem. 2001. V. 30. P. 623–640.
- 29. Torres R.B., Marchiore A.C.M., Volpe P.L.O. // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. P. 526–541.
- Campos V., Gómez Marigliano A.C., Sólimo H.N. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. P. 211–216.
- Boje L., Hvidt A. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. P. 663–673.
- 32. Tasker I.R., Spitzer J.J., Surl S.K., Wood R.H. // J. Chem. Eng. Data. 1983. V. 28. P. 266–275.
- Zaiychikov A.M., Golubinskii O.E. // Zhurn. Fizich. Khim. 1996 V. 70. P. 1175–1179 (in Russian).
- Uosaki Y., Iwana F., Moriyoshi T. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 797–808.

Поступила в редакцию 31.03.2016 Принята к опублиеованию 06.05.2016

Received 31.03.2016 Accepted 06.05.2016 Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

Для цитирования:

Сафонова Л.П., Федорова И.В., Крестьянинов М.А. Перенос протона в системе фосфорсодержащая кислота – N,Nдиметилформамид при учете влияния среды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 37-43.

For citation:

Safonova L.P., Fedorova I.V., Krestyaninov M.A. Proton transfer in phosphorus-containing acid–N,N-dimethylformamide system with glance of environment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 37-43.

УДК 544.15

Л.П. Сафонова, И.В. Федорова, М.А. Крестьянинов

Любовь Петровна Сафонова, Ирина Вадимовна Федорова (🖾)

Лаборатория «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: lps@isc-ras.ru, fiv@isc-ras.ru (⊠)

Михаил Алексеевич Крестьянинов

Лаборатория «ЯМР-спектроскопия и численные методы исследования жидких систем», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: mak1111@bk.ru

ПЕРЕНОС ПРОТОНА В СИСТЕМЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩАЯ КИСЛОТА – N,N-ДИМЕТИЛ-ФОРМАМИД ПРИ УЧЕТЕ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ

Приведен обзор результатов квантово-химических исследований процесса переноса протона в молекулярных и ион-молекулярных комплексах фосфорсодержащих кислот (H₃PO₄, H₃PO₃ и CH₃H₂PO₃) с ДМФА. Обсуждается влияние среды (модель C-PCM) на энергетические характеристики переноса протона.

Ключевые слова: фосфорсодержащие кислоты, ДМФА, перенос протона, квантово-химический расчёт, эффект растворителя

L.P. Safonova, I.V. Fedorova, M.A. Krestyaninov

Lyubov P. Safonova, Irina V. Fedorova (🖾)

Laboratory of Structure and Dynamics of Molecular and Ion-Molecular Solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: lps@isc-ras.ru, fiv@isc-ras.ru (🖂)

Michael A. Krestyaninov

Laboratory of NMR-spectroscopy and Numerical Investigation Methods of Liquids, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: mak1111@bk.ru

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

PROTON TRANSFER IN PHOSPHORUS-CONTAINING ACID–N,N-DIMETHYLFORMAMIDE SYSTEM WITH GLANCE OF ENVIRONMENT

Proton transfer processes in the molecular and ion-molecular complexes of phosphorus acids (phosphoric H_3PO_4 , phosphorous H_3PO_3 , methylphosphonic $CH_3H_2PO_3$) with N,Ndimethylformamide (DMF) was studied. The potential energy surface (PES) for proton transfer was studied using the B3LYP/6-31++G(d,p) level of theory, and the solvent effect (here DMF) on the PES was included using the conductor polarized continuum model (CPCM). For all cases, the energy profile for proton transfer represents a double well curve, if intermolecular O^{...}Odistance for the hydrogen bond considered has a fixed length equal to 2.7 Å. The solvent effect favors a proton transfer in the molecular complexes, but no shift of the equilibrium towards ionic pairs is observed. As a result, the energy values associated with proton transfer are significantly reduced in comparison with those found for the gas phase. The proton transfer in the complexes of H_3PO_4 with DMF is more favored than this process for the cases with H_3PO_3 and $CH_3H_2PO_3$. The probability of proton transfer in the H_3PO_4 -DMF and $(H_3PO_4)_2$ -DMF is nearly identical. On the contrary, the barrier height for transfer in H_3PO_4 -(DMF)n for $n=1\div3$ increases with increasing number of DMF molecules. The energy barrier for proton transfer in the DMFH⁺-DMF and H_3PO_4 -H_2PO_4- is lower than the ones for the molecular complexes.

Key words: phosphorus acids, DMF, proton transfer, quantum chemical calculation, solvent effect

Перенос протона вдоль водородной связи имеет принципиальное значение во многих физических, химических и биохимических процессах. Этим обусловлено большое число как экспериментальных, так и теоретических работ, посвященных изучению данного явления, результаты которых отражены в обзорах [1-8]. Несмотря на это многие аспекты динамики и механизма переноса протона не до конца раскрыты, особенно для растворов фосфорсодержащих кислот в неводных растворителях.

Данная работа является аннотированным обзором результатов более ранних квантовохимических исследований процесса переноса протона между различными молекулами и ионами в системе кислота – N,N-диметилформамид (ДМФА), где кислота – фосфорная H₃PO₄, фосфористая H₃PO₃ и метилфосфористая CH₃H₂PO₃ [9-12]. При этом большее внимание уделено фосфорной кислоте, для которой были рассмотрены те водородно-связанные комплексы, которые наиболее вероятны в конденсированной фазе: H₃PO₄-(ДМФА)_n (где n = 1-3), (H₃PO₄)₂, (H₃PO₄)₂ – ДМФА, H₃PO₄ – $H_2PO_4^-$, ДМФА H^+ – ДМФА и ДМФА H^+ – H_3PO_4 . При образовании водородной связи между молекулами и ионами в таких изолированных комплексах наблюдается значительный выигрыш в энергии межмолекулярного взаимодействия (табл. 1). Согласно различным критериям образования водородной связи [13], рассчитанные параметры (расстояние О...Н, валентный угол О-Н...О, энергия водородной связи) указывают на то, что водородные связи во всех изученных комплексах близки к сильным связям [9, 12, 14].

Таблица 1

```
Энергия межмолекулярного взаимодействия моле-
кулярных и ион-молекулярных комплексов фос-
форсодержащих кислот с ДМФА (ΔЕ, кДж/моль),
paccчитанная методом B3LYP/6-31++G(d,p)
Table 1. The binding energies of the molecular and ion-
molecular complexes of phosphorus acids with DMF
```

$(\Delta E, kJ/mol)$ calcula	ated at the	B3LYP/6-31++G	(d,p) level
Комплекс	ΔΕ	Комплекс	ΔΕ
ДМФАН ⁺ – H ₃ PO ₄ [9]	-121,73	(H ₃ PO ₄) ₂ – ДМФА [12]	-166,26
ДМФАН ⁺ – ДМФА [9]	-150,26	Н ₃ РО ₄ – (ДМФА) ₂	-141,28
$H_3PO_4 - H_2PO_4^-$	-171,96	Н ₃ РО ₄ - (ДМФА) ₃	-195,70
(H ₃ PO ₄) ₂ [12]	-96,66	Н ₃ РО ₃ – ДМФА [14]	-62,04
Н ₃ РО ₄ – ДМФА [12]	-62,46	СН ₃ Н ₂ РО ₃ – ДМФА [14]	-58,16

К настоящему времени нами также изучены структуры водородно-связанных комплексов фосфористой (H₃PO₃) и метилфосфористой (CH₃H₂PO₃) кислот с ДМФА, а также процесс переноса протона вдоль водородной связи в этих комплексах [10, 14]. Эти данные позволят провести сравнительный анализ энергетических характеристик переноса протона в комплексах в ряду кислот Н₃РО₄, Н₃РО₃ и СН₃Н₂РО₃, отличающихся одной функциональной группой, связанной с фосфором, а именно гидроксильной группой, атомом водорода или метильной группой для соответствующих кислот. При этом степень окисления атома фосфора различна: +5 в фосфорной кислоте и +3 в фосфористой и метилфосфористой кислотах. Также следует учитывать, стерический фактор (достаточно большой объем СН₃ группы в молекуле CH₃H₂PO₃ по сравнению с Н в молекуле Н₃РО₃), который может приводить к ослаблению водородной связи в комплексе CH₃H₂PO₃ – ДМФА, а, следовательно, значительно увеличивать энергию, требуемую для переноса протона.

Изменение энергии при переносе протона в водородно-связанных комплексах было рассчитано как в газовой фазе, так и с учетом влияния среды на основе сольватационной модели C-PCM [15].

Среди работ, опубликованных в этом направлении, следует отметить исследования переноса протона в чистой фосфорной [16-18] и фосфористой [19] кислотах. Показано, что механизм и параметры данного процесса этих кислот очень схожи, скорость структурной диффузии в фосфорной кислоте выше, чем в фосфористой кислоте, что является результатом более прочной сетки водородных связей в последней. На основе B3LYP/6-311G(d,p) метода установлено, что между молекулами фосфорной кислоты в циклическом димере образуются короткие и сильные водородные связи (R(O...O)=2,56 Å), а сечение поверхности потенциальной энергии переноса протона имеет невысокий энергетический барьер (28,47 кДж/моль) [17]. Переход протона вдоль водородной связи в изолированном димере фосфористой кислоты возможен, если расстояние между двумя атомами кислорода более 2,7 Å (метод DFTB)/2,8 Å (метод расчета PBE) [20]. Причем высота энергетического барьера при переносе протона заметно увеличивается с ростом этого расстояния. На основе метода ab initio молекулярной динамики (МД) процесс переноса протона исследован в водных растворах фосфорной кислоты и ее различных анионов [21], ее растворах с имидазолом [22] и мочевиной [23]. Во всех этих системах между молекулами образуются очень сильные водородные связи. В результате переноса протона в системе Н₃РО₄ – имидазол в мольном соотношении 2:1 около 50 % всех молекул кислоты существуют в виде иона $H_2PO_4^-$ [22]. Также, изучен механизм переноса протона в мембране Nafion, сольватированной H_3PO_4 с применением комбинированного подхода, сочетающего квантово-химический метод B3PW91/6-31G(d,p) и метод классической МД [24].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Все квантово-химические расчеты выполнены методом функционала плотности с применением обменно-корреляционного функционала Бекке-Ли-Янга-Парра (B3LYP) [25, 26] и базисным набором 6-31++G(d,p) [27] с использованием пакета программ Gaussian 09 [28]. Учет влияния растворителя (ДМФА) осуществлялся в рамках континуальной модели С-РСМ [15].

Моделирование переноса протона в молекулярных и ион-молекулярных комплексах фосфорсодержащих кислот с ДМФА выполнено методом сканирования протонной координаты по поверхности потенциальной энергии (ППЭ) с проведением геометрической оптимизации на каждом шаге (0,05 Å). Расчеты были выполнены для двух случаев, когда расстояние между двумя атомами акцепторами протона (R) при переносе протона не фиксировалось, а также когда это расстояние было зафиксированным. Более подробное описание обоих способов расчета можно найти в работах [9, 10, 12]. При переносе протона изученным системам присущи некоторые общие характеристики, а именно:

(а) на потенциальной кривой переноса протона наблюдается один четко выраженный минимум энергии, если расстояние в процессе сканирования не фиксировано (исключение H₃PO₄ – H₂PO₄⁻ как в газовой фазе, так и при учете влияния среды, и сольватированный комплекс ДМФАН⁺ – ДМФА);

(б) при расчетах с фиксированным расстоянием увеличение R приводит к переходу от одноямного к двухъямному профилю ППЭ и росту высоты энергетического барьера этого процесса. Подобные результаты также получены при изучении переноса протона в димерах фосфористой кислоты [20] и воды [29].

Изменение энергии при переносе протона (ΔE) рассматривалось как разница между энергиями комплекса с текущими параметрами R_i и δ_i на каждом шаге сканирования (E_i (R_i, δ_i)) и комплекса, соответствующего минимуму на гиперповерхности потенциальной энергии (E (R, δ)) по уравнению (1):

$$\Delta E = E_i(R_i, \delta_i) - E(R, \delta)$$
(1)
В качестве координаты переноса протона использовалась величина δ, которая рассчитывалась по соотношению (2):

$$\delta = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \tag{2}$$

где r_1 и r_2 – расстояния от атома водорода до атомов кислорода в O_1 –H... O_2 фрагменте.

Для сравнения, мы представляем результаты расчета энергетических профилей ППЭ переноса протона вдоль водородной связи в различных типах комплексов фосфорсодержащих кислот с ДМФА при фиксированном расстоянии О...О, равном 2,7 Å. При этом расстоянии наблюдается двухъямный профиль ППЭ для всех рассмотренных далее комплексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перенос протона в молекулярных и ионмолекулярных комплексах состава 1:1 в системе $H_3PO_4 - ДМФА$. На рис. 1 показаны сечения ППЭ переноса протона вдоль водородной связи в $H_3PO_4 - ДМФА$, $H_3PO_4 - H_2PO_4^-$, $ДМФАН^+ - ДМФА$ и $ДМФАН^+ - H_3PO_4$ при учете сольватации на основе модели C-PCM. Величины энергетического барьера при переносе протона во всех рассмотренных комплексах приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 1, приведенные зависимости для H₃PO₄ – ДМФА и ДМФАН⁺ – H₃PO₄ асимметричны по отношению к энергетическому барьеру. Первый минимум, отвечающий начальному состоянию, т.е. когда протон связан ковалентной связью с атомом кислорода молекулы кислоты или протонированной молекулы ДМФА, является более глубоким, чем второй. Высота энергетического барьера при переносе протона в сольватированном комплексе H₃PO₄ – ДМФА меньше, чем в ДМФАН⁺ – H₃PO₄ (табл. 2).

Кривые ППЭ переноса протона в ДМФАН⁺-

ДМФА и H₃PO₄ – H₂PO₄ симметричны в данных координатах, так как конечное и начальное состояния совпадают. При этом следует отметить, что при переносе избыточного протона от одной молекулы ДМФА к другой наблюдается наименьший энергетический барьер среди всех рассмотренных в данной работе комплексов (табл. 2). Перенос протона с участием молекул ДМФА с низким энергетическим барьером также показан в [30].

Сравнение высот энергетических барьеров при переносе протона в данных комплексах в газовой фазе и рассчитанных с учетом среды на основе модели С-РСМ (табл. 2) показало, что учет сольватации приводит к понижению энергетического барьера в $H_3PO_4 - ДМФА и ДМФАН^+ - H_3PO_4$ (особенно в случае первого комплекса) и его росту для $H_3PO_4 - H_2PO_4^-$ и ДМФАН⁺ – ДМФА.





ВЗLYP/6-31++G(d,p) при учете сольватации (ДМФА) на основе модели С-РСМ

Fig. 1. Energies for the proton transfer in H₃PO₄–DMF (1), DMFH⁺–H₃PO₄ (2), DMFH⁺–DMF (3) and H₃PO₄–H₂PO₄⁻(4) at R=2.7 Å calculated at the B3LYP/6-31++G(d,p) level (using the CPCM model)

Таблица 2

Высоты энергетических барьеров при переносе протона (ДЕ_{барьера}, кДж/моль) в молекулярных и ионмолекулярных комплексов фосфорсодержащих кислот с ДМФА при R=2,7 Å, рассчитанные методом B3LYP/6-31++G(d,p)

Table 2. The energy barrier heights for the proton transfer ($\Delta E_{barrier}$, kJ/mol) in the molecular and ion-molecular complexes of phosphorus acids with DMF at R=2.7 Å calculated at the B3LYP/6-31++G(d,p) level

	$\Delta \mathrm{E}_{\mathrm{барьера}}$				
Комплекс	Farana dara	ДМФА (модель			
	т азовая фаза	C-PCM)			
ДМ $\Phi AH^+ - H_3PO_4[9]$	46,71	41,89			
$ДМФАН^{+} – ДМФА [9]$	24,07	28,46			
$H_3PO_4 - H_2PO_4^{-}[9]$	35,52	37,21			
Н ₃ РО ₄ – ДМФА	55,48 [9]	38,72			
(H ₃ PO ₄) ₂ – ДМФА [10]	52,12	39,62			
$H_3PO_4 - (ДМФА)_2$	67,30	46,48			
Н ₃ РО ₄ – (ДМФА) ₃	68,54	50,87			
Н ₃ РО ₃ – ДМФА [10]	58,87	41,21			
СН ₃ H ₂ PO ₃ – ДМФА [10]	65,90	48,80			

Влияние размера комплекса на энергетические характеристики переноса протона в системе H₃PO₄ – ДМФА. Энергетические профили ППЭ переноса протона в водородно-связанных комплексах $H_3PO_4 - (ДМФА)_n$ (где n = 1-3) и (Н₃РО₄)₂ – ДМФА при учете влияния растворителя ДМФА (модель С-РСМ) показаны на рис. 2. Здесь следует отметить, что в комплексе Н₃РО₄ -(ДМФА)_п в зависимости от n в образовании водородной связи участвует различное число ОН групп молекулы кислоты. На рис. 2 приведен энергетический профиль ППЭ переноса протона вдоль одной из образованных водородных связей. В комплексе (Н₃РО₄)₂ – ДМФА рассмотрена водородная связь между димером фосфорной кислоты и ДМФА. Во всех случаях на потенциальной кривой присутствует энергетический барьер, который разделяет два минимума, соответствующих асимметричных устойчивым положениям протона на линии водородной связи, т.е. когда протон находится у атома кислорода либо кислоты либо ДМФА. Энергетически наиболее выгодным является начальное состояние комплексов, т.е. когда протон находится ближе к атому кислорода молекулы кислоты.

Увеличение числа молекул ДМФА в комплексах $H_3PO_4 - (ДМФА)_n$ (где n = 1–3) приводит к заметному росту энергетического барьера при переносе протона. При этом высота энергетического барьера, полученная с учетом среды на основе модели С-РСМ меньше, чем в газовой фазе (табл. 2).



Рис. 2. Изменение энергии при переносе протона в H₃PO₄– ДМФА (1), H₃PO₄–(ДМФА)₂ (2), H₃PO₄–(ДМФА)₃ (3) и (H₃PO₄)₂–ДМФА (4) при R=2,7 Å, рассчитанное методом B3LYP/6-31++G(d,p) при учете сольватации (ДМФА) на основе модели C-PCM

Fig. 2. Energies for the proton transfer in H₃PO₄–DMF (1), H₃PO₄–(DMF)₂(2), H₃PO₄–(DMF)₃ (3) and (H₃PO₄)₂–DMF (4) at R=2.7 Å calculated at the B3LYP/6-31++G(d,p) level (using the CPCM model)

В то же время увеличение числа молекул H₃PO₄ не приводит к существенному изменению профиля ППЭ переноса протона в H₃PO₄ – ДМФА

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

и (H₃PO₄)₂ – ДМФА, разница в значениях энергетических барьеров пренебрежимо мала, т.е. перенос протона в обоих комплексах равновероятен. Авторы [17] получили подобные результаты при изучении переноса протона в кластерах фосфорной кислоты, содержащих от 2 до 6 молекул. В частности, с ростом числа молекул в кластере наблюдается незначительное изменение энергетического барьера при переносе протона, тогда как его высота резко уменьшается для кластера крупного размера (H₃PO₄)₆, который авторы называют критическим.

Влияние строения фосфорсодержащих кислот на процесс переноса протона в комплексах с ДМФА. Изменение энергии при переносе протона в комплексах H₃PO₄, H₃PO₃ и CH₃H₂PO₃ с ДМФА в сольватационной модели С-РСМ показано на рис. 3.



Рис. 3. Изменение энергии при переносе протона в комплекcax H₃PO₄ (1), H₃PO₃ (2) и CH₃H₂PO₃ (3) с ДМФА при R=2,7 Å, рассчитанное методом B3LYP/6-31++G(d,p) при учете сольватации (ДМФА) на основе модели C-PCM.
Fig. 3. Energies for the proton transfer in the complexes of H₃PO₄ (1), H₃PO₃ (2) and CH₃H₂PO₃ (3) with DMF at R=2.7 Å calculated at the B3LYP/6-31++G(d,p) level (using the CPCM model)

В целом, форма ППЭ переноса протона при переходе от одной кислоты к другой в комплексах с ДМФА изменяется незначительно. Для всех комплексов на сечении потенциальной кривой имеется асимметричный двойной минимум по отношению к энергетическому барьеру. Начальное состояние каждого рассмотренного комплекса, где протон ковалентно связан с атомом кислорода молекулы кислоты имеет минимальное значение энергии. Высота барьера при переносе протона в комплексах с ДМФА увеличивается в ряду кислот $H_3PO_4 < H_3PO_3 < CH_3H_2PO_3$ (табл. 2). Эти результаты коррелируют с энергетическими характеристиками водородно-связанных комплексов рассматриваемых кислот (табл. 1). Учет сольватации на основе модели С-РСМ благоприятствует процессу переноса протона в данных комплексах, о чем свидетельствуют более низкие значения высот энергетических барьеров (табл. 2) в сравнении с величинами, полученными в газовой фазе.

Таким образом, процесс переноса протона вдоль водородной связи во всех изученных молекулярных и ион-молекулярных комплексах фосфорсодержащих кислот (H_3PO_4 , H_3PO_3 и $CH_3H_2PO_3$) с ДМФА при расчете с фиксированным расстоянием между двумя атомами акцепторами протона R = 2,7 Å возможен. Учет сольватации приводит к значительному понижению энергии при переносе протона во всех молекулярных комплексах H_3PO_4 , H_3PO_3 и $CH_3H_2PO_3$ с ДМФА, но не к смещению равновесия в сторону ионных форм. Перенос протона в комплексе фосфорной кислоты

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Jarczewski A., Hubbard C.D. // J. Mol. Struct. 2003. V. 649. P. 287–307.
- Fillaux F., Cousson A., Gutmann M.J. // Pure Appl. Chem. 2007. V. 79. N 6. P. 1023–1039.
- Shevchuk R., Agmon N., Rao F. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 244502 (1-8).
- Sobczyk L., Czarnik-Matusewicz B., Rospenk M., Obrzud M. // J. Atom. Mol. Opt. Phys. 2012. Article ID 217932. P. 1–10.
- 5. Chaiwongwattana S., Phonyiem M., Vchirawongkwin V. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 175-188.
- 6. Базилевский М.В., Венер М.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 3-39.
- Blake R.S., Monks P.S., Ellis A.M. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 861–896.
- 8. Kreuer K.-D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. // Chem. Mater. 2004. V. 104. P. 4637–4678.
- 9. Крестьянинов М.А., Киселев М.Г., Сафонова Л.П. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 621–628.
- Федорова И.В., Хатунцева Е.А., Крестьянинов М.А., Сафонова Л.П. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 2. С. 190–196.
- 11. Федорова И.В., Киселев М.Г., Сафонова Л.П. // Ж. физ. химии. 2011. Т. 85. №11. С. 2057–2062.
- 12. Fedorova I.V., Krestyaninov M.A., Kiselev M.G., Safonova L.P. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1106. P. 424–429.
- Grabowski S.J. (ed.). Hydrogen Bonding New Insights. Lodz.: Springer. 2006. 536 p.
- 14. Хатунцева Е.А., Крестьянинов М.А., Федорова И.В. // Ж. физ. химии. 2015. Т. 89. № 12. С. 1904–1910.
- Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. // J. Comp. Chem. 2003. V. 24. P. 669–681.
- 16. Vilciauskas L., Tuckerman M.E., Bester G. // Nature Chemistry. 2012. V. 4. P. 461–466.
- 17. Vilciauskas L., Paddison S.J., Kreuer K.-D. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 9193–9201.
- Frick B., Vilciauskas L., Deen P.P., Lyonnard S. // Solid State Ionics. 2013. V. 252. P. 26–33.
- 19. Schuster M., Kreuer K.-D., Steininger H., Maier J. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 523-528.

энергетически более выгоден, чем в комплексах других изученных фосфорсодержащих кислот.

Увеличение числа молекул ДМФА в комплексах $H_3PO_4 - (ДМФА)_n$ (где $n = 1\div 3$) приводит к заметному росту энергетического барьера при переносе протона, тогда как вторая молекула кислоты в $(H_3PO_4)_2 - ДМФА$ не оказывает существенного влияния на этот процесс.

Ион-молекулярные комплексы ДМФАН⁺ – ДМФА и H₃PO₄ – H₂PO₄⁻ имеют более низкие энергетические барьеры при переносе протона по сравнению с молекулярными комплексами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 14-03-00481, 15-43-03088).

REFERENCES

- 1. Jarczewski A., Hubbard C.D. // J. Mol. Struct. 2003. V. 649. P. 287–307.
- Fillaux F., Cousson A., Gutmann M.J. // Pure Appl. Chem. 2007. V. 79. N 6. P. 1023–1039.
- Shevchuk R., Agmon N., Rao F. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 244502 (1-8).
- Sobczyk L., Czarnik-Matusewicz B., Rospenk M., Obrzud M. // J. Atom. Mol. Opt. Phys. 2012. Article ID 217932. P. 1-10.
- 5. Chaiwongwattana S., Phonyiem M., Vchirawongkwin V. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. P. 175-188.
- Bazilevskiy M.V., Vener M.V. // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. P. 1-33.
- Blake R.S., Monks P.S., Ellis A.M. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 861–896.
- Kreuer K.-D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. // Chem. Mater. 2004. V. 104. P. 4637-4678.
- 9. **Krest'yaninov M.A., Kiselev M.G., Safonova L.P.** // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. N 4. P. 608-615.
- Fedorova I.V., Khatuntseva E.A., Krest'yaninov M.A., Safonova L.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. N 2. P. 293-299.
- 11. Fedorova I.V., Kiselev M.G., Safonova L.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. N 11. P. 1917-1922.
- 12. Fedorova I.V., Krest'yaninov M.A., Kiselev M.G., Safonova L.P. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1106. P. 424-429.
- 13. **Grabowski S.J.** (ed.). Hydrogen Bonding New Insights. Lodz.: Springer. 2006. 536 p.
- Khatuntseva E.A., Krest'yaninov M.A., Fedorova I.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. N 12. P. 2264-2269.
- 15. Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. // J. Comp. Chem. 2003. V. 24. P. 669-681.
- 16. Vilciauskas L., Tuckerman M.E., Bester G. // Nature Chemistry. 2012. V. 4. P. 461-466.
- 17. Vilciauskas L., Paddison S.J., Kreuer K.-D. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 9193-9201.
- Frick B., Vilciauskas L., Deen P.P., Lyonnard S. // Solid State Ionics. 2013. V. 252. P. 26-33.
- Schuster M., Kreuer K.-D., Steininger H., Maier J. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 523-528.

- 20. Joswig J.-O., Hazebroucq S., Seifert G. // J. Mol. Struct: THEOCHEM. 2007. V. 816. P. 119–123.
- 21. Tang E., Tommaso D., de Leeuwa N.H. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 234502 (1-9).
- Vilciauskas L., Tuckerman M. E., Melchior J.P. // Solid State Ionics. 2013. V. 252. P. 34–39.
- Morrison C.A., Siddick M.M., Camp P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 4042–4048.
- Yan L., Zhu S., Ji X., Lu W. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 6357–6363.
- Lee Ch., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785–789.
- 26. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
- Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 724–728.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. Revision A.02. Gaussian. Inc. Wallingford CT. 2009.
- Li T., Wlaschin A., Balbuena P.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 4789–4800.
- Wieczorek W., Zukowska G., Borkowska R. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 1427–1438.

- 20. Joswig J.-O., Hazebroucq S., Seifert G. // J. Mol. Struct: THEOCHEM. 2007. V. 816. P. 119-123.
- 21. Tang E., Tommaso D., de Leeuwa N.H. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 234502 (1-9).
- Vilciauskas L., Tuckerman M. E., Melchior J.P. // Solid State Ionics. 2013. V. 252. P. 34-39.
- 23. Morrison C.A., Siddick M.M., Camp P.J. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 4042-4048.
- Yan L., Zhu S., Ji X., Lu W. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 6357-6363.
- Lee Ch., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785-789.
- 26. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
- Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 724-728.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. Revision A.02. Gaussian. Inc. Wallingford CT. 2009.
- Li T., Wlaschin A., Balbuena P.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 4789-4800.
- Wieczorek W., Zukowska G., Borkowska R. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 1427-1438.

Поступила в редакцию 02.03.2016 Принята к опублиеованию 06.05.2016

Received 02.03.2016 *Accepted* 06.05.2016

Для цитирования:

Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. Синтез и исследование окта(4-метоксифенил)порфирината кадмия в реакции металлообмена с хлоридом олова в ДМФА. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 44-48.

For citation:

Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. Study of cadmium octa(4-methoxyphenyl)porphyrinate in reaction of metal exchange with tin chloride in DMF. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 44-48.

УДК 541.572.128

С.В. Звездина, Н.В. Чижова, Н.Ж. Мамардашвили, О.И. Койфман

Светлана Вениаминовна Звездина (⊠),Наталья Васильевна Чижова, Нугзар Жораевич Мамардашвили Лаборатория «Координационная химия макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 Е-mail: svvr@isc-ras.ru (⊠), nvc@isc-ras.ru, ngm@isc-ras.ru

Оскар Иосифович Койфман

Лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химикотехнологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: koifman@isuct.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКТА(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА КАДМИЯ В РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООБМЕНА С ХЛОРИДОМ ОЛОВА В ДМФА

Синтезирован и спектрофотометрическим методом изучен окта(4-метоксифенил)порфиринат кадмия в реакции металлообмена с SnCl₂ в диметилформамиде. Определены кинетические параметры реакции металлообмена. Предложен возможный стехиометрический механизм реакции.

Ключевые слова: реакция металлообмена, окта(4-метоксифенил)порфиринат кадмия, окта(4-метоксифенил)порфиринат олова, электронные спектры поглощения

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

S.V. Zvezdina, N.V. Chizhova, N.Zh. Mamardashvili, O.I. Koifman

Svetlana V. Zvezdina (⊠), Natalya.V. Chizhova, Nugzar Zh. Mamardashvili Laboratory of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: svvr@isc-ras.ru (⊠), nvc@isc-ras.ru, ngm@isc-ras.ru

Oskar I. Koifman

Laboratory of New Materials Based on Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia E-mail: koifman@isuct.ru

STUDY OF CADMIUM OCTA(4-METHOXYPHENYL)PORPHYRINATE IN REACTION OF METAL EXCHANGE WITH TIN CHLORIDE IN DMF

Metal-exchange reaction for complexes with macrocyclic ligands refers to a special type of complex coordination interactions. The reaction of metal exchange has founded wide application for the synthesis of complexes of natural and synthetic porphyrins. In the general form, the metal-exchange reaction may be written as follows:

 $MP + M/X_n(Solv)_{m-n} \rightarrow M/P + MX_n(Solv)_{m-n}$

where MP and M/P are metalloporphyrins, M/Xn(Solv)m-n are metal salts of solvate complexes. Cd-octa(4-methoxyphenyl)porphyrin was obtained by the reaction of octa(4-methoxyphenyl)porphyrin-ligand with cadmium chloride in the presence of potassium acetate in dimethylformamide. The obtained compound was identified by the methods of UV-VIS spectroscopy, ¹H NMR and mass-spectrometry. The reaction order on the salt and the complex of cadmium in the case of the reactions of the Cd-octa(4-methoxyphenyl)porphyrin metal-exchange with tin chloride in dimethylformamide is equal to 1. Thus, the metal-exchange reaction is bimolecular and its total rate obeys to the second-order kinetic equation. It is suggested that the metalexchange reaction of Cd-octa(4-methoxyphenyl)porphyrin with tin chloride in dimethylformamide proceeds through a bimolecular associative mechanism.

Key words: metal exchange reaction, cadmium octa(4-methoxyphenyl)porphyrinate, tin octa(4-methoxyphenyl)porphyrinate, electron adsorption spectra

Известно, что порфирины осуществляют свои биологические и каталитические функции, как правило, в составе комплексов с металлами. Избирательное действие металлопорфиринов обусловлено природой атома металла и структурой молекулы [1, 2]. Своеобразие химического поведения замещенных металлопорфиринов в основном обусловлено наличием сложного разветвленного макроцикла, сильным сопряжением π -электронной системы [3] и макроциклическим эффектом, то есть пространственным искажением макроцикла и стерическим экранированием заместителями реакционных центров.

Особый интерес представляет изучение реакции металлообмена порфиринатов кадмия с солями металлов в органических растворителях. С этой целью нами была изучена реакция металлообмена окта(4-метоксифенил)порфирината кадмия (Cd(OCH₃Ph)₈P) с хлоридом олова SnCl₂ в диметилформамиде (ДМФА).



Окта(4-метоксифенил)порфиринат кадмия

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид олова(IV) прокаливали при 200 °С в течение 4 ч. В ходе эксперимента использовали ДМФА фирмы Merck. Окта(4-метоксифенил)порфиринат кадмия синтезирован реакцией окта(4метоксифенил)порфирина лиганда (H₂(OCH₃Ph)₈P) с ацетатом калия и хлоридом кадмия в ДМФА. H₂(OCH₃Ph)₈P получен по оптимизированной методике [4].

ЭСП H₂(OCH₃Ph)₈P в CHCl₃, λ , нм, lg (ϵ) из работы [4]: 424 (5,52), 518 (4,36), 555 (4,23), 583 (4,08), 638 (3,78).

ЭСП H₂(OCH₃Ph)₈P в CHCl₃, λ, нм, lg (ε): 424 (5,44), 520 (4.35), 556 (4,26), 584 (4,18), 639 (3,90).

Окта(4-метоксифенил)порфиринат

Сd(II). Навески 0,05 г (0,0431 ммоль) окта(4метоксифенил)порфирина, 0,042 г (0,431 ммоль) ацетата калия, 0,16 г (0,862 ммоль) CdCl₂ растворяли в 30 мл ДМФА, нагревали в колбе с обратным холодильником до кипения, кипятили 1 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, прибавляли NaCl, выпавший осадок отфильтровывали, последовательно промывали водой, этанолом и гексаном. Продукт высушивали при комнатной температуре. Получено 0,045 г (0,0273 ммоль) (Cd(OCH₃Ph)₈P (85%).

Найдено,%: С 71,62; Н 4,64; N 4,30. С₇₆Н₆₀N₄O₈Cd. Вычислено, %: С 71,89; Н 4,76; N 4,41.

ЭСП в ДМФА, λ, нм (lg ε): 450 (5,35), 571 (4,52), 608 (4,33).

Спектр ЯМР ¹Н (d₆ ДМСО, β, м.д.).10,02 с. (4Н, *мезо*-протоны), 7,95 д. (16Н, *орто*-С₆Н₄), 7,34 д. (16Н, *мета*-С₆Н₄), 6,90 д. (24Н, ОСН₃-группы).

Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных представлена в работе [5].

На рис. 1 представлено изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена Cd(OCH₃Ph)₈P с SnCl₂ в ДМФА. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице.



Cd(OCH₃Ph)₈P с SnCl₂ в ДМФА при с_{Cd(OCH₃Ph)₈P = 2,5·10⁻⁵ моль/л, с_{SnCl₂} = 2,0·10⁻³ моль/л, T=343 К}

Fig. 1. The change in electronic absorption spectrum in the course of the reaction of metal exchange between the Cd(OCH₃Ph)₈P complex and SnCl₂ in DMF. $c_{Cd(OCH3Ph)8P} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $c_{SnCl2} = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, T=343 K

Таблица

Скорости обмена Cd²⁺ на Sn²⁺ в комплексе Cd(OCH₃Ph)₈P в ДМФА ($c_{Cd(OCH_3Ph)_8P} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) *Table.* The rates of Cd²⁺exchange with Sn²⁺ in Cd(OCH₃Ph)₈P complex in DMF ($c_{Cd(OCH_3Ph)_8P} = 2.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l)

		(,	
$c_{\mathrm{SnCl}_2}.10^3$,	Т, К	$k_{3\phi} \cdot 10^3$,	k _v ,	Еа, кЛук/мони	ΔS [≠] , Πνα/(γγομεικ∕)	
моль/л		C		қдж/моль	дж (молык)	
	298*	0,19	0,08			
25	338	$2,59\pm0,10$	1,04	51+9	-143±29	
2,5	343	3,28±0,16	1,31	J4±0		
	348	4,50±0,24	1,80			
	298*	0,10	0,05			
2.0	338	$1,85\pm0,08$	0,93	61+12	145 1 20	
2,0	343	2,71±0,12	1,36	01±12	-145±20	
	348	3,47±0,19	1,74			
	298*	0,09	0,06			
1,5	338	$1,35\pm0,07$	0,90	501	140+2	
	343	$1,70\pm0,07$	1,13	J0±1	-142 ± 3	
	348	2,25±0,10	1,50			

Примечание: * Рассчитанное значение. Note: * The calculated value

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порфиринаты кадмия (CdP) являются преимущественно ионными, кинетически малоустойчивыми комплексами, которые в среде органических растворителей способны к сравнительно быстрой диссоциации под действием не только сильных, но и слабых кислот. Порядок реакции по соли для металлообмена Cd(OCH₃Ph)₈P с SnCl₂ в ДМФА, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости lg $k_{3\phi}$ =f(lg c_{SnCl_2}), равен единице (рис. 2). Скорость реакции металлообмена описывается уравнением первого порядка по кадмиевому комплексу, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость lg($c^0_{\text{Cd(OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}}/c_{\text{Cd(OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}}$) от времени прохождения реакции τ (рис. 3).



Рис. 2. Зависимость $lgk_{3\phi}$. от lgc_{SnCl2} в реакции металлообмена Cd(OCH₃Ph)₈P c SnCl₂ в ДМФА при T = 338 (1), 343 (2), 348 K (3) Fig. 2.The dependence of lgk_{eff} . on lgc_{SnCl2} in the metal exchange reaction of the Cd(OCH₃Ph)₈P with SnCl₂ in DMF at T = 338 (1), 343 (2), 348 K (3)



Рис. 3. Зависимость $lg(c_{OCdP}/c_{CdP})$ от времени взаимодействия Cd(OCH₃Ph)₈P с SnCl₂ в ДМФА при $c_{SnCl2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и T = 338 (1), 343 (2), 348 K (3)

Fig. 3. The dependence of $lg(c_{OCdP}/c_{CdP})$ on the time for the Cd(OCH₃Ph)₈P interaction with SnCl₂ in DMF at $c_{SnCl_2} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l and T = 338 (1), 343 (2), 348 K (3)

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Березин Б.Д. Координационная химия порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.
- 2. Звездина С.В., Мальцева О.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 3. С. 276-280.
- 3. Березин Б.Д., Койфман О.И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 11. С. 2008-2036.
- 4. Takeda Jun, Ohya Toshie, Sato Mitsuo // Chem. Pharm. Bull. 1990. V. 38. N 1. P. 264.

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

Таким образом, в общем виде кинетическое уравнение реакции металлообмена $Cd(OCH_3Ph)_8P$ с $SnCl_2$ в ДМФА можно записать:

$-dc_{Cd(OCH_3Ph)_8P}/d\tau = k_v [Cd(OCH_3Ph)_8P][SnCl_2] \quad (1)$

В литературе имеются сведения о возможном стехиометрическом механизме реакции металлообмена в макроциклических [6] и порфириновых [7] комплексах. Из этих источников вытекает существование двух стехиометрических механизмов обмена – ассоциативного и диссоциативного.

Нами сделано предположение, что реакция металлообмена Cd(OCH₃Ph)₈P с SnCl₂ в ДМФА протекает по бимолекулярному ассоциативному механизму [8 - 10]. На первой бимолекулярной стадии образуется промежуточный биядерный комплекс (интермедиат):

$$(Solv)_{m}MP + M'X_{2}(Solv)_{n-2} \leftrightarrow$$

 $\leftrightarrow (Solv)_{m}MP M'X_{2}(Solv)_{n-4} + 2 Solv \qquad (2)$

Он может образоваться сразу же после сливания растворов и тогда легко определяется спектрально, либо эта стадия может быть заторможенной.

На второй медленной мономолекулярной стадии интермедиат диссоциирует с образованием конечных продуктов:

$$(Solv)_{m}MP \cdot M'X_{2}(Solv)_{n-4} \leftrightarrow \\ \leftrightarrow [(Solv)_{m}M \cdots P \cdots M'X_{2}(Solv)_{n-4}]^{\neq} \rightarrow \\ \rightarrow MX_{2}(Solv)_{m} + M'P(Solv)_{n-4}$$
(3)

Эта стадия наблюдается в ЭСП по изменению интенсивности полос поглощения (рис.1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №14-23-00204.

Спектрофотометрические исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

REFERENCES

- 1. **Berezin B.D.** Coordination chemistry of porphyrins and phthalocyanine. M.: Nauka. 1978. 280 p.(in Russian).
- Zvezdina S.V., Mal'tseva O.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh.// Macroheterocycles. 2014. V. 7. N 3. P. 276-280 (in Russian).
- 3. Berezin B.D., Koifman O.I. // Uspekhi khimii. 1973. V. 42. N 11. P. 2008-2036 (in Russian).
- 4. Takeda Jun, Ohya Toshie, Sato Mitsuo // Chem. Pharm. Bull. 1990. V. 38. N 1. P. 264.

- 5. Звездина С.В., Козгова Е.В., Березин М.Б., Березин Б.Д. // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52. № 9. С. 1527-1534.
- Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Науковадумка. 1985. 217 с.
- Hambright P. Chemistry of water soluble porphyrins // In: The porphyrin handbook / Eds. Smith K., Guillard R. New York: Acad. Press. 2000. V. 3. P. 129.
- 8. Березин Б.Д., Шухто О.В., Березин Д.Б. // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1305-1310.
- 9. Березин Б.Д., Румянцева С.В., Березин М.Б. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 4. С. 312-316.
- 10. Березин Б.Д., Звездина С.В., Березин М.Б. // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 7. С. 1160-1169.

- Zvezdina S.V., Kozgova E.V., Berezin M.B., Berezin B.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. N 9. C. 1430-1434.
- Yatsimirskiy K.B.. Lampeka Ya.D. Physical chemistry of metal complexes with macrocyclic ligands. Kiyev: Naukova dumka. 1985. 217 p. (in Russian).
- Hambright P. Chemistry of water soluble porphyrins // In: The porphyrin handbook / Eds. Smith K., Guillard R. New York: Acad. Press. 2000. V. 3. P. 129.
- Berezin B.D., Shukhto O.V., Berezin D.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. N 8. C. 1187-1192.
- 9. Berezin B.D., Rumyantseva S.V., Berezin M.B. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. N 4. C. 291-295.
- Berezin B.D., Zvezdina S.V., Berezin M.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. N 7. C. 1410-1418.

Поступила в редакцию 24.02.2016 Принята к опублиеованию 30.05.2016

Received 24.02.2016 Accepted 30.05.2016 Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

Для цитирования:

Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. Спектрофотометрическое исследование кислотно-основных свойств пространственно искаженных порфиринов в ацетонитриле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 49-57.

For citation:

Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.G., Koifman O.I. Spectrophotometric study of acid-base properties of spatial-distorted derivatives of porphyrins in acetonitrile. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 49-57.

УДК 535.37+539.19+543.42.062

Ю.Б. Иванова, С.Г. Пуховская, Н.Ж. Мамардашвили, О.И. Койфман

Иванова Юлия Борисовна (🖾), Мамардашвили Нугзар Жораевич

Лаборатория «Координационная химия макроциклических соединений». Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: jjiv@yandex.ru (⊠), ngm@isc-ras.ru

Пуховская Светлана Геннадьевна,

Кафедра неорганической химии. Ивановский Государственный химико-технологический университет Россия,153460 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7. E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Койфман Оскар Иосифович

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский Государственный химикотехнологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153460 Лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: koifman@isuct.ru

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПРОСТРАНСТВЕННО ИСКАЖЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Методом спектрофотометрического титрования исследованы кислотные свойства ряда пространственно искаженных порфиринов с донорными и акцепторными заместителями в системах 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен – ацетонитрил и HClO₄ – ацетонитрил при 298 К. Установлено, что при титровании соединений органическим основанием происходит депротонирование атомов азота пиррольных колец с образованием моно- и дважды депротонированных форм. Определены константы ступенчатой кислотной диссоциации изученных соединений в системе 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7ен – ацетонитрил при 298 К.

Ключевые слова: порфирин, кислотно-основные свойства, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен, ацетонитрил

Yu.B. Ivanova, S.G. Pukhovskaya, N.G. Mamardashvili, O.I. Koifman

Yulia B. Ivanova (🖾), Nugzar Zh. Mamardashvili

Laboratory of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Institute of Solution Chemistry of RAS, Academicheskaya str. 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: jjiv@yandex.ru (🖾), ngm@isc-ras.ru

Svetlana G. Puhovskaya

Department of Inorganic Chemistry of Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 15300, Russia E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru;

Oscar I. Koifman

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia Laboratory of New Materials Based on Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry

of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: koifman@isuct.ru

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF ACID-BASE PROPERTIES OF SPATIAL-DISTORTED DERIVATIVES OF PORPHYRINS IN ACETONITRILE

Spectrophotometric titration method was used to study the acidic properties of: 5,10,15,20-tetrakis(thienyl-2-yl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (I), 5,10,15,20-tetrakis(4't-butylphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (II), 5,10,15,20-tetrakis(3,5-di-t-butylphe-5,10,15,20-tetraphenyl-2,3,7,8,12,13,17,18*nyl*)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (*III*), octaethylporphyrin (IV), 5,15-bis(4'-methoxyphenyl)-10,20-bis(4-nitro-phenyl)-2,8,12,18-tetramethyl-3,7,13,17-tetraarylporphyrin (V), 5,15-bis(4'-methoxyphenyl)-10,20-diphenyl-2,3,7,8,12,13, 17,18-octaethylporphyrin (VI), 5,15-bis(4'-methoxyphenyl)-2,8,12,18-tetramethyl-3,7,10,13,17,20hexaethylporphin (VII), 5,10,15,20-tetrakis(4'-methoxyphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (VIII) in the presence of a deprotonated agent, 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene, in acetonitrile. Under deprotonation two families of spectral curves in the absorption spectra, having its own system of isobestic points, are formed. Electron absorption spectrum of molecular form transforms gradually into the spectrum of the final form of dianion with titrant concentration increase. Determination of the coordinates of the inflection (and the corresponding concentration of DBU) on the titration curve allowed us to distinguish two areas in the electron absorption spectra of the reaction system, which are likely belong to the first and second steps of deprotonation, namely, to the formation of mono- and dianionic forms (HP⁻ and P²⁻) of the compound. Spectral characteristics of the ionized forms and combined ionization constant for the first and second steps $(lgK_{a1} and lgK_{a2})$ were revealed. At the first step in the order of decreasing acidic properties of the ligands the compounds form a series of: III < V < VIII < VI < VII < II < IV < I; at the second step in decreasing order of the acidic properties of the ligands the compounds form a series of:.III < V < VI < II < VIII < VV < I. The effect of structural and electronic properties of substituents on acid-base properties of porphyrins is analyzed. Thus, chemical modification of the macrocycle can lead to direct changes in acid-base properties of supramolecular macroheterocyclic ligands and can be a powerful tool to control the reactivity of compounds of the porphyrins class.

Key words: porphyrins, acid-base properties 1,8- diazabicyclo[5.4.0] undec-7- ene, acetonitrile

Порфирины и их координационные соединения являются ключевыми соединениями в биологических процессах, а также чрезвычайно перспективными в возможности использования их в разнообразных технологических процессах. Установлено, что большинство природных тетрапиррольных соединений имеют неплоское строение [1-6]. Искажение порфиринового цикла может играть значительную роль в фотосинтетических и окислительновосстановительных процессах в биологических системах, и, кроме того, конформационные искажения порфиринового хромофора могут служить инструментом тонкой подстройки их физико-химических свойств. Для синтетических порфиринов наиболее известным и основным методом искажения порфиринового цикла является введение на его периферию заместителей в соседние *мезо-* и β-положения, причем степень искажения значительно меняется в зависимости от их числа и размеров. Использование таких тетрапиррольных соединений в качестве модельных систем способствует изучению влияния фактора деформации порфиринового макроцикла на реакционную способность соединений и более точному описанию многочисленных химических процессов, происходящих с их участием [7-10]. Свойства тетрапиррольных соединений связаны с состоянием этих соединений в исследуемой среде. Реакционная способность тетрапиррольных соединений по отношению к ионам металла, анионам, катионам и нейтральным молекулам зависит от их кислотно-основных свойств в исследуемой среде: в реакцию взаимодействия с субстратом могут вступать как молекулярные формы соединений, так и их ионизированные формы. Тетрапиррольные макроциклические соединения и их молекулярные фрагменты с высоким химическим сродством находят свое применение в химии современных материалов. Использование порфириновых молекул, а также их протонированных и депротонированных форм в качестве фотохимических рецепторов с высокой степенью селективности вызывает несомненный интерес при создании молекулярных сенсоров на определенный вид субстрата. Несмотря на накопленный литературный материал, работы по кислотно-основным свойствам пространственно искаженных порфиринов представляются актуальными, что и явилось стимулом в выполнении настоящей работы.

Порфирины можно рассматривать как типичные амфотерные соединения, обладающие одновременно основными (N-основания) и очень слабыми кислотными (NH-кислоты) свойствами. В зависимости от кислотности среды можно по-

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

лучить как одно-, так и двухзарядные ионы, находящиеся в равновесии друг с другом и с нейтральной формой [11]. В первом приближении (без участия растворителя и стабилизации образующихся частиц противоионами) процессы кислотноосновного взаимодействия порфиринов могут быть представлены следующими равновесиями:

$$H_2 P \stackrel{\kappa_{a1}}{\rightleftharpoons} H P^- + H^+ \tag{1}$$

$$H_2 P^- \stackrel{\kappa_{a2}}{\leftarrow} P^{2-} + H^+ \qquad (2)$$

$$H_2P + H_+ \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} H_3P^+ \qquad (3)$$

$$H_3P^+ + H^+ \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} H_4P^{2+} \tag{4}$$

Существенно то, что порфирины химически устойчивы в основном состоянии, а также в катионной и анионной форме. Стабилизация ионных форм порфиринов в растворах обусловлена электронными, сольватационными и стерическими факторами [12]. В большинстве работ внимание сосредоточено на моно- и дипротонировании центральных атомов азота [13-24]. Вместе с тем не меньший интерес представляет способность NHгруппы порфиринового макроцикла к депротонированию с образованием моно- и дианионов под действием сильных оснований [25, 26].

В настоящей работе изложены результаты спектрофотометрического исследования кислотно-основных свойств ниже представленных лигандов в ацетонитриле (AN) и в AN в присутствии сильного органического основания 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундец-7-ен (ДБУ), константа ионизации сопряженной кислоты которого в ацетонитриле равна р $K_a = 13,2$ [27].

$$(H_2P) - \square EY - CH_3CN$$
 (5)
 $(H_2P) - HCl0_4 - CH_3CN$, (6)

где (H₂P): H₂OM(C₄H₃S)₄П, H₂(4-ТБут)OMП, H₂(3,5-ТБут)OMП, H₂OMT Φ Π, H₂[T(4-MeO Φ)]OЭП, H₂[bis(4-MeO Φ NO₂)Me₄Et₄], H₂[bis(4-MeO Φ)Et₈], H₂[(4-MeO Φ)₂TMГЭП].

В качестве объектов исследования использовали следующие структуры порфириновых лигандов:



5,10,15,20-тетракис(тиенил-2-ил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирин (H₂OM(C₄H₃S)₄П)







5,10,15,20-тетракис-(3'5'-дитретбутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирин (H₂(3,5-ТБут)ОМП)



5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18октаметилпорфирин (H₂OMTФП)



5,10,15,20-тетракис(4'-метоксифенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфин (H₂[T(4-MeOФ)ОЭП])



5,15-бис(4'-метоксифенил)-10,20-бис(4''-нитрофенил)-2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетраэтилпорфин (H₂[bis(4-MeOФNO₂)Me₄Et₄])



5,15-бис(4'-метоксифенил)-10,20-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфин (H₂[bis(4-MeOФ)Еt₈])



5,15-бис(4'-метоксифенил)-2,8,12,18-тетраметил-3,7,10,13,17,20-гексаэтилпорфина (H₂[(4-МеОФ)₂ТМГЭП])

Спектрофотометрические исследования кислотно-основных равновесий представленных лигандов проводились в системах (5), (6) при 298 К [28-32]. Растворители фирмы Sigma-Aldrich (spectroscopic grade) использовались без дополнительной очистки.

Спектрофотометрическим титрованием ацетонитрильных растворов соединений $H_2OM(C_4H_3S)_4\Pi$, $H_2(4-TБут)OM\Pi$, $H_2(3,5-TБут)OM\Pi$, $H_2OMT\Phi\Pi$, $H_2[T(4-MeO\Phi)OЭ\Pi$, $H_2[bis(4-MeO\PhiNO_2)Me_4Et_4]$, $H_2[bis(4-MeO\Phi)Et_8]$, $H_2[(4-MeO\Phi)_2TM\GammaЭ\Pi]$ раствором ДБУ определены ступенчатые константы кислотности lgK_{a1} и lgK_{a2} . При депротонировании $H_2OM(C_4H_3S)_4\Pi$, $H_2(4-TБут)OM\Pi$, $H_2(3,5-TБут)OM\Pi$, $H_2OMT\Phi\Pi$, $H_2[T(4-MeO\Phi)]OЭ\Pi$, $H_2[bis(4-MeO\PhiNO_2)Me_4Et_4]$, $H_2[bis(4-MeO\Phi)Et_8]$, $H_2[(4-MeO\Phi)_2TMГЭ\Pi]$ (система 5) в спектрах поглощения соединений наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовала своя изосбестическая точка и ступень на

кривых титрования (характерный пример показан на рисунке, спектральные характеристики нейтральных и ионизированных форм приведены в табл. 1). С возрастанием концентрации титранта (С_{дбу}) в ацетонитрильных растворах всех лигандов электронный спектр поглощения молекулярной формы (H₂P) сначала плавно трансформировался в ЭСП

Таблица 1

Параметры ЭСП свободных оснований в ацетонитриле и продуктов титрования в системе ацетонитрил-ДБУ (1)*

Table 1. Parameters of the electron absorption spectra of free bases and titration products for porphyrins- acetonic
trile system (1)*

Порфирин	Cope λ (lg ϵ)	$\lambda_1(lg\epsilon)$	Сдбу, моль/л	lgka1	$lgka_2$
Η2ΟΜΤΦΠ	449 (4,98)	636 (4,17)	0		
ΗΟΜΤΦΠ ⁻	441 (lgɛ 4,97)	638 (lgɛ 4,18)	0-3,68.10-6	-4,80	-3,95
ОМТФП ²⁻	439 (lge 4,93)	642 (lgɛ 4,23)	$3,68 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$		
$H_2OM(C_4H_3S)_4\Pi$	454 (lgε 5,27)	717 _{sh} (lgɛ 4,25)	4,25) 0		
$HOM(C_4H_3S)_4\Pi^-$	453 (lgɛ 5,33)	551 _{sh} (lgε 4,40), 609 _{sh} (lgε 4,33)	$0 - 1, 17 \cdot 10^{-4}$	-4,30	-3,05
$OM(C_4H_3S)_4\Pi^{2-}$	452 (lgɛ 5,33)	552 (4,62), 605 (4,61)	$1,17 \cdot 10^{-4} - 1, 1 \cdot 10^{-3}$		
Н2(4-ТБут)ОМП	468 (5,96)	691 (5,16)	0		
Н(4-ТБут)ОМП⁻	465 (5,59)	693 (5,79)	$0 - 1,4 \cdot 10^{-5}$	-5,30	-4,82
(4-ТБут)ОМП ²⁻	444 (5,61)	544 (4,73)	3.10-5		
Н ₂ (3,5-ТБут)ОМП	467 (5,87)	691 (5,04)	0		
Н(3,5-ТБут)ОМП⁻	465 (5,66)	689 (4,84)	$0 - 1,15 \cdot 10^{-6}$	-6,27	-5,90
(3,5-ТБут)ОМП ²⁻	442 (5,65)	541 (4,.52)	1,15.10-6 - 2,50.10-6		
Н ₂ [Т(4-МеОФ)ОЭП]	472 (4,44) 417 _{sh} (3,99)	708 (3,98)	0		
Н[Т(4-МеОФ)ОЭП) ⁻	460 (4,32)	720 (3,49)	0-7,06.10-6	571	1 77
[Т(4-МеОФ)ОЭП] ²⁻	447 (4,39) 544 _{sh} (3,47) 594 _{sh} (3,41)	702 (3,21)	7,06.10-6 - 1,45.10-4	-3,74	-4,77
H ₂ [bis(4-MeOΦNO ₂)Me ₄ Et ₄	385 _{sh} (4,84.), 485 (5,54)	708 (4,82)	0	5 44	4.05
H[bis(4-MeOΦNO ₂)Me ₄ Et ₄ -	474 (5,39)	688 (4,62)	6,60.10-6-5,01.10-5	-5,44	-4,95
[bis(4-MeOΦNO ₂)Me ₄ Et ₄ ²⁻	470 (5,19)	616 (4,48)	$0-5,01\cdot 10^{-5}$		
$H_2[bis(4-MeO\Phi)Et_8$	471 (4,87)	642 (4,09), 728 (3,98)	0		
H[bis(4-MeOΦ)Et ₈ -	466 (4,91)	615 (3,95)	$0 - 7,29 \cdot 10^{-6}$	-5,43	-4,88
[bis(4-MeOΦ)Et ₈ ²⁻	463 (5,01)	613 (4,26) 710 (3,93)	7,29.10-6 - 2,90.10-5		
$H_2[(4-MeO\Phi)_2TM\Gamma \exists \Pi]$	471 (5,01)	704 (4,21)	0		
$H[(4-MeOΦ)_2TMΓЭΠ]^-$	468 (4,93)	700 (4,11)	$0 - 1,03 \cdot 10^{-5}$	5 32	4.57
[(4-МеОФ) ₂ ТМГЭП] ²⁻	441 (4,87)	689 (3,99)	1,03 - 10 - 5 - 9,95 - 10 - 5	-5,52	-4,37

Примечание: * ε ((Моль/л)⁻¹·см⁻¹) – молярный коэффициент поглощения (коэффициента экстинкции), погрешность в определении по результатам трех параллелей опытов составила 1-3%. Погрешность измерения констант во всех опытах не превышала 3-5%, расчетные уравнения (7, 8)

Note: * ε ((mol/1)⁻¹cm⁻¹) – molar adsorption coefficient (extinction coefficient). The determination error was 1-3% on the results of 3 parallel experiments. The error of constants measurements is not exceed 3-5% for all experiments, equations for calculations are (7,8)

моно-депротонированной формы (HP-), а затем в конечный спектр дважды депротонированной формы (Р²⁻). Наличие изосбестических точек и характер изменения ЭСП свидетельствовали о том, что по мере депротонирования порфиринов происходило изменение концентраций двух поглощающих центров, т. е. соотношение между мономерами и димерами при депротонировании порфирина не нарушалось. С использованием данных по поглощению (ЭСП) и общей концентрации частиц порфирина (мономерных и димерных) были определены коэффициенты экстинкции для всех форм каждого из порфиринов, участвующих в равновесиях (1), (2) системы (5). Определение числа протонов, участвующих в кислотном равновесии, позволило установить характер депротонирования порфирина и вычислить (уравнения 7, 8) ступенчатые константы депротонирования (полученные данные суммированы в табл. 1).

$$\lg \mathcal{K}_{al} = \lg (\mathrm{HP}^{-}/\mathrm{H}_{2}\mathrm{P}) + \lg C_{\mathrm{Д}\mathrm{b}\mathrm{Y}}$$
(7)

$$\lg K_{a2} = \lg (P^{2-}/HP^{-}) + \lg C_{IJBY}$$
 (8)



Рис. а – Изменение электронных спектров поглощения $H_2[T(4-MeO\Phi)OЭ\Pi]$ в системе (1), 298К; б – кривая спектрофотометрического титрования (λ 472 нм) $H_2[T(4-MeO\Phi)OЭ\Pi]$ в системе (1), ($C_{пор\phi} = 7,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в системе (1), ($C_{ДБУ} = 0.1,45 \ 10^{-4}$ моль/л), 298 К Fig. a – Change in the electron spectra of absorption

H₂[T(4-MeO Φ)O \Im II] in the system (1) at 298K; δ – curve of spectrophotometric titration (λ =472 nm) of H₂[T(4-MeO Φ)O \Im II] in the system (1), (C_{por}=7.5 · 10⁻⁵ mole/l) in system (1),(C_{DBU} = $= 0.1.45 \ 10^{-4} \text{ mole/l}), 298 \text{ K}$

Исследованные лиганды имеют схожую структуру и отличаются различным набором заместителей в мезо- и β-положениях макроцикла. Важным показателем характера спектрофотометрического титрования является разность между константами депротонирования, которая отражает не только изменение симметрии и геометрических параметров молекулы, но и перераспределение заряда (активных реагирующих центров молекулы). Анализируя данные табл. 1, можно сделать вывод о неоднозначном влиянии заместителей на кислотные свойства изученных лигандов. Наибольшую константу кислотности имеет H₂OM(C₄H₃S)₄П как по первой, так и по второй ступеням депротонирования (процессы 1 и 2). Если за реперную точку взять значения ступенчатых констант кислотности для H₂OMTФП, то, сравнивая константы депротонирования для $H_2OM(C_4H_3S)_4\Pi$ и $H_2OMT\Phi\Pi$, можно сделать вывод, что H₂OM(C₄H₃S)₄П обладает более сильными кислотными свойствами: депротонирование макроцикла по первой ступени происходит ~ в 3 раза легче, а по второй ступени почти в 8 раз, что согласуется с литературными ланными. Увеличение кислотных свойств H₂OM(C₄H₃S)₄П является следствием оттока электронной плотности от внутрициклических атомов азота в молекуле по σ-связям, что снижает электронную плотность на центральных атомах азота. Это определяется направленностью дипольного момента тиенильной группы в сторону гетероатома и большим потенциалом ионизации тиофеновых заместителей (8,9-9,2 Эв), превышающим потенциал ионизации фенильных фрагментов (6,39 Эв), что компенсирует в итоге влияние донорных метильных групп [33, 34]. Влияние тиенильных фрагментов проявляется и в основных свойствах при титровании ацетонитрильных растворов соединения H₂OM(C₄H₃S)₄П хлорной кислотой (система 6). Это, по-видимому, определяется возможностью сопряжения вакантных d-орбиталей атомов серы с π-электронной системой макроцикла. Результаты работы [35] показали, что наличие тиенильных групп в мезо-положениях макромолекулы также приводит к росту интенсивности Qполосы в ЭСП при уменьшении рН в системе (6) ~0,55 lgɛ (для сравнения H₂(4-ТБут)ОМП эта величина составляет менее ~0,04 lgc при практически одинаковом гипсохромном сдвиге в электронном спектре поглощения ~4 нм) (табл. 2).

Введение третбутильных и дитретбутильных заместителей в молекулу тетрафенилпорфина, приводящее к структурам H₂(4-ТБут)ОМП и H₂(3,5-ТБут)ОМП уменьшает кислотные свойства молекул, нивелируя значения констант с ростом числа заместителей (разница между константами $lgKa_1$ и $lgKa_2$ на первой и второй ступенях депротонирования составила 0,85 у $H_2OMT\Phi\Pi$ и 0,48, 0,37 у $H_2(4$ -ТБут)OMП и $H_2(3,5$ -ТБут)OMП соответственно) [36, 37]. Результаты наших исследований [13-15, 35-39] позволили построить следующие ряды кислотности по первой и второй ступеням депротонирования.

Таблица 2 Параметры ЭСП свободных оснований в ацетонитриле и продуктов их титрования в системе (2) *Table 2.* Parameters of the electron absorption spectra of free bases in acetonitrile and their titration products for system (2)

101 5350000 (=)						
Порфирин	$Cope \lambda(lge)$	$\lambda_1(lg\epsilon)$	С _{НСЮ4} , моль/л			
$H_2OM(C_4H_3S)_4\Pi$	454 (5,27)	717 (4,25)	0			
$H_3OM(C_4H_3S)_4\Pi^+$	473 (5,30)	714 (4,47)	1,9·10 ⁻⁵ - 3,9·10 ⁻⁵			
$H_4OM(C_4H_3S)_4\Pi^{2+}$	477 (5,53)	713 (4,80)	3,9.10-5			
Н2(4-ТБут)ОМП	468 (5,96)	691 (5,16)	0			
(4-ТБут)ОМП ²⁺	470 (6,01)	688 (5,20)	2,8.10-5			

По первой ступени в порядке убывания кислотных свойств лиганды образуют ряд:

 $H_2(3,5-TEyT)OM\Pi < H_2[T(4-MeO\Phi)O\Theta\Pi] <$

 $< H_2[bis(4-MeO\Phi NO_2)Me_4Et_4] < \\ < H_2[bis(4-MeO\Phi)Et_8] < H_2[(4-MeO\Phi)_2TM\Gamma\Im\Pi] < \\ < H_2(4-TEyT)OM\Pi) < H_2OMT\Phi\Pi < H_2OM(C_4H_3S)_4\Pi;$

по второй ступени в порядке убывания кислотных свойств лиганды образуют ряд:

 $\begin{array}{l} H_{2}(3,5\text{-}T\mathrm{Byt})OM\Pi < H_{2}[bis(4\text{-}MeO\Phi NO_{2})Me_{4}Et_{4}] < \\ < H_{2}[bis(4\text{-}MeO\Phi)Et_{8}] < H_{2}(4\text{-}T\mathrm{Byt})OM\Pi) < \\ \end{array}$

 $< H_2[T(4-MeO\Phi)O\exists\Pi] < H_2[(4-MeO\Phi)_2TM\Gamma\exists\Pi] < \\ < H_2OMT\Phi\Pi < H_2OM(C_4H_3S)_4\Pi.$

В ходе исследования определено, что процессы депротонирования всех представленных лигандов в системе (1) (298 К) осуществлялись в интервале концентраций 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена ~ 10⁻⁶ – 10⁻³ моль/л. На основании полученных данных разработаны методы стабилизации и измерения концентрации получаемых субстратов, основанные на подборе условий проведения процессов депротонирования в конкретной системе и особенностях электроннооптических характеристик изучаемых объектов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианина.М.: Наука. 1978.280 с.
- Голубчиков О.А. Успехи химии порфиринов. СПб.: Издво НИИ химии СПбГУ. 1997. 384 с.
- 3. **Hambright P.** Chemistry of water soluble porphyrins. Porphyrin handbook. New York.: Acad. Press. 2000. 129 p.

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

Влияние природы заместителей на кислотно-основные свойства порфиринов исследованы в работах [40-51]. Изучение реакций диссоциации депротонированных и протонированных форм природных порфиринов в ДМСО и ДМФА [41-49] показало не изоэнтропийность этих процессов для соединений различных структурных групп в различных растворителях, что обоснованно затрудняло оценку причины изменения прочности N-H связей под влиянием заместителя только по величинам констант основности (Кь). Исследования авторов [40] так называемого «буферного эффекта» мезо-фенильных заместителей порфиринового макроцикла показали, что этот эффект играет положительную роль в процессе делокализации избыточного, как положительного, так и отрицательного заряда, и приводит, в частности, к возрастанию как кислотных, так и основных свойств производных тетрафенилпорфина по сравнению с незамещенным порфином. Результаты наших исследований показали, что константы диссоциации депротонированных форм замещенных порфиринов находятся в хорошем согласии с классическими представлениями о природе заместителей, даже тех, которые введены не непосредственно в макроцикл, а через фенильный «буфер», что хорошо согласуется с литературными данными в этой области исследования. Таким образом, химическая модификация макроцикла может приводить к направленному изменению кислотноосновных свойств макрогетероциклических лигандов и изменение состава среды, наряду со структурными и электронными эффектами заместителей может служить мощным средством для управления реакционной способностью соединений класса порфиринов.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект №14-23-00204).

Спектрофотометрические исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

REFERENCES

- 1. **Berezin B.D.** Koordination compounds of porphirines and phtalozianine. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
- 2. **Golubchikov O.A.** Uspekhi khimii porfirinov. SPb.: Izd-vo NII himii SPbGU. 1997. 384 p. (in Russian).
- 3. **Hambright P.** Chemistry of water soluble porphyrins. Porphyrin handbook. New York.: Acad. Press. 2000.129 p.

- Преображенский Н.А., Евстигнеева Р.П. Химия биологически активных природных соединений. М.: Химия. 1976. 184 с.
- 5. Блюменфельд Л.А. Гемоглобин и обратимое присоединение кислорода. М.: Сов. Наука.1957.139 с.
- 6. Улахович Н.А. // Соровский образовательный журнал. 1998. №8. С. 21-30.
- 7. Голубчиков О. А., Пуховская С. Г., Кувшинова Е.М.// Успехихимии. 2005.Т. 74. № 3. С. 268-284.
- Kuvshinova E.M., Kuz'min D.L., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Russ. J. of Gen. Chem..2003. V. 73. P. 652-654.
- 9. Березин Д.Б., Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2205-2211.
- Пуховская С. Г., Ефимович В.А., Голубчиков О.А. // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 4. С. 467–472.
- 11. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. Wiley: New York. Toronto. 1981. 280 p.
- 12. Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009.V. 2. N 2. P. 130-138.
- Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Semeykin A.S., Surby S.A. // Russ. J. Gener. Chem. 2013. V. 83. P. 1406-1411.
- Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gener. Chem. 2014. V. 84. P. 848.
- Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Kruk M.M. // Russ. J. Gener. Chem. 2013. V.83. P.558-563.
- Shelnutt J.A., Song X.-Z., Ma J.-G., Jia S.-L., Jentzen W., Medforth C.J. // Chem. Soc. Rev. 1998. V. 27. P. 31-41.
- Gael V.I., Kuzmitsky V.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectroscopy. 1999. V. 66. P. 559-562.
- Gael V.I., Kuzmitsky V.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectroscopy. 2000. V. 67. P. 696-702.
- Milgrom L.R. The Colours of Life: Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds. Oxford: University Press. 1997. 249 p.
- Chen D.-M., Liu X., He T.-J., Liu F.-C. // Chem. Phys. 2003. N 289. P. 397-407.
- Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Romeo A., Scolaro L.M. // J. Phys. Chem. A 2003. V. 107. P. 11468-11482.
- Rosa A., Riccardi G., Baerends E.J. // J. Phys. Chem. A 2006. V. 110. P. 5180-5190.
- 23. Starikova A.A., Valiotti A.B., Pendin A.A. // Russ. J. of Gen. Chem. 2014. V. 84. N 1. P. 98-102.
- 24. Starikova A.A., Pendin A.A., Valiotti A.B. // Russ. J. of Gen. Chem. 2014. V. 84. N 3. P. 545-549.
- 25. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B. D. // Coord. Chem. Reviews. 1996. V. 147. P. 41 86.
- Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Ryabova M.N., Berezin B.D. // J. Appl. Spectroscopy. 1990. V. 52. N 1. P. 94 – 100.
- 27. Berezin B.D., Khelevina O.G., Stuzhin P.A. // Rus. J. Phys. Chem. A. 1985.V. 59. N 9. P. 1295-1299.
- Kaljurand A., Kutt L., Soovali T., Rodima V., Maemets I., Leito I., Koppel A. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 1019-1028.
- 29. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Химия. 1974.407 с.
- Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. New York, London, Sydney, Toronto. 1972. 541p.
- Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Гупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: И. Л. 1958. 518с.
- 32. **Травень В.Ф.** Органическая химия. М.: Академкнига. 2004. 582 с.

- 4. **Preobrazhenskiy N.A., Evstigneeva R.P.** Chemistry of bio active natural compounds. M.: Khimiya. 1976.184 p. (in Russian).
- 5. **Blyumenfeld L.A.** Haemoglobin and reversible oxygen attachment. M.: Sov. Nauka. 1957. 139 p. (in Russian).
- 6. **Ulakhovich N.A.** // Sorovskiy obrazovatelnyiy zhurnal. 1998. N 8. P. 21-30 (in Russian).
- 7. Golubchikov O. A., Pukhovskaya S. G., Kuvshinova E.M. // Uspehi Khimii.2005. V. 74. N 3. P. 268-284 (in Russian).
- Kuvshinova E.M., Kuz'min D.L., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. P. 652-654.
- 9. Berezin D.B., Ivanova Yu.B., Sheynin V.B. // Zhurn. fiz. khimii. 2007. V. 81. N 12. P. 2205-2211 (in Russian).
- Pukhovskaya S.G., Efimovich V.A., Golubchikov O.A. // Zhurn. Neorg. Khim. 2013. V. 58. N 4. P. 467–472 (in Russian).
- 11. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. Wiley.: New York. Toronto. 1981. 280 p.
- 12. Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009.V. 2. N 2. P. 130-138.
- Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Surby S.A. // Russ. J. Gener. Chem. 2013. V. 83. P. 1406-1411.
- Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gener. Chem. 2014. V. 84. P. 848.
- Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Kruk M.M. // Russ. J. Gener. Chem. 2013. V.83. P.558-563.
- Shelnutt J.A., Song X.-Z., Ma J.-G., Jia S.-L., Jentzen W., Medforth C.J. // Chem. Soc. Rev. 1998. V. 27. P. 31-41.
- Gael V.I., Kuzmitsky V.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectroscopy. 1999. V. 66. P. 559-562.
- Gael V.I., Kuzmitsky V.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectroscopy. 2000. V. 67. P. 696-702.
- Milgrom L.R. The Colours of Life: Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds. Oxford.: University Press. 1997. 249 p.
- Chen D.-M., Liu X., He T.-J., Liu F.-C. // Chem. Phys. 2003. N 289. P. 397-407.
- Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Romeo A., Scolaro L.M. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 11468-11482.
- 22. Rosa A., Riccardi G., Baerends E.J. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 5180-5190.
- 23. Starikova A.A., Valiotti A.B., Pendin A.A. // Russ. J. of Gen. Chem. 2014. V. 84. N 1. P. 98-102.
- Starikova A.A., Pendin A.A., Valiotti A.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 3. P. 545-549.
- Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B. D. // Coord. Chem. Reviews. 1996. V. 147. P. 41 – 86.
- Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Ryabova M.N., Berezin B.D. // J. Appl. Spectroscopy. 1990. V. 52. N 1. P. 94 – 100.
- 27. Berezin B.D., Khelevina O.G., Stuzhin P.A. // Rus. J. Phys. Chem. A. 1985.V. 59. N 9. P. 1295-1299.
- Kaljurand A., Kutt L., Soovali T., Rodima V., Maemets I., Leito I., Koppel A. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 1019-1028.
- 29. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Pure Chemical Reagents. M.: Khimiya. 1974. 407 p. (in Russian).
- 30. Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. New York, London, Sydney, Toronto. 1972. 541 p.
- Vaysberg A., Proskauer E., Riddik Dzh., Gups E. Organic solvents. Physical properties and purification methods. M.: I. L. 1958. 518 p. (in Russian).
- 32. **Traven V.F.** Organic chemistry. M.: Akademkniga. 2004. 582 p. (in Russian).

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

- 33. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации сродство к электрону. М.: АН СССР. 1962. 215 с.
- 34. Майоров, В.Д., Сысоева, С.Г., Темкин, О.Н., Кислина, И.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 9. С. 1577-1581.
- Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh., Razgonyaev O.V., Semeikin A.S. // Russ. J. of Gen. Chem. 2015.V. 85. N. 4. P. 876-881.
- Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Vashurin A.S., Ivanova Yu.B. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. N 10. P. 1670-1676.
- 37. Дао Тхе Нам, Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Сырбу С.А. // Жидкие кристаллы и их применение. 2015. Т. 15. № 1. С 34-40.
- Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh., Glazunov A.V., Semeykin A.S. // Russ.J.Gen.Chem. 2014. V. 84. N 7. P.1404-1410.
- 39. Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 9. С.15-21.
- 40. Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009.V. 2. N 2. P.130-138.
- 41. Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Журн. физ. хим. 1995. Т. 69. С. 1588-1591.
- 42. Андрианов В.Г., Малкова О.В., Лойко В.Е., Березин Б.Д. // Журн. физ. хим. 1994. Т. 68. С. 366-367.
- 43. Малкова О.В., Базлова И.Ю., Андрианов В.Г, Семейкин Ф.С., Березин Б.Д. // Журн. физ. хим. 1997. Т. 71. С. 1432-1435.
- 44. Березин Б.Д., Семейкин А.С., Андрианов В.Г., Березин М.В. // Журн. орг. химии. 2000. Т. 70. С. 1541-1546.
- 45. Андрианов В.Г., Милюкова Н.П., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 1. С. 112-115.
- Малкова О.В., Березин Б.Д., Андрианов В.Г.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 1. С. 37-39.
- Малкова О.В, Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 11. С. 36-39.
- 48. Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д., Жилина Г.И. // Журн. орг. хим. 1988. Т. 24. С. 1546-1550.
- 49. Шушин С.А., Андрианов В.Г., Березин Б.Д.// Журн. физ. хим. 1990. Т. 64. С. 1243-1247.
- 50. Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувшинова Е.М. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 3. С. 263.
- Kruk Mikalai M, Starukhin Alexander S., Maes Wouter // Macroheterocycles. 2011.V. 4. N 2. P. 69-75.

- Vedeneev V.I., Gurvich L.V., Kondratiev V.N., Medvedev V.A., Frankevich E.L. Energy of chemical bonds break. Ionization potential and affinity to electron. M.: AN SSSR. 1962. 215 p. (in Russian).
- Maiyorov V.D., Sysoeva S.G., Temkin O.N., Kislina I.S. // Izv. RAN. Ser. Khim.1993. N 9. P. 1577-1581 (in Russian).
- Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh., Razgonyaev O.V., Semeikin A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. N. 4. P. 876-881.
- Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Vashurin A.S., Ivanova Yu.B. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. N 10. P. 1670-1676.
- Dao The Nam, Ivanova Yu.B., Puhovskaya S.G., Syirbu S.A. // Zhidkie kristallyi i ikh primenenie. 2015. V. 15. N 1. P. 34-40 (in Russian).
- Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh., Glazunov A.V., Semeykin A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 7. P. 1404-1410.
- Ivanova Yu.B., Semeykin A.S., Mamardashvili N.Zh., Koyfman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 9. P. 15-21 (in Russian).
- 40. Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009.V. 2. N 2. P. 130-138.
- 41. Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D. // Zhurn. Fizich. Khim. 1995. V. 69. P.1588-1591 (in Russian).
- 42. Andrianov V.G., Malkova O.V., Loyko V.E., Berezin B.D. // Zhurn. Fizich. Khim. 1994. V. 68. P. 366-367 (in Russian).
- Malkova O.V., Bazlova I.Yu., Andrianov V.G., Semeikin A.S., Berezin B.D. // Zhurn. Fizich. Khim. 1997. V. 71. P. 1432-1435 (in Russian).
- Berezin D.B., Semeikin A.S., Andrianov V.G., Berezin M.B. // Zhurn. Org. Khim. 2000. V. 70. P. 1541-1546 (in Russian).
- Andrianov V.G., Milyukova N.P. Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 1. P. 112-115 (in Russian).
- Malkova O.V., Berezin B.D. Andrianov V.G. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 1. P. 37-39 (in Russian).
- Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1988. V. 31. N 11. P. 36-39 (in Russian).
- Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D., Zhilina G.I. // Zhurn. Org. Khim. 1988. V. 24. P. 1546-1550 (in Russian).
- 49. Shushin S.A., Andrianov V.G., Berezin B.D. // Zhurn. Fizich. Khim.1990. V. 64. P. 1243-1247 (in Russian).
- Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M. // Uspehi Khimii. 2005. V. 74. N 3. P. 263 (in Russian).
- 51. Kruk Mikalai M, Starukhin Alexander S., Maes Wouter // Macroheterocycles. 2011.V. 4. N 2. P. 69-75.

Поступила в редакцию 25.02.2016 Принята к опублиеованию 29.04.2016

Received 25.02.2016 Accepted 29.04.2016

Для цитирования:

Парфенюк Е.В., Долинина Е.С., Власенкова М.И. Влияние pH среды на кинетику адсорбции антикоагулянта варфарин на мезопористых диоксидах кремния. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 58-63. **For citation:**

Parfenyuk E.V., Dolinina E.S., Vlasenkova M.I. Effect of pH on adsorption kinetics of anticoagulant warfarin on mesoporous silica materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 58-63.

УДК 544.723: 544.4:544.4.032.7

Е.В. Парфенюк, Е.С. Долинина, М.И. Власенкова

Елена Владимировна Парфенюк (⊠), Екатерина Сергеевна Долинина, Мария Игоревна Власенкова, Лаборатория «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: evp@isc-ras.ru (⊠), terrakott37@mail.ru, vlasenkova.mariya2012@mail.ru

ВЛИЯНИЕ рН СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ АНТИКОАГУЛЯНТА ВАРФАРИН НА МЕЗОПОРИСТЫХ ДИОКСИДАХ КРЕМНИЯ

С целью разработки условий получения лекарственных композитов варфариндиоксид кремния методом адсорбции из раствора изучено влияние pH адсорбционной среды на кинетику адсорбционных взаимодействий варфарина с мезопористыми диоксидами кремния с различной химией поверхности. Наблюдаемые эффекты объяснены с точки зрения pH-зависимого равновесия между структурными формами варфарина в растворе и заряда поверхности адсорбентов. Определена стадия, лимитирующая скорость процесса адсорбции.

Ключевые слова: адсорбция, кинетика, рН среды, мезопористый диоксид кремния, варфарин

E.V. Parfenyuk, E.S. Dolinina, M.I. Vlasenkova

Elena V. Parfenyuk, Ekaterina S. Dolinina, Mariya I. Vlasenkova

Laboratory of Chemistry of Hybrid Nanomaterials and Supramolecular Systems, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, Russia, 153045 E-mail: evp@isc-ras.ru (🖾), terrakott37@mail.ru, vlasenkova.mariya2012@mail.ru

EFFECT OF pH ON ADSORPTION KINETICS OF ANTICOAGULANT WARFARIN ON MESOPOROUS SILICA MATERIALS

Synthesis and study of drug composites based on porous silica is promising area for development of new drug formulations with improved pharmacological and consumer properties. Adsorption is one of easiest and fruitful preparation method of drug composites with porous materials. To develop conditions of preparation of novel silica composites with anticoagulant warfa-

rin by adsorption, the influence of medium pH on kinetics of warfarin adsorption on mesoporous silica materials with different surface chemistry was studied. For this purpose unmodified mesoporous silica was synthesized by sol-gel method. The phenyl and mercaptopropyl modified silica materials were prepared by grafting. The results of kinetic study showed that the warfarin adsorption predominantly follows the pseudo-second-order kinetics. The rate constants of the pseudo-second-order (k_2) were found to be dependent on pH and presence of the organic surface groups. The effects were explained by pH-dependent structural diversity of the drug and surface charge of the silica adsorbents as well as their surface heterogeneity. It was established that film diffusion is the rate-controlling step of the adsorption.

Key words: adsorption, kinetics, medium pH, mesoporous silica, warfarin

Растворы играют огромную роль в жизни и деятельности людей. Они являются основой функционирования нашего организма (кровь, лимфа, желудочный сок и пр.). Без жидкофазных материалов немыслим наш быт, не могут существовать различные отрасли промышленности, сельское хозяйство.

С другой стороны, растворы и индивидуальные жидкости (растворители) часто выступают в качестве сред для проведения процессов. Практическое осуществление многих процессов в жидких средах более эффективно, чем их проведение в твердом или газообразном состоянии. Путем изменения свойств жидкой среды можно изменять реакционную способность соединений в раствоселективно управлять ходом процесса, pax, направляя его в сторону получения желаемых продуктов, воздействовать на его скорость. Огромная роль в разработке научных основ создания жидкофазных материалов и принципов управления процессами в жидких средах принадлежит члену-корреспонденту Академии наук Г.А. Крестову и его ученикам. В настоящее время, когда разработки инновационных технологий получения твердофазных материалов, в том числе и наноматериалов, находятся в фокусе внимания ученых всего мира, ценность этих научных основ многократно возросла, и они получили дальнейшее развитие. Знания о свойствах жидкой среды, закономерностях их влияния на процессы формирования твердофазных материалов различной природы необходимы для получения материалов с заданными свойствами.

Адсорбция является одним из наиболее распространенных и простых методов получения новых композитов, в том числе лекарственных. Как показывают литературные данные, адсорбция многих лекарственных веществ на пористом диоксиде кремния может коренным образом изменить их свойства и поведение в биологической среде, например, повысить растворимость плохо растворимых лекарственных соединений [1], увеличить их фотостабильность [2], изменить кинетику их поступления в биологическую среду [3]. Такие изменения являются следствием адсорбционных взаимодействий лекарственного вещества с внешней и внутренней поверхностью адсорбентов. При этом в подавляющем большинстве случаев количество адсорбированного вещества, энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент, а также кинетика процесса адсорбции зависят от свойств среды, из которой осуществляется адсорбция.

Цель данной работы состоит в выяснении влияния кислотности среды на кинетику адсорбции лекарственного вещества варфарин на мезопористых диоксидах кремния с различной химической природой поверхности: немодифицированном диоксиде кремния (НМДК), фенилмодифицированном (ФМДК) и меркаптопропилмодифицированном (МПМДК) диоксидах кремния. Такая информация необходима для разработки технологии получения новых лекарственных форм варфарина с улучшенными фармакологическими характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мезопористых диоксидов кремния

Методики синтеза мезопористых диоксидов кремния детально описаны в [4]. Немодифицированный диоксид кремния (НМДК) был синтезирован золь-гель методом с использованием Dфруктозы в качестве агента, формирующего поры. Модифицированные образцы (ФМДК и МПМДК) были получены «прививкой» соответствующих органических групп к поверхности НМДК.

Определение заряда поверхности частиц диоксида кремния (ζ-потенциалов)

Электрокинетические потенциалы (ζ-потенциалы) частиц синтезированных материалов диоксида кремния в буферных растворах с pH 3,2, содержащих 10 об.% этанола, были определены на анализаторе Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd.) как среднее из пяти измерений.

Методика кинетического эксперимента

Раствор варфарина с начальной концентрацией $C_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ моль л⁻¹ и данным значением рН разливался в стеклянные бюксы (по 20 мл). В каждый бюкс добавлялась навеска диоксида кремния (т = 0,1 г). Бюксы помещались в термостат. Суспензии перемешивались с помощью магнитных мешалок. Через определенный промежуток времени из бюксов отбиралась проба (5 мл), центрифугировалась 10 мин при 10000 об/мин. Концентрация варфарина в надосадочном растворе определялась спектрофотометрически, используя калибровочные графики, полученные для каждого значения рН. Спектры записывались на спектрометре Agilent 8453 (Agilent Technologies, USA). Количество адсорбированного варфарина в момент времени t рассчитывался по формуле:

$$q_t = \frac{\left(C_0 - C_t\right) \cdot V}{m},\tag{1}$$

где C_t – концентрация варфарина, оставшаяся в растворе после адсорбции, V – объем раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно проведенным ранее исследованиям [4] синтезированные диоксиды кремния являются мезопористыми, обладают высокой удельной поверхностью и объемом пор (табл. 1).

Таблица 1 Параметры пористойструктуры адсорбентов [4] *Table 1.* Parameters of porous structure of mesoporous silica materials [4]

Образец	Удельная поверх-	Объем пор,	Диаметр пор,
	ность, м ² ·г ⁻¹	см ³ · г ⁻¹	HM
НМДК	628	0,42	3,6
ФМДК	407	0,23	3,0
МПМДК	404	0,23	3,2

Исследования кинетики адсорбции варфарина на мезопористых диоксидах кремния проведены при температуре 298 К из растворов, имеющих рН 1,6 и 3,2. Как было установлено нами ранее [4], в среде с рН 7,4 адсорбция варфарина не наблюдалась из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных молекул антикоагулянта и поверхностей синтезированных адсорбентов.

Для оценки общей скорости процесса адсорбции экспериментально полученные кинетические изотермы адсорбции были описаны с помощью наиболее распространенных кинетических моделей: псеводопервого (ППП) (2) и псевдовторого (ПВП) (3) порядка [5]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \left(q_{pas} - q_t \right), \tag{2}$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{pag} - q_t)^2, \qquad (3)$$

где q_t и $q_{\text{рав}}$ – количество адсорбированного вещества в момент времени t и при равновесии, k_1 и k_2 – константы скорости ППП и ПВП порядка соответственно. Результаты описания представлены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры адсорбции варфарина на
мезопористых диоксидах кремния при рН 1,6 и 3,2
Table 2. Kinetic parameters of warfarin adsorption onto
mesoporous silica materials at pH 1.6 and 3.2

	pH 1 6	pH 3 2
	$r = 2.27 \cdot 10^{-2}$	$r = 2.00.10^{-2}$
	$K_1 = 2.57 \cdot 10^{-2}$	$K_1 = 2,09 \cdot 10^{-1}$
	$q_{pab} = 1,051 \cdot 10^{-2}$	$q_{\text{pab}} = 0,841 \cdot 10^{-2}$
нмли	$R^2 = 0,9389$	$R^2 = 0,9066$
тичді	$\kappa_2 = 5,22$	$\kappa_2 = 3,60$
	$q_{\text{pab}} = 0.988 \cdot 10^{-2}$	$q_{\text{pab}} = 0,630 \cdot 10^{-2}$
	$R^2 = 0,9958$	$R^2 = 0,9889$
	$\kappa_1 = 2,23 \cdot 10^{-2}$	$\kappa_1 = 2,18 \cdot 10^{-2}$
	$q_{pab} = 1,647 \cdot 10^{-2}$	$q_{\text{pab}} = 2,075 \cdot 10^{-2}$
σмπи	$R^2 = 0,8894$	$R^2 = 0,8475$
ФМДК	$\kappa_2 = 2,08$	$\kappa_2 = 2,73$
	$q_{\text{pab}} = 1,080 \cdot 10^{-2}$	$q_{\text{pab}} = 1,202 \cdot 10^{-2}$
	$R^2 = 0,9879$	$R^2 = 0,9843$
	$\kappa_1 = 1,77 \cdot 10^{-2}$	$\kappa_1 = 2, 17 \cdot 10^{-2}$
	$q_{pab} = 1,249 \cdot 10^{-2}$	$q_{\text{pab}} = 1,354 \cdot 10^{-2}$
мпмдк	$R^2 = 0,9519$	$R^2 = 0,8908$
	$\kappa_2 = 2,38$	$\kappa_2 = 3,08$
	$q_{\text{pab}} = 1,132 \cdot 10^{-2}$	$q_{\text{pab}} = 0.988 \cdot 10^{-2}$
	$R^2 = 0,9805$	$R^2 = 0,9894$

Примчание: Единицы измерения: κ_1 , л мин⁻¹; κ_2 , г (ммоль мин)⁻¹; $q_{\text{рав}}$ ммоль г⁻¹

Note: Units: k1, L·min⁻¹; k2, g·(mmol·min)⁻¹; qe, mmol·g⁻¹

Как видно из данных, представленных в табл. 2, модель ПВП описывает экспериментальные кинетические кривые наиболее точно ($\mathbb{R}^2 > 0.98$), поэтому далее будут обсуждаться величины константы скорости ПВП (Оцененная погрешность в величинах k_2 составила 4%). Из табл. 2 также следует, что:

-введение органических групп на поверхность диоксида кремния приводит к снижению величины k₂ при обоих значениях pH;

-увеличение pH среды адсорбции приводит к небольшому росту константы скорости адсорбции варфарина на модифицированных образцах, но к ее уменьшению почти в 1,5 раза при адсорбции на HMДК.

Наблюдаемые эффекты могут быть объяснены влиянием кислотности адсорбционной среды как на состояние варфарина в растворе, так и на заряд поверхности адсорбентов. Молекулы варфарина в растворе могут существовать в виде нескольких структурных изомеров, равновесие между которыми зависит от рН раствора: циклической гемикетальной (1), незаряженной открытоцепной (2) и депротонированной открытоцепной (3) форм [6, 7] (рис. 1). В сильнокислой среде варфарин находится в растворе преимущественно в виде циклических гемикеталей [6, 7], а кислотно-основные поверхностные группы диоксидов кремния протонированы (табл. 3). Благодаря дополнительному циклу, бо́льшая структурная жесткость молекул варфарина в гемикетальной форме по сравнению с другими формами способствует быстрому взаимодействию с многочисленными протонированными адсорбционными центрами на поверхности НМДК при рН 1,6. Следует подчеркнуть, что поверхность НМДК содержит только ОН группы, т.е. является химически однородной. Этим объясняется наибольшая константа скорости адсорбции варфарина на НМДК в сильнокислой среде.

Таблица 3 Величины ζ-потенциала (мV) частиц диоксидов кремния в растворахс различным значением pH Table 3. ζ – potentials (mV) of silica particles in solutions of different pH

	pH 1,6 [4]	рН 3,2
НМДК	11,5	1,6
ФМДК	7,8	1,4
МПМДК	11,1	0,3



Рис. 1. Структурные формы варфарина: 1- циклическая гемикетальная, 2- незаряженная открытоцепная, 3- депротонированная откратоцепная

Fig. 1. Structural isomers of warfarin: 1 – cyclic hemiketal form, 2 - neutral open side chain form, 3 – deprotonated open side chain form

Введение органических групп (SH(CH₂)₃, С₆Н₅) на поверхность НМДК методом «прививки», т.е. замены части гидроксильных групп НМДК на указанные органические группы, приводит к ухудшению параметров пористой структуры модифицированных образцов (табл. 1), что может быть одной из причин уменьшения величины k₂ для ФМДК и МПМДК по сравнению с НМДК. Кроме того, поверхности модифицированных образцов являются химически неоднородными (рис. 2). Вероятно, что органические группы могут замедлять адсорбцию варфарина, создавая стерические препятствия диффузии варфарина к поверхности или/и вследствие сольватационных эффектов. Указанные факторы также приводят к уменьшению величины *k*₂ для модифицированных образцов.



Рис. 2. Схематичное изображение функциональных групп на поверхности модифицированных образцов: а – МПМДК, б - ФМДК

Fig. 2. Schematic presentation of surface functional groups on modified silica adsorbents: a – mercaptopropyl modified silica, δ – phenyl modified silica

Увеличение рН адсорбционной среды приводит к уменьшению положительного заряда поверхности (табл. 3), т.е. количество протонированных гидроксильных групп уменьшается, а количество незаряженных групп растет. При этом уменьшается также доля гемикеталей в растворе, а доля незаряженной и депротонированной открытоцепных форм варфарина возрастает [6, 7]. Все это приводит к падению константы скорости адсорбции варфарина на НМДК в растворе с рН 3,2 по сравнению с раствором с рН 1,6. Однако, повидимому, незаряженная открытоцепная форма варфарина охотнее взаимодействует с незаряженными адсорбционными центрами диоксида кремния. Кроме того, молекулы варфарина в незаряженной открытоцепной форме являются менее структурно жесткими, поэтому роль адсорбционных взаимодействий с органическими поверхностными группами (водородное связывание, л-л взаимодействие), которые требуют определенной ориентации молекул варфарина, возрастает. Поэтому константа скорости адсорбции варфарина на модифицированных образцах немного возрастают с увеличением рН раствора.

Чтобы выяснить механизм процесса адсорбции варфарина на мезопористых диоксидах кремния, была применена диффузионная модель Бойда [8], согласно которой движение вещества через пограничный слой, окружающий частицы адсорбента, определяет общую кинетику процесса адсорбции. Ключевым параметром модели является функция Бойда, Bt, которая зависит от доли адсорбированного вещества в данный момент времени (F(t)), а также от формы частиц. Значения функции Bt для каждого F(t) даны в работе [9]. Согласно модели Бойда, линейная функция Bt = f(t), проходящая через начало координат, свидетельствует о том, что диффузия в порах контролирует скорость процесса. Однако если функция является нелинейной или линейна, но не проходит через начало координат, пленочная диффузия является стадией, лимитирующей скорость адсорбции [8, 9]. На рис. 3 представлены зависимости функции Бойда для адсорбции варфарина на исследуемых диоксидах кремния при рН 1,6 (для рН 3,2 зависимости имеют аналогичный вид). Зависимости, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса адсорбции варфарина на всех исследуемых диоксидах кремния является пленочная диффузия независимо от исследуемого интервала рН адсорбционной среды.



Рис. 3. Зависимости функции Бойда для адсорбции варфарина на мезопористых диоксидах кремния при рН 1,6: 1 – НМДК, 2 – ФМДК, 3 – МПМДК

Fig. 3. Boyd plots for warfarin adsorption onto mesoporous silica materials at pH 1.6: 1 – unmodified silica, 2 – phenyl modified silica. 3 – mercaptopropyl modified silica

ЛИТЕРАТУРА

 Van Speybroeck M., Barillaro V., Thi T.D., Mellaerts R., Martens J., Van Humbeeck J., Vermant J., Annaert P., Van den Mooter G., Augustijns P.// J. Pharm. Sci. 2009. V. 98. N8. P.2648–2658. Диффузионная модель Вебера Морриса [10] позволяет оценить толщину пограничного слоя на поверхности частиц диоксида кремния:

$$q_t = K_{B-M} \sqrt{\mathbf{t}} + C, \qquad (4)$$

где t – время, $K_{\text{B-M}}$ – константа модели Вебера Морриса, C – константа, пропорциональная толщине пограничного слоя. Рассчитанные из экспериментальных кинетических изотерм величины Cпредставлены в табл. 4. Данные, представленные в табл. 4, согласуются с выводами, сделанными выше. Наименьшая величина C наблюдается на НМДК, а наибольшая – на ФМДК при рН 1,6. Введение органических групп приводит к увеличению толщины пограничного слоя на поверхности частиц модифицированных диоксидов кремния, что замедляет процесс адсорбции варфарина.

Таблица 4

Величины константы С(ммоль·г⁻¹), рассчитанные по модели Вебера- Морриса, для адсорбции варфарина на мезопористых диоксидах кремния *Table 4*. Weber-Morris constants C (mmol·g⁻¹) for warfarin adsorption on mesoporous silica materials

	pH 1,6	рН 3,2
НМДК	3.10-4	6.10-4
ФМДК	14.10-4	9.10-4
МПМДК	11.10-4	9.10-4

выводы

Проведенное исследование показало, что кинетика адсорбции лекарственного вещества варфарин на мезопористых диоксидах кремния подчиняется закону псевдовторого порядка. Показано, что величина константы скорости k_2 зависит от кислотности среды и присутствия органических групп на поверхности адсорбентов. Эффект рН адсорбционной среды связан с рН-зависимым равновесием между структурными изомерами варфарина, а также зарядом поверхности диоксидов кремния. Установлено, что независимо от исследуемого интервала кислотности среды адсорбция варфарина контролируется пленочной диффузией.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00022.

Исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

REFERENCES

 Van Speybroeck M., Barillaro V., Thi T.D., Mellaerts R., Martens J., Van Humbeeck J., Vermant J., Annaert P., Van den Mooter G., Augustijns P.// J. Pharm. Sci. 2009. V. 98. N8. P.2648–2658.

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

- 2. Berlier G., Gastaldi L., Sapino S., Miletto I., Iliade P., Sapino S. // Int. J. Pharm. 2013. V. 457. N 1. P. 177-186.
- 3. Wang S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 117. N 1. P. 1-9.
- 4. Парфенюк Е.В., Долинина Е.С., Романова Н.С., Власенкова М.И. // Перспект. матер. 2015. № 11. С. 45-55;
- McKay G., Ho Y.S., Ng J.C.Y. //Separ. Purif. Meth. 1999. V. 28. N 1. P. 87-125.
- Vasquez J.M., Vu A., Schultz L.S., Vullev V.I. // Biotechnol. Prog. 2009. V. 25. P. 906-914.
- 7. Rosengren A.M, Karlsson B.C.G. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2011. 407. P. 318-320
- Boyd Y.G.E., Adamson A.W., Myers L.S., Jr. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 2836-2848.
- Reichenberg D. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V.75. P. 589-597.
- Weber W.J., Morris J. // J. Sanitary Eng. Div., Am. Soc. Civ. Eng. 1963. V. 89. P. 31-60.

- Berlier G., Gastaldi L., Sapino S., Miletto I., Iliade P., Sapino S. // Int. J. Pharm. 2013. V. 457. N 1. P. 177-186.
- Wang S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 117. N 1. P. 1-9.
- Parfenyuk E.V., Dolinina E.S., Romanova N.S., Vlasenkova M.I. // Perspektivnye Materialy. 2015. N 11. P. 45-55 (in Russian)
- McKay G., Ho Y.S., Ng J.C.Y. //Separ. Purif. Meth. 1999. V. 28. N 1. P. 87-125.
- Vasquez J.M., Vu A., Schultz L.S., Vullev V.I. // Biotechnol. Prog. 2009. V. 25. P. 906-914.
- Rosengren A.M, Karlsson B.C.G. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2011. 407. P. 318-320
- Boyd Y.G.E., Adamson A.W., Myers L.S., Jr. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 2836-2848.
- Reichenberg D. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 589-597.
- Weber W.J., Morris J. // J. Sanitary Eng. Div., Am. Soc. Civ. Eng. 1963. V. 89. P. 31-60.

Поступила в редакцию 18.04.2016 Принята к опублиеованию 25.05.2016

Received 18.04.2016 Accepted 25.05.2016

Для цитирования:

Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г. Взаимосвязь молярных параметров вязкого течения и распространения ультразвука в водных растворах аминокислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 64-71.

For citation:

Tyunina E.Yu., Badelin V.G. Relationship between molar parameters of viscous flow and ultrasonic wave propagation in aqueous solutions of amino acids. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 64-71.

УДК 532.133:547.466

Е.Ю. Тюнина, В.Г. Баделин

Елена Юрьевна Тюнина (🖾), Валентин Георгиевич Баделин

Лаборатория «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологически активных веществ», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: tey@isc-ras.ru (⊠), vgb@isc-ras.ru

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ И РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТ

На основе обобщения экспериментальных данных по плотности, вязкости и скорости ультразвука в водных растворах аминокислот исследованы объемные эффекты в характеристиках процессов переноса импульса и ультразвука. Показана возможность описания температурной и концентрационной зависимостей вязкости и скорости ультразвука в рамках метода рациональных параметров Крестова – Афанасьева для водных растворов аминокислот.

Ключевые слова: вязкость, плотность, скорость ультразвука, молярные параметры, аминокислоты, водные растворы, корреляции

E.Yu. Tyunina, V.G. Badelin

Elena Yu. Tyunina (🖾), Valentin G. Badelin

Laboratory of Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions and Active Substances, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: tey@isc-ras.ru (🖾), vgb@isc-ras.ru

RELATIONSHIP BETWEEN MOLAR PARAMETERS OF VISCOUS FLOW AND ULTRASONIC WAVE PROPAGATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF AMINO ACIDS

Quantitative structure-property relationship (QSPR) correlations have been widely applied in biological active solutes over several decades. Many new descriptors (parameters) have been developed. Of the many parameters reported in literature, it is argued that the volume (constitutional, geometrical, compressibility) properties play an important role in determining the

overall state of proteins consisting of the various amino acids residuals. On basis of experimental data on density, viscosity and ultrasound velocity for aqueous solutions of amino acids, the volume effects in characteristics of impulse transfer and ultrasound wave were studied. The analysis on the correlations between molar parameters of viscosity and ultrasound velocity and molar volume for aqueous solutions of glycine, alanine, aminobutanoic acid, valine, leucine and serine has been carried. It was shown, that the temperature and the concentration dependences of viscosity and ultrasound velocity in the aqueous amino acids solutions may be represented using the molar approach of Krestov-Afanas`ev. An evaluation of the degree of correspondence of the correlation dependences to the experimental data was performed with the minimum distribution dispersion (SD), which was also called the sample standard deviation for regression, and the correlation coefficient (r_{corr}). It was shown that on basis of the correlations obtained, the densities or the molar volumes can be successfully used for the estimation of unknown values of the viscosities and sound speeds for the amino acid solutions.

Key words: viscosity, density, ultrasound velocity, molar parameters, amino acids, aqueous solutions, correlations

Несмотря на известные успехи физикохимии жидкостей, описание их свойств в широком диапазоне параметров состояния встречает значительные затруднения. Особенно велики они при прогнозировании кинетических характеристик, отражающих процессы переноса массы, импульса, энергии (тепловой, ультразвуковой, электромагнитной и т.д.) в жидких системах с различным типом межмолекулярных взаимодействий. В этих условиях анализ существующих подходов и систематизация экспериментальных данных, а также выявление на этой основе новых закономерностей оказываются полезными как для решения ряда прикладных задач, так и для развития строгих подходов в теории жидкого состояния [1-6]. Данная работа является продолжением цикла исследований вязкого течения и объемно-упругих свойств большого числа жидких систем, включая молекулярные жидкости, бинарные растворители, растворы электролитов, расплавы [5-11]. В настоящей работе рассмотрены результаты исследований взаимосвязи вязкости и скорости распространения ультразвука для водных растворов аминокислот. Оба свойства весьма чувствительны к структурным изменениям, происходящим в растворах, хотя и отражают различные особенности межмолекулярных взаимодействий. Их сопоставление дает возможность получить дополнительные сведения о механизме процессов переноса и причинах изменения кинетических коэффициентов при изменении параметров состояния. Термодинамические и транспортные свойства аминокислот в водной среде играют важную роль в оптимизации и дизайне технологических процессов при синтезе лекарственных средств, пищевых добавок. Аминокислоты широко используются в качестве моделей полипептидов и белков для выявления закономерностей их термодинамического поведения в растворах и понимания состояния сольватации биоактивных молекул, что способствует разработке новых подходов для описания сложных биохимических систем.

В работах Г.А. Крестова и В.Н. Афанасьева [1, 12, 13] были изложены основы разработанного ими метода рациональных параметров, позволяющего проводить корректное сравнение разных веществ, и показана целесообразность поиска взаимосвязи между молярными физико-химическими свойствами жидких систем. В качестве таких параметров процессов переноса нами выбраны молярная вязкость ($\eta_{\rm m}$) и молярное время распространения ультразвука (*t*_m), которые являются физико-химическими показателями, характеризующими 1 моль системы при изменении ее состава или параметров состояния [1, 6]. В настоящей работе данный подход распространен на водные растворы аминокислот (глицина (Gly), аланина (Ala), аминобутановой кислоты (Abu), валина (Val), лейцина (Leu), серина (Ser)) при изменении температуры от 278,15 до 308,15 К и концентрации 0,029 – 0,350 моль/кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано [5, 8], уравнение движения моля линейной вязкой жидкости имеет вид:

 $M(dv/dt) = M(f - \nabla P) + \eta V \nabla^2 v + V(\xi - 1/3 \eta) \nabla divv,$ (1) где M – молекулярная масса, V – мольный объем (V_m), v – скорость движения, f – «плотность» массовой силы, P – давление, η и ξ – коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости. Два последних слагаемых определяют диссипацию механической энергии, соответственно, при относительных смещениях слоев и при изменении объема под воздействием внешних сил. Тогда произведение динамической вязкости на мольный объем представляет собой молярную вязкость ($\eta_m = \eta V_m$), которую можно рассматривать как характеристический параметр, определяющий сдвиговую вязкость 1 моля жидкофазной системы при изменении ее параметров состояния. Аналогичный смысл имеет произведение ξV_m и для объемной вязкости. Таким образом, молярная вязкость равна мольному потоку импульса при $\nabla^2 v = 1$. Преимущества использования молярной вязкости показаны ранее [3, 4, 7, 8, 10].

Среди акустических свойств особое место занимает молярный параметр скорости распространения ультразвуковой волны [1]. Распространение ультразвука, представляющего собой упругую волну, происходит вдоль линии направления его движения. Время прохождения им расстояния ℓ в объеме V жидкости со скоростью *и* определяется как $t = \ell/u$, где ℓ можно выразить через объем и площадь поверхности движения волны: $\ell = V/S$. Если объем равен молярному объему жидкости ($V_{\rm m}$), а $S = (V_{\rm m})^{2/3}$, то параметр $t_{\rm m}$ для 1 моль вещества запишется в виде [1, 6]:

$$t_{\rm m} = V_{\rm m}^{1/3} / u.$$
 (2)

Таким образом, t_m характеризует время переноса упругой деформации (1) молем жидкости в направлении распространения звуковой волны [1, 6, 10].

Проведенный анализ жидких систем различной химической природы и обобщение большого экспериментального материала показали, что вязкостные свойства определяются, прежде всего, их объемными характеристиками [3, 4, 7, 8]. В результате было установлено, что молярная текучесть $F_m = 1/\eta V_m$ в широком интервале температур является линейной функцией мольного объема жидкой среды:

$$(F_{\rm m}-F_0)/F_0 = B(V_{\rm m}-V_0)/V_0.$$
 (3)

Уравнение (3) может быть преобразовано к виду:

$$F_{\rm m} = \mathbf{A}' + \mathbf{B}' \cdot V_{\rm m},\tag{4}$$

где $A' = F_0(1-B)$, $B' = BF_0/V_0$, V_m – мольный объем, V_0 – предельный объем, определяемый соотношением $V_0 = \lim_{F_m \to 0} V_m$; $F_0 = F_m$ при $(V_m-V_0) = V_0$, B – константа, характерная для каждого вещества. Можно полагать, что величина предельного объема есть мольный объем плотной упаковки молекул вещества при фиксированной температуре T_0 ,

при которой свободный объем, необходимый для перемещения частиц, практически отсутствует. Величина мольного объема V₀ зависит от размеров и формы молекул, тогда как F₀ характеризует молекулярное движение при определенных условиях (Т, Р, с) и зависит от особенностей межмолекулярного взаимодействия. Коэффициент В находится в зависимости от способности молекулы поглощать передаваемый при вязком течении импульс, что в свою очередь определяется ее массой, гибкостью, твердостью (мягкостью) сферы, свободой вращения и т.д. Хотя данный подход строго справедлив для молекулярных жидкостей без специфического взаимодействия, получены результаты его успешного применения для бинарных растворителей и неводных растворов электролитов [8, 10, 11].

В настоящей работе использованы собственные и литературные данные по плотности [14-19] и вязкости [20-23] водных растворов аминокислот и по соотношениям (5-7) вычислены значения молекулярной массы ($M_{\rm cm}$), мольного объема ($V_{\rm m}$) и молярного параметра вязкости ($\eta_{\rm m}$) растворов аминокислот:

$$M_{\rm cm} = X_2 M_2 + X_1 M_1 \tag{5}$$

$$V_{\rm m} = M_{\rm cm}/\rho \tag{6}$$

$$\eta_{\rm m} = v M_{\rm cM} = \eta V_{\rm m}, \tag{7}$$

где $v = \eta/\rho$ – кинематическая вязкость раствора, *ρ* – плотность раствора, *X*₁ и *X*₂ – мольные доли растворителя и растворенного вещества, M₁ и M₂ – молекулярные массы растворителя и аминокислоты. На основе обобщения полученных результатов установлено, что в изученных интервалах концентраций и температур соблюдается линейный характер зависимости молярной текучести от мольного объема $F_{\rm m} = f(V_{\rm m})$, представленной в графической форме на рис. 1, 2 для серина и аминобутановой кислоты. В табл. 1, 2 приведены значения коэффициентов соотношения (4) для описания влияния концентрации и температуры на вязкое течение исследуемых растворов через объемные свойства. С повышением температуры угол наклона зависимости $F_{\rm m}(m) = f(V_{\rm m}(m))$ увеличивается (табл. 1), что обусловлено ростом текучести раствора и его мольного объема. Увеличение концентрации аминокислоты в водном растворе сопровождается повышением вязкости и мольного объема раствора и понижением его текучести, что приводит к уменьшению угла наклона зависимости $F_{\rm m}(T) = f(V_{\rm m}(T))$. Следует отметить, что линейный характер уравнения (4) дает возможность оценить вязкостные свойства водных растворов аминокислот по минимальному количеству экспериментальных измерений ρ и *v* при разных температурах и концентрациях.

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6



Рис. 1. Изотермы зависимости молярной текучести *F_m(m)* от молярного объема *V_m(m)* для водных растворов аминобутановой кислоты при температурах, К: 1-278,15; 2-288,15; 3-298,15 и 4-308,15

Fig. 1. Isothermal dependence of molar fluidity $F_m(m)$ on molar volume $V_m(m)$ for aqueous solutions of aminobutyric acid at 1-278.15 K, 2-288.15 K, 3-298.15 K and 4-308.15 K





Используя основные представления, развитые в работах Дебая и Френкеля [24], жидкость можно рассматривать в квазикристаллическом приближении [25] и отождествлять с системой колеблющихся гармонических осцилляторов в

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

вязкой среде. Следует отметить, что реальность подобной модели для жидкостей в первом приближении подтверждается целым рядом экспериментов, в том числе по рассеянию медленных нейтронов [26]. На основе этой модели ранее [6,10] было предложено уравнение взаимосвязи молярных характеристик переноса импульса и распространения ультразвуковых колебаний для широкого круга индивидуальных растворителей и неводных растворов электролитов:

$$t_{\rm m} = a + b \cdot F_{\rm m} V_{\rm m}^{2/3}, \qquad (8)$$

где a, b – константы, F_m – молярная текучесть. В настоящей работе подход распространен на водные растворы аминокислот на основе использования экспериментальных значений плотности, вязкости и скорости звука (*u*) [15, 16, 27, 28].

Таблица 1

Коэффициенты изотермической зависимости $F_m(m) =$ a+b· $V_m(m)$ для водных растворов аминокислот *Table 1*. Coefficients of isothermal dependence

$F_m(m) = a + b \cdot V_m(m)$ for aqueous amino acids solutions							
Т, К	а	-b	r _{corr}	$10^5\sigma$			
	Gly						
278,15	0,2501±0,0023	$0,0118 \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$	0,9996	1,9			
288,15	0,3484±0,0013	$0,0166 \pm 7,5 \cdot 10^{-5}$	0,9999	1,4			
298,15	$0,4476\pm0,0011$	0,0213±6,1·10 ⁻⁵	0,9999	1,4			
308,15	0,5618±0,0140	$0,0267 \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$	0,9897	21			
		Ala		-			
278,15	0,2943±0,0032	$0,0143\pm1,7\cdot10^{-4}$	0,9995	4,0			
288,15	0,3746±0,0034	$0,0181 \pm 1,7 \cdot 10^{-4}$	0,9996	5,3			
298,15	$0,4650\pm0,0038$	0,0223±2,1·10 ⁻⁴	0,9996	6,0			
308,15	$0,5554 \pm 0,0048$	$0,0264\pm 2,6\cdot 10^{-4}$	0,9996	7,6			
		Abu					
278,15	0,3002±0,0036	$0,0146 \pm 1,9 \cdot 10^{-4}$	0,9994	6,0			
288,15	$0,3772 \pm 0,0041$	$0,0182\pm2,2\cdot10^{-4}$	0,9995	7,0			
298,15	$0,4604 \pm 0,0042$	0,0220±2,5·10 ⁻⁴	0,9996	8,0			
308,15	$0,5408 \pm 0,0051$	0,0256±2,6·10 ⁻⁴	0,9996	8,6			
		Val					
278,15	$0,2978 \pm 0,0041$	$0,0145\pm 2,4\cdot 10^{-4}$	0,9992	9,5			
288,15	0,3661±0,0071	0,0176±4,0·10 ⁻⁴	0,9978	21			
298,15	0,4376±0,0040	$0,0208\pm 2,4\cdot 10^{-4}$	0,9994	14			
308,15	0,5139±0,0071	$0,0241 \pm 4,1 \cdot 10^{-4}$	0,9987	22			
		Leu					
278,15	0,3119±0,0010	$0,0153\pm 5,2\cdot 10^{-5}$	0,9999	0,51			
288,15	0,3752±0,0010	$0,0181\pm 5,6\cdot 10^{-5}$	0,9999	0,81			
298,15	0,4425±0,0016	0,0211±9,1·10 ⁻⁵	0,9999	0,78			
308,15	0,5189±0,0046	$0,0244 \pm 4,1 \cdot 10^{-4}$	0,9996	2,4			
		Ser					
278,15	0,2674±0,0019	$0,0128\pm1,1\cdot10^{-4}$	0,9997	2,5			
288,15	0,3447±0,0028	$0,0164\pm1,6\cdot10^{-4}$	0,9996	4,3			
298,15	$0,4409\pm0,0029$	$0,0209 \pm 1,6 \cdot 10^{-4}$	0,9997	4,5			
308,15	0,5326±0,0041	$0,0252\pm2,1\cdot10^{-4}$	0,9997	6,4			

Izv.	Vyssh.	Uchebn.	Zaved.	Khim.	Khim.	Tekhnol.	2016.	V.	59. N	[6
	~									

Таблица 2

Коэффициенты изоконцентрационной зависимости $F_m(T) = \alpha + \beta \cdot V_m(T)$ для водных растворов аминокислот

 Table 2. Coefficients of isoconcentration dependence

$F_m(T)=\alpha+\beta\cdot V_m(T)$ for aqueous amino acids solutions				
m, моль/кг	-α	β	r _{corr}	10 ³ σ
		Gly		
0,0297	7,92±0,56	0,441±0,031	0,9970	2,6
0,0610	7,82±0,53	0,435±0,029	0,9967	2,5
0,1010	8,01±0,50	0,445±0,028	0,9968	2,4
0,1520	7,51±0,46	0,417±0,025	0,9966	2,2
0,2001	7,35±0,43	0,408±0,023	0,9966	2,1
0,2510	7,18±0,40	0,398±0,022	0,9969	1,9
0,3020	7,03±0,37	0,389±0,020	0,9974	1,8
0,3530	6,87±0,35	0,380±0,019	0,9975	1,8
		Ala		
0,0299	6,87±0,39	0,383±0,021	0,9968	1,6
0,0597	6,13±0,05	0,342±0,002	0,9995	0,2
0,1005	5,53±0,34	0,308±0,018	0,9965	1,8
0,1513	5,41±0,32	0,301±0,018	0,9966	1,7
0,2024	5,18±0,20	0,287±0,011	0,9985	1,1
0,2425	4,99±0,18	0,276±0,009	0,9988	1,0
0,3001	4,94±0,20	0,273±0,011	0,9984	1,1
0,3527	4,59±0,16	0,253±0,009	0,9987	0,9
	-	Abu	-	-
0,0310	6,39±0,22	0,356±0,012	0,9988	1,0
0,0594	5,84±0,53	0,326±0,029	0,9958	2,0
0,0998	5,54±0,35	0,308±0,019	0,9962	1,8
0,1508	5,51±0,38	0,306±0,021	0,9959	2,0
0,2041	5,10±0,22	0,282±0,012	0,9983	1,2
0,2510	5,18±0,32	0,286±0,016	0,9967	1,7
0,3002	5,01±0,24	0,276±0,013	0,9979	1,0
0,3519	4,93±0,26	0,270±0,014	0,9978	1,4
		Val	1	n
0,0305	5,54±0,29	0,309±0,016	0,9978	1,5
0,0558	5,51±0,29	0,307±0,016	0,9975	1,5
0,0997	5,30±0,25	0,294±0,014	0,9978	1,7
0,1473	5,10±0,24	0,283±0,013	0,9978	1,3
0,1939	5,13±0,25	0,283±0,012	0,9977	1,4
0,2526	5,01±0,26	0,275±0,014	0,9975	1,5
0,33385	4,59±0,16	0,251±0,009	0,9988	0,9
		Leu		
0,0312	5,52±0,26	0,308±0,016	0,9978	1,5
0,0428	5,49±0,27	0,306±0,015	0,9977	1,4
0,0522	5,42±0,23	0,302±0,012	0,9986	1,2
0,0606	5,48±0,30	0,305±0,016	0,9977	1,5
0,0611	5,30±0,30	0,295±0,017	0,9968	1,7
0,0703	5,27±0,11	0,293±0,006	0,9995	0,6
0,0763	4,77±0,41	0,265±0,023	0,9954	2,5
0,0805	4,60±0.21	0.253 ± 0.012	0,9978	1,4

m, моль/кг	-α	β	r _{corr}	10 ³ σ
		Ser		
0,0296	5,61±0,31	0,313±0,016	0,9985	1,6
0,0652	5,42±0,26	0,303±0,015	0,9974	1,5
0,1007	$5,25\pm0,25$	0,293±0,014	0,9979	1,4
0,1519	4,56±0,28	0,254±0,015	0,9968	1,8
0,2039	4,86±0,18	0,280±0,010	0,9988	1,0
0,2524	4,65±0,17	0,257±0,009	0,9989	1,0
0,3016	4,60±0,14	0,254±0,009	0,9988	1,0
0,3506	4,59±0,14	0,253±0,008	0,9989	0,8



Рис. 3. Изотермы зависимости молярного времени распространения ультразвука $t_m(m)$ от молярного параметра вязкости $F_m(m)V_m^{2/3}(m)$ для водных растворов валина при температурах, К: 1-278,15; 2-288,15; 3-298,15 и 4-308,15 Fig. 3. Isothermal dependences of molar time of the ultrasonic wave propagation $t_m(m)$ on molar parameter of viscosity $F_m(m)V_m^{2/3}(m)$ for aqueous solutions of valine at 1-278.15 K,

2-288.15 K, 3-298.15 K and 4-308.15 K

Концентрационная зависимость t_m для исследуемых растворов аминокислот носит линейный характер. Влияние температуры и концентрации на величину t_m практически одинаково для исследуемых систем и характеризуется изменением величин и и V_m в одном направлении. На рис. 3, 4 представлены графики зависимости $t_{\rm m} = f(F_{\rm m}V_{\rm m}^{2/3})$ для водных растворов аминокислот, а значения коэффициентов соотношения (8) приведены в табл. 3, 4. Обработка концентрационных $t_m(m) =$ =f($F_{\rm m}V_{\rm m}^{2/3}(m)$) и температурных $t_{\rm m}(T) = f(F_{\rm m}V_{\rm m}^{2/3}(T))$ зависимостей методами линейной регрессии показала, что более высокие коэффициенты корреляции и минимальное отклонение от экспериментальных значений наблюдаются при использовании уравнения (8) для описания исследуемых молярных свойств растворов при изменении концентрации, чем температуры. Полученные результаты открывают возможность оценки скорости ультразвука (*u*) из вискозиметрических данных с погрешностью 2-5%, что сопоставимо с уровнем оценки физико-химических свойств из корреляционных соотношений (от 5 до 12% [29, 30]).



Рис. 4. Изоконцентраты зависимости молярного времени распространения ультразвука $t_m(T)$ от молярного параметра вязкости $F_m(T)V_m^{2/3}(T)$ для водных растворов глицина при концентрациях (моль/кг): 1-0,0297, 2-0,0152, 3-0,353 Fig. 4. Isoconcentration dependences of molar time of the ultrasonic wave propagation $t_m(T)$ on molar parameter of viscosity $F_m(T)V_m^{2/3}(T)$ for aqueous solutions of glycine at molality (mol/kg): 1-0.0297, 2-0.0152, 3-0.353

Таблица З

Коэффициенты изотермической зависимости t_m(m)=q+k·F_m(m)·V_m^{2/3}(m) для водных растворов аминокислот

Table 3. Coefficients of isothermal dependence $t_m(m)=q+k\cdot F_m(m)\cdot V_m^{2/3}(m)$ for aqueous amino acids solutions

	tions.				
Т, К	10 ⁵ q	10 ⁵ k	r _{corr}	10 ⁹ σ	
	Gly				
278,15	$1,3789 \pm 0,0052$	1,8280±2,1·10 ⁻³	0,9995	2,3	
288,15	$1,4007\pm0,0002$	1,1578±6,4·10-4	0,9999	0,1	
298,15	$1,4277 \pm 0,0004$	0,7603±1,0·10 ⁻³	0,9999	0,3	
308,15	1,4390±0,0123	0,5457±2,3·10 ⁻²	0,9947	8,7	
		Ala			
278,15	$1,5661 \pm 0,0020$	1,0833±8,2·10 ⁻³	0,9997	1,7	
288,15	$1,5553 \pm 0,0019$	0,6969±6,1·10 ⁻³	0,9997	1,9	
298,15	$1,5508 \pm 0,0017$	0,4721±4,1·10 ⁻³	0,9997	1,7	
308,15	$1,5447 \pm 0,0014$	0,3465±2,6·10 ⁻³	0,9997	1,4	
Val					
278,15	1,6148±0,0031	$0,8902\pm1,1\cdot10^{-2}$	0,9992	4,9	
288,15	1,5851±0,0031	0,6105±1,0·10 ⁻²	0,9987	6,8	



Τ, Κ	10 ⁵ q	10 ⁵ k	r _{corr}	10 ⁹ σ	
298,15	$1,5753 \pm 0,0022$	0,4166±7,0·10 ⁻³	0,9988	5,4	
308,15	$1,5728 \pm 0,0023$	0,2939±5,0·10 ⁻³	0,9987	4,4	
	Leu				
278,15	$1,6266 \pm 0,0006$	$0,8406\pm 2,5\cdot 10^{-3}$	0,9999	0,2	
288,15	1,6029±0,0005	$0,5540\pm1,7\cdot10^{-3}$	0,9999	0,1	
298,15	1,5929±0,0006	0,3735±1,4·10 ⁻³	0,9999	0,2	
308,15	$1,5918 \pm 0,0011$	0,2571±2,1·10 ⁻³	0,9997	0,3	

Таблица 4

Коэффициенты изоконцентрационной зависимости
$t_m(T)=\gamma+\delta\cdot F_m(T)\cdot V_m^{2/3}(T)$ для водных растворов ами-
нокислот

Table 4. Coefficients of isoconcentration dependence $t_m(T) = \gamma + \delta \cdot F_m(T) \cdot V_m^{2/3}(T)$ for aqueous amino acids solutions

т, моль/кг	$10^5 \gamma$	-10 ⁵ δ	r _{corr}	$10^8 \sigma$
	•	Gly		
0,0297	1,906±0,012	0,356±0,032	0,9970	6,2
0,0610	1,907±0,014	0,354±0,033	0,9898	7,4
0,1013	1,910±0,013	0,351±0,032	0,9948	7,1
0,1520	1,897±0,012	0,349±0,031	0,9959	6,2
0,2005	1,893±0,012	0,348±0,030	0,9962	6,2
0,2519	1,891±0,013	0,344±0,034	0,9956	6,9
0,3023	1,888±0,013	0,343±0,032	0,9964	6,9
0,3533	$1,884 \pm 0,008$	0,342±0,021	0,9975	4,5
		Ala		
0,0299	1,908±0,011	0,358±0,028	0,9957	5,6
0,0597	1,906±0,013	0,356±0,032	0,9956	7,1
0,1005	1,902±0,013	0,357±0,035	0,9954	7,1
0,1513	1,892±0,010	0,352±0,026	0,9963	5,2
0,2024	1,891±0,012	0,346±0,033	0,9954	6,1
0,2425	$1,877\pm0,008$	0,342±0,021	0,9965	4,0
0,3001	1,876±0,009	0,335±0,026	0,9962	5,0
0,3527	1,875±0,012	0,332±0,035	0,9986	5,1
		Val		
0,0309	$1,892\pm0,008$	0,348±0,020	0,9964	4,1
0,0573	1,891±0,008	0,338±0,022	0,9956	4,5
0,0997	1,890±0,010	0,337±0,024	0,9963	5,5
0,1511	1,888±0,012	0,335±0,033	0,9954	6,8
0,2011	1,876±0,006	0,334±0,016	0,9976	3,4
0,2542	1,872±0,012	0,334±0,032	0,9947	6,5
0,3097	1,865±0,012	0,333±0,035	0,9952	6,0
0,3485	1,855±0,009	0,330±0,026	0,9956	5,3
Leu				
0,0312	1,909±0,013	0,328±0,034	0,9958	6,5
0,0428	1,906±0,014	0,327±0,036	0,9897	7,4
0,0450	1,905±0,012	0,328±0,037	0,9898	7,2
0,0522	1,904±0,015	0,327±0,035	0,9897	7,8
0,0606	1,901±0,012	0,325±0,032	0,9963	6,6
0,0611	1,900±0,011	0,325±0,021	0,9959	5,3
0,0703	1,899±0,011	0,323±0,023	0,9954	6,0
0,0763	$1,898\pm0,011$	0,320±0,030	0,9976	6,1

Проведенный анализ результатов исследования взаимосвязи мольного объема, молярных характеристик вязкого течения и скорости распространения ультразвуковой волны (*t*_m, *F*_m, *V*_m) в водных растворах различных аминокислот показал, что физической основой этих соотношений, по-видимому, является схожий характер изменения межмолекулярных взаимодействий при изменении температуры или концентрации аминокислоты в растворе. Отметим, что молекулы исследуемых аминокислот (H2NCH(R)COOH) содержат одинаковые амино- и карбоксильную группы и отличаются лишь алкильным радикалом (-R). В воде аминокислоты существуют преимущественно в виде цвиттерионов [31] и характеризуются присутствием гидрофильных (СОО⁻, NH₃⁺, OH-) и

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. №3. С. 620-623.
- 2. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 561-569.
- 3. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. №3. С. 460-462.
- 4. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. №3. С. 538-541.
- Afanasyev V.N., Panenko E.S. // ASH-models in chemistry. 1999. V. 136. N1-2. P. 625-630.
- Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Левочкина Г.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. Вып. 1. С. 41-45.
- 7. Тюнина Е.Ю. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 4. С. 557-563.
- Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Зятькова Л.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 5. С. 96-102.
- Давыдова О.И., Тюнина Е.Ю., Афанасьев В.Н., Филатов В.А. Внутреннее трение, объемные свойства и скорость распространения ультразвука в системе ацетон-хлороформ разного изотопного состава. М. 35с. Деп. в ВИНИТИ 15.04.1991. №1601-В91.
- 10. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д. // Журн. физ. химии. 2006. Т.80. № 12. С. 2167-2171.
- 11. Афанасьев В.Н., Паненко Е.С. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. №2. С. 316-323.
- Афанасьев В.Н., Мерщикова Е.Ю., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. №8. С. 2067-2070.
- Афанасьев В.Н., Мерщикова Е.Ю., Крестов Г.А. // Межвуз. сб. «Сольватационные процессы в растворах». Иваново. 1985. С. 3-5.
- 14. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Рябова В.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1200-1205.
- 15. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Рябова В.В. // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. № 5. С. 883-888.
- Kikuchi M., Sakurai M., Nitta K. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. N 4. P. 935-942.
- Duke M.M., Hakin A.W., McKay R.M., Preuss K.E. // Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 1489-1494.

гидрофобного (-R) центров. Их взаимодействие с молекулами воды при изменении параметров состояния (температуры, концентрации) сопровождается определенным изменением объемных свойств растворов аминокислот, что, в свою очередь, влияет на вязкостные и упругие свойства исследуемых систем.

Таким образом, применение разработанных Г.А. Крестовым и В.Н. Афанасьевым молярных параметров для создания корреляционных моделей позволяет более корректно проводить сопоставление разных жидкофазных систем и прогнозировать их физико-химические свойства, исходя из экспериментальных данных по другим свойствам при изменении параметров состояния.

REFERENCES

- 1. Afanas'ev V.N., Krestov G.A. // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1983. V. 269. N 3. P. 620-623 (in Russian).
- 2. Nikiforov M.Yu., Alper G.A., Krestov G.A. // Zhurn. Fizich. Khim. 1988. V. 62. N 2. P. 561-569 (in Russian).
- 3. **Afanas`ev V.N., Tyunina E.Yu., Krestov G.A.** // Zhurn. Fizich. Khim. 1993. V. 67. N 3. P. 460-462 (in Russian).
- 4. **Afanas`ev V.N., Tyunina E.Yu., Krestov G.A.** // Zhurn. Fizich. Khim. 1995. V. 69. N 3. P. 538-541. (in Russian).
- 5. Afanasyev V.N., Panenko E.S. // ASH-models in chemistry. 1999. V. 136. N 1-2. P. 625-630.
- Afanas`ev V.N., Tyunina E.Yu., Levochkina G.N. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1997. V. 40. N 1. P. 41-45 (in Russian).
- 7. **Tyunina E.Yu.** // Zhurn. Fizich. Khim. 2014. V. 88. N 4. P. 557-563 (in Russian).
- Afanasyev V.N., Tyunina E.Yu., Zyat kova L.A. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2000. V. 43. N 5. P. 96-102 (in Russian).
- Davidova O.I., Tyunina E.Yu., Afanasyev V.N., Filatov V.A. Internal friction, volume properties and ultrasound propagation for acetone – chloroform system of different isotopic compose. M. 35 p. Dep. in VINITI 15.04.1991. N 1601-B91 (in Russian).
- Afanasyev V.N., Tyunina E.Yu., Chekunova M.D. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. N 12. P. 1929-1933.
- Afanasyev V.N., Panenko E.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2000. V. 74. N 2. P. 253-259.
- 12. Afanasyev V.N., Merchikova E.Yu., Krestov G.A. // Zhurn. Fizich. Khim. 1984. V. 58. N 8. P. 2067-2070 (in Russian)
- Afanasyev V.N., Merchikova E.Yu., Krestov G.A. // Mezchvuz. Zbornik. "Salvation processes in solutions". Ivanovo. 1985. P. 3-5 (in Russian).
- 14. Afanasyev V.N., Tyunina E.Yu., Ryabova V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2003. V. 77. N 7. P. 1074-1078.
- Afanasyev V.N., Tyunina E.Yu., Ryabova V.V. // Zhurn. Struct. Khim. 2004. V. 45. N 5. P. 838-843.
- Kikuchi M., Sakurai M., Nitta K. // J. Chem. Eng. Data 1995. V. 40. N 4. P. 935-942.
- Duke M.M., Hakin A.W., McKay R.M., Preuss K.E. // Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 1489-1494.

- Hakin A.W., Duke M.M., Klassen S.A., McKay R.M., Preuss K.E.// Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 362-368.
- 19. Kharakoz D.P. // Biophys. Chem. 1989. V. 34. P. 115-125.
- Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 6. С. 928-933.
- 21. Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г. // Биофизика. 2009. Т. 54. № 5. С. 835-840.
- Yan Z., Wang J., Liu W., Lu J. // Thermochimica Acta. 1999. V. 334. P. 17-27.
- Belibagli K.B., Ayranci E. // J. Solution Chem. 1990. V. 19. P. 867-882.
- 24. **Френкель Я.И.** Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. 1975. 592 с.
- 25. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия. 2001. 624 с.
- Enderby J.E., Neilson G.W. // Rep. Prog. Phys. 1981. V. 44. P. 593-605.
- 27. Kharakoz D.P. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5634-5642.
- Millero F.J., Surdo A.L., Shin C. // J. Phys. Chem. 1978.
 V. 82. P. 784-792.
- 29. Бредшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М.-Л.: Химия. 1966. 536 с.
- Лесникович А.И., Левчик С.В. Корреляции в современнойхимии. Минск: Изд-во университетское. 1989. 118 с.
- 31. Chemistry and biochemistry of the amino acids. / Ed. by G.C. Barret. London-N.Y.: Chapman and Hall. 1985. 684 p.

- Hakin A.W., Duke M.M., Klassen S.A., McKay R.M., Preuss K.E.// Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 362-368.
- 19. Kharakoz D.P. // Biophys. Chem. 1989. V. 34. P. 115-125.
- Tyunina E.Yu., Badelin V.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2008.
 V. 78. N 6. P. 1155-1160.
- 21. **Tyunina E.Yu., Badelin V.G.** // Biofizika. 2009. V. 54. N 5. P. 835-840 (in Russian).
- 22. Yan Z., Wang J., Liu W., Lu J. // Thermochimica Acta. 1999. V. 334. P. 17-27.
- Belibagli K.B., Ayranci E. // J. Solution Chem. 1990.
 V. 19. P. 867-882.
- 24. **Frenkel Ya.I.** Kinetic theory of liquids. L.: Nauka. 1975. 592 p. (in Russian).
- 25. Damaskin B.B., Petriy O.A., Zcirlina G.A. Electrochemistry. M.: Khimiya. 2001. 624 p. (in Russian).
- Enderby J.E., Neilson G.W. // Rep. Prog. Phys. 1981.
 V. 44. P. 593-605.
- 27. Kharakoz D.P. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5634-5642.
- Millero F.J., Surdo A.L., Shin C. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 784-792.
- 29. **Brettschneider S.** Properties of Gases and Liquids. M.-L.: Khimiya. 1966. 536 p. (in Russian)
- Lesnikovich A.I., Levchik S.V. Correlations in modern chemistry. Minsk: Universitetskoe. 1989. 118 p. (in Russian).
- Chemistry and biochemistry of the amino acids. / Ed. by G.C. Barret. London-N.Y.: Chapman and Hall. 1985. 684 p.

Поступила в редакцию 09.03.2016 Принята к опублиеованию 06.05.2016

Received 09.03.2016 *Accepted* 06.05.2016

Для цитирования:

Гречин О.В., Смирнов П.Р. О происхождении малоугловых максимумов на кривых интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов электролитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 72-77. **For citation:**

Grechin O.V., Smirnov P.R. On origin of small-angle maxima on x-ray scattering intensity curves of aqueous electrolyte solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 72-77.

УДК 544.353.21

О.В. Гречин, П.Р. Смирнов

Олег Вячеславович Гречин

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 10, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: grechin_o@mail.ru

Павел Ростиславович Смирнов (🖾)

Объединённый Физико-Химический Центр Растворов (ОФХЦР), Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: prs@isuct.ru (⊠)

О ПРОИСХОЖДЕНИИ МАЛОУГЛОВЫХ МАКСИМУМОВ НА КРИВЫХ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

На примере экспериментальных кривых интенсивности рентеновского рассеяния на водных растворах хлорида и иодида цезия, хлоридов алюминия, скандия и железа(III) в широкой области концентраций и насыщенных растворах хлоридов и бромидов некоторых лантаноидов исследуется динамика поведения малоугловых максимумов интенсивности. Приводятся гипотезы, объясняющие причины их происхождения. Делается вывод о том, что проявление таких максимумов обусловлено упорядоченным межионным распределением, зависящим как от физико-химической природы катионов и анионов, так и от концентрации раствора.

Ключевые слова: водные растворы электролитов, рентгенодифракционный анализ, кривые интенсивности, малоугловые максимумы, структура, межчастичное расстояние Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

O.V. Grechin, P.R. Smirnov

Oleg V. Grechin

Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., Ivanovo, 153000, Russia E-mail: grechin o@mail.ru

Pavel R. Smirnov (🖾)

United Physico-Chemical Center of Solutions, G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: prs@isuct.ru (⊠)

ON ORIGIN OF SMALL-ANGLE MAXIMA ON X-RAY SCATTERING INTENSITY CURVES OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

At the X-ray diffraction analysis of high concentrated aqueous electrolyte solutions with multiply charged cations small angle maxima or pre-peaks are arising on scattering intensity curves (IC) (at about 1 Å). Their existence is connected with structural appearance so called "intermediate-range order". Previously for explanation of this phenomenon some not completely correct hypotheses were suggested. On the example of raw X-ray diffraction data of some aqueous electrolyte solutions in wide concentration range collected by using MoKa-radiation the dynamic of small angle maxima shape change has been studied. It has been noted that pre-peaks absence on IC of cesium iodide and chloride solutions is not supporting the hypothesis about pure small angle contribution from "heavy" ions [1, 2]. In the case of Al³⁺, Sc³⁺, Fe³⁺ chloride solutions relative similarity of IC shapes has been noted for solutions with similar concentrations. The common tendency of pre-peaks position and intensity change has also been followed up. At the same time at comparing of saturated neodymium and ytterbium chloride and bromide solutions IC unexpectable pre-peaks position relative shift for bromide solutions to the long range distance comparing with chloride solutions has also been noted. These observations do not find complete agreement with hypothesis on realization in the structure mainly inter cationic distances [3, 4] and on existence in solutions "liquid type quasi-close-packing for cations" [5, 6]. On the basis of mainly realistic explanation of the pre-peak appearance reason from [7] the authors of this paper propose their own version. Noted shift of pre-peak position with concentration decreasing has been made in accordance with consideration described earlier for lanthanide solutions [8, 9]. The conclusion about pre-peaks on IC arising nature is conditioned by ordered interionic distribution which depends not only on ionic nature but also on solution concentration. For high concentrated solutions with considerable solvent deficit the quasi-periodic inter complex distribution has been supposed. The composition of structure determined cationic complexes has also been discussed. The diluted aqueous electrolyte solutions structure is determined by simple cationic and anionic complexes equidistant distribution.

Key words: aqeous electrolyte solutions, X-ray diffraction analysis, intensity curves, small-angle maxima, structure, interparticular distancy

Совершенствование метода рентгеноструктурного анализа жидких растворов в направлении физически обоснованного модельного описания невозможно без детального анализа первичных данных. В случае растворов высоких концентраций, содержащих многозарядные катионы металлов, заслуживает внимание одна немаловажная деталь, проявляемая в начальной области кривых интенсивности рассеяния рентгеновского излучения (до 1 Å⁻¹), а именно - малоугловые максимумы или предпики. Их наличие связывается со структурным проявлением так называемой среднеудаленной упорядоченности, по некоторым мнениям не превышающей 10 Å. В качестве первопричины наблюдаемого явления выдвигались различные предположения. Более ранние объяснения усматривали равномерное распределение в растворе «тяжелых» ионов [1, 2]. Позже наличие предпиков предлагалось приписывать проявлению преимущественно межкатионных расстояний [3, 4]. Близкое же по сути современное трактование исходит из представления о «квазиплотной упаковке жидкостного типа для катионов» [5, 6]. В то же время наиболее реальной представляется гипотеза, не нашедшая дальнейшего развития у ее авторов, о том, что феномен малоугловых максимумов следует приписывать совокупности устойчивых межионных, ион-сольвентных и межсольвентных взаимодействий [7].

Представляемая работа является продолжением системного исследования проблематики малоугловых максимумов, начатой в нашей лаборатории для растворов лантаноидов [8, 9]. Целью работы являлось детальное выяснение природы данного феномена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворение хлористого алюминия в воде сопровождается высоким экзотермическим эффектом, и, как следствие, глубоким гидролизом с бурным выделением газообразного хлороводорода. По этой причине при приготовлении его насыщенного раствора из шестиводной соли квалификации «х.ч.» после достижения насыщения определялся водородный показатель среды, и, исходя из него, добавлялось расчетное количество соляной кислоты с целью сохранения стехиометрического состава растворенной соли. Менее гидролизумые насыщенные растворы хлоридов скандия и трехвалентного железа готовились растворением соответствующих шестигидратных солей квалификации «х.ч.» в слабых солянокислых растворах. Растворы хлорида и йодида цезия готовились на бидистиллированной воде. Растворы всех упомянутых солей меньших концентраций готовились последовательным разбавлением водой в соответствии с известными для них плотностноконцентрационными зависимостями [10-12].

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (Мо K_{α} -излучение, $\lambda = 0,071$ нм, циркониевый β -фильтр) в диапазоне углов 4°-130° (2 Θ) с шагом 0,1° по рентгенооптической схеме Брегга – Брентано. Проблема отсечения сопутствующего паразитного рассеяния при малых углах регистрации решалась посредством использования глубокой кюветы со свинцовыми краями, не контактирующими с раствором, и устанавливаемого над кюветой свинцового ножа при съемке до 30°. Интенсивность рассеяния от образцов регистрировали позиционно-чувствительным детектором VÅNTEC-1 (Bruker). Отснятые не менее трех раз первичные экспериментальные кривые интенсивности (КИ) усреднялись и сглаживались в программе Origin 7,5 посредством FFT-фильтрации [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве «тяжелых» частиц, а именно многоэлектронных рассеивателей рентгеновского излучения, выступают практически все многозарядные катионы. В то же время ион цезия, как наиболее тяжелый в подгруппе щелочных металлов, также может быть рассмотрен в роли многоэлектронной частицы. Представленные на рис. 1, 2 КИ растворов хлорида и иодида цезия имеют характерные водоподобные формы, и на них не отмечается присутствия острых предпиков в начальной области. Собственно, такая картина характерна для растворов галогенидов всех щелочных катионов. Таким образом, отсутствие предпиков на КИ растворов цезия не поддерживает гипотезу о чистом малоугловом вкладе от многоэлектронных частиц. Наиболее вероятным фактором для этого является многоуровневое электронное строения рассеивающих частиц, обуславливающее их удерживающую (координирующую) способность по отношению к соседям, нежели их многоэлектронный состав.



Рис. 1. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов хлорида цезия для мольных соотношений соль:вода: 1:5,2 (а), 1:10 (б), 1:20 (в), 1:40 (г), 1:80 (д). s=4πsinΘ/λ

Fig. 1. Experimental X-ray scattering intensity curves of cesium chloride aqeous solutions at salt-:water molal ratio: 1:5.2 (a), 1:10 (б), 1:20 (в), 1:40 (г), 1:80 (д). s=4πsinΘ/λ

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6



Рис. 2. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов йодида цезия мольных соотношений соль:вода: 1:18,7 (а), 1:40 (б), 1:80 (в)

Fig. 2. Experimental X-ray scattering intensity curves of cesium iodide aqeous solutions at salt-water molal ratio: 1:18.7 (a), 1:40 (6), 1:80 (B)



Рис. 3. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов хлорида алюминия мольных соотношений соль:вода: 1:15,6 (а), 1:20 (б), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)

Fig. 3. Experimental X-ray scattering intensity curves of aluminium chloride aqueous solutions at salt-water molal ratio: 1:15.6 (a), 1:20 (δ), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)

В случае исследованных хлоридных растворов трехвалентных катионов (Al^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+}) отмечается относительное подобие форм КИ для растворов близких концентраций (рис. 3-5). Кроме того, отслеживается общая тенденция изменения положения и интенсивности предпиков, отмечавшаяся нами ранее для хлоридных растворов лан-

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6



Рис. 4. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов хлорида скандия мольных соотношений соль:вода: 1:21 (а), 1:25 (б), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)

Fig. 4. Experimental X-ray scattering intensity curves of scandium chloride aqueous solutions at salt-water molal ratio: 1:21 (a), 1:25 (δ), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)



Рис. 5. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов хлорида железа (III) мольных соотношений соль:вода: 1:9,1 (а), 1:25 (б), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)

Fig. 5. Experimental X-ray scattering intensity curves of ferrum
(III) chloride aqueous solutions at salt-water molal ratio: 1:9.1 (a), 1:25 (δ), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)

таноидов [8]. В частности интенсивность предпиков снижается с понижением концентрации и одновременным вырождением их формы в случае растворов, содержащих более лёгкие катионы Al³⁺ и Sc³⁺, до слабого плеча слева от закономерно растущего основного максимума. Для области высоких концентраций наблюдается лёгкое смещение
положения предпиков в сторону малых углов, но с ростом разбавления отмечается обратное смещение (наиболее четко это проявляется для растворов хлорида железа).

Возможная причина такого смещения обсуждалась ранее для растворов лантаноидов [8, 9]. Наблюдаемые особенности связывались с изменением состава в ближнем окружении ионов, происходящем при концентрационном переходе от состояний с сильным дефицитом растворителя к полногидратным структурам.

Исходя из достаточно острой формы предпиков на КИ высококонцентрированных растворов, можно предполагать наличие некоторого псевдопериодического распределения. При структурном рассмотрении таких растворов в качестве отправной точки, определяющей их псевдопериодичность, рассматривается катионный комплекс, содержащий в своем составе, помимо растворителя, вынужденно ассоциированные противоионы. В условиях дефицита растворителя состав комплекса совпадает со стехиометрической единицей, определяемой мольным соотношением соль-вода. Для обсуждаемых 1-3 электролитов условные границы комплекса определяются между второй и третьей координационными оболочками. Привлечение спектроскопических данных в каждом конкретном случае позволяет судить о типах ионных пар, имеющих место в растворах. При этом малоугловой максимум формируется в результате вкладов от расстояния, складывающегося между соседними комплексами. Более конкретно эти расстояния определяются двумя типами взаимодействий, а именно взаимодействиями между катионами, как центрами комплексов, и между анионами, расположенными в соседствующих комплексах. В то же время псевдопериодичность не подразумевает строгого распределения анионов вокруг катиона в узлах повторяющейся (предположительно кубической) решетки, а предполагает некоторое диффузное размытие этих узлов, что, по сути, определяет близкие, но все же различающиеся междукомплексные межанионные расстояния.

При незначительном, но при этом недостаточном для образования полногидратных оболочек ионов разбавлении, происходит некоторое «разбухание» катионных комплексов, и, следовательно, увеличение межкомплексных расстояний. Этим и объясняется смещение положения предпиков в сторону меньших значений *s* на КИ. При переходе системами границ полной сольватации КИ растворов мольных соотношений 1:40 приобретают характерный водоподобный вид. При этом происходит перераспределение вкладов в предпики. Наряду с остаточными проявлениями межкомплексных расстояний, проявляются расстояния между ионами, разделенными их полными гидратными оболочками. При дальнейшем разбавлении псевдопериодичность, размываемая вкладами от собственной структуры воды, уже не проявляется, и формирование предпиков определяется совокупностью ближних межионных взаимодействий, как катион-анионных, так и анион-анионных типов.



Рис. 6. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния насыщенных водных растворов бромида (а) и хлорида (б) неодима и бромида (в) и хлорида (г) иттербия Fig. 6. Experimental X-ray scattering intensity curves of saturated aqueous solutions of neodymium bromide (a) and chloride (б) and ytterbium bromide (в) and chloride (г)

В то же время данные пилотного эксперимента, проводимого для насыщенных бромидных растворов некоторых лантаноидов, дают интересные наблюдения (рис. 6). Отмечается, что для бромидных растворов, наряду со сравнительно невысокой проявленностью предпиков (вследствие высокой поглощающей способности бромид-ионов), имеется неожидаемое относительное смещение их положения в сторону больших значений по сравнению с хлоридными растворами. Если причину предпиков объяснять только наличием устойчивых межкатионных расстояний, то замена хлоридных ионов на бромидные должна логично приводить к увеличению размеров катионных комплексов и межкатионных расстояний, и как следствие, к относительному смещению положения предпиков в малоугловую область. Сле-

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

довательно, объяснение природы предпиков исключительно межкатионными вкладами не является в полной мере достаточным.

Таким образом, обобщающим объяснением феномена предпиков на КИ кажется наличие вкладов от близких по величинам межионных расстояний, то есть совокупности устойчивых катион-катионных, анион-анионных и анион-катионных корреляций. При этом среднеудаленная упорядоченность межионного распределения в свою очередь напрямую связана с устойчивым ближним окружением ионов с «положительной» гидратацией, каковыми являются представленные трехзарядные катионы.

Применительно к оценке межионных расстояний, исходя из положения предпиков, ранее предлагались полуэмпирические ориентировочные формулы вида а = $7,4/s_m$ [2], R = $7,73/s_m$ [3, 4]. Но, чаще всего, получаемые величины неудовлетворительно вписываются в максимумы функций радиального распределения, имеющие многосоставной характер. Попытки привлечения оценоч-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Prins J.A., Fonteyne R.** // Physica. 1935. V. 2. P. 1016.
- 2. Prins J.A. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 72. DOI:
- 10.1063/1.1749611
 Дорош А.К. Структура конденсированных систем. Львов: Вища школа. 1981. 176 с.
- 4. Дорош А.К., Скрышевский А.Ф. // ЖСХ. 1967. Т. 8. № 2. С. 348.
- Alves Marques M., Cabaço I.M., de Barros Marques M.I., Gaspar A.M., de Morais C.M. // J. Phys. Condens. Matter. 2001. V. 13. N 20. P. 4367.
- Gaspar A.M., Alves Marques M., Cabaço I.M., de Barros Marques M.I., Kolesnikov A.I., Tomkinson J., Li J-C. // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 6343. DOI: 10.1088/0953-8984/16/36/002
- 7. Palinkas G., Kalman E. // Z. Naturforsch. 1981. Bd. 36A. Hf. 12. P. 1367.
- 8. Гречин О.В., Смирнов П.Р. // ЖОХ. 2014. Т. 84. N 4. С. 535.
- 9. Гречин О.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 15.
- Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа. 2005. С. 387.
- Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. / Под ред. С.А. Симановой С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал». 2004. С. 656.
- Mason C.M. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. N 7. P. 1638.
- OriginPro 7.5. Copyright 1991–2003. OriginLab Corporation. USA.

ных формул, предлагаемых в классическом малоугловом эксперименте, так же не обеспечивают достаточного соответствия. В данном случае эта проблема требует адекватной теоретической проработки.

Проведенный анализ приводит к выводу о том, что природа происхождения малоугловых пиков на КИ обусловлена упорядоченным межионным распределением, зависящим как от физико-химической природы катионов и анионов, так и от концентрации раствора. Соответственно псевдопериодическое межкомплексное распределение может рассматриваться для высококонцентрированных растворов, имеющих значительный дефицит растворителя, тогда как структура разбавленных растворов представляется равноудаленным межионным распределением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 15-43-03060 р центр а).

REFERENCES

- 1. Prins J.A., Fonteyne R. // Physica. 1935. V. 2. P. 1016
- 2. **Prins J.A.** // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 72. DOI: 10.1063/1.1749611
- 3. **Dorosh A.K.** Structure of condensed systems. L'vov: Vissha shkola. 1981. 176 p. (in Russian).
- 4. **Dorosch A.K., Skryshevskii A.F.** // Zhurn. Strukt. Khim. 1967. V. 8. N 2. P. 348 (in Russian).
- Alves Marques M., Cabaço I.M., de Barros Marques M.I., Gaspar A.M., de Morais C.M. // J. Phys. Condens. Matter. 2001. V. 13. N 20. P. 4367.
- Gaspar A.M., Alves Marques M., Cabaço I.M., de Barros Marques M.I., Kolesnikov A.I., Tomkinson J., Li J-C. // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 6343. DOI: 10.1088/0953-8984/16/36/002
- 7. Palinkas G., Kalman E. // Z. Naturforsch. 1981. Bd. 36A. Hf. 12. P. 1367.
- Grechin O.V., Smirnov P.R. // Rus. J. Gen. Chem. 2014.
 V. 84. N 4. P. 617. DOI: 10.1134/S1070363214040021
- Grechin O.V., Smirmov P.R., Trostin V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol. 2013. V. 56. N 3. P. 15 (in Russian).
- 10. Volkov A.I., Scharskiy I.M. Large chemical handbook. Minsk: Sovremennaya shkola. 2005. P. 387 (in Russian).
- New handbook of the chemist and technologist. Chemical equilibrium. Solution property. / Ed. by S.A. Simanova S.-P.: ANO NPO «Professional». 2004. P. 656 (in Russian).
- 12. Mason C.M. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. N 7. P. 1638.
- 13. OriginPro 7.5. Copyright 1991–2003. OriginLab Corporation. USA.

Поступила в редакцию 14.04.2016 Принята к опублиеованию 20.05.2016

Received 14.04.2016 Accepted 20.05.2016 T 59 (6)

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия **«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**»

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIYT 59 (6)KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA

2016

Для цитирования:

Давыдова О.И., Краев А.С., Евдокимова О.Л., Герасимова Т.В., Агафонов А.В. Растворный метод получения оптически активного многослойного покрытия диоксид титана – наносеребро на полиэфирной подложке. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 78–82.

For citation:

Davydova O.I., Kraev A.S., Evdokimova O.L., Gerasimova T.V., Agafonov A.V. Solution method for production of optically active multilayer titanium dioxide -nanosilver coatings onto polyether substrate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 78–82.

УДК 546.3-544.7

О.И. Давыдова, А.С. Краев, О.Л. Евдокимова, Т.В. Герасимова, А.В. Агафонов

Ольга Ивановна Давыдова (🖂), Антон Сергеевич Краев, Ольга Львовна Евдокимова, Татьяна Викторовна Герасимова, Александр Викторович Агафонов

Лаборатория химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: olgaivdav@mail.ru (🖾), ask@isc-ras.ru, olga_evdokimova@outlook.com, t_v_gerasimova@mail.ru, ava@isc-ras.ru

РАСТВОРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ ДИОКСИД ТИТАНА – НАНОСЕРЕБРО НА ПОЛИЭФИРНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Получено фотохромное многослойное покрытие: TiO₂/Ag/TiO₂ на пластиковом субстрате – полиэтилентерефталате растворным методом путем послойного нанесения золя нанокристаллического диоксида титана и водного раствора комплекса серебра [Ag(NH₃)₂]NO₃ с последующим фотолизом последнего в пленке для восстановления ионов серебра до наночастиц Ag с плазмонным резонансом. Изучены физико-химические и фотовольтаические свойства покрытия.

Ключевые слова: пленки, диоксид титана, рутил, анатаз, пептизация, растворный метод, серебро, плазмонный резонанс, наночастицы, золь-гель метод, фотолиз, фотохромный эффект

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

O.I. Davydova, A.S. Kraev, O.L. Evdokimova, T.V. Gerasimova, A.V. Agafonov

Olga I. Davidova (⊠), Anton S. Kraev, Olga L. Evdokimova, Tatyana V. Gerasimova, Alexander V. Agafonov Laboratory of Hybrid Nanomaterials and Supramolecular Systems, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, Russia, 153045 E-mail: olgaivdav@mail.ru (⊠), ask@isc-ras.ru, olga_evdokimova@outlook.com, t_v_gerasimova@mail.ru, ava@isc-ras.ru

SOLUTION METHOD FOR PRODUCTION OF OPTICALLY ACTIVE MULTILAYER TITANIUM DIOXIDE -NANOSILVER COATINGS ONTO POLYETHER SUBSTRATE

Photochromic multilayer TiO₂/Ag/TiO₂ coating was prepared on plastic PET substrate using a solution method. The titanium dioxide sol was successfully produced using the titanium tetraisopropoxide as precursor and the nitric acid as peptizing agent via the low-temperature sol-gel synthesis in aqueous medium. Titanium dioxide films were prepared by a sol-gel dip coating method from a colloid solution of nanocrystalline TiO_2 sol. Thus, nanocrystalline titanium dioxide sol and an aqueous solution of silver complex $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ followed by a photolysis for the reduction of silver ions to Ag nanoparticles with a plasmon resonance have been alternately deposited layer-by-layer. In result, heterostructures possessing photochromic properties were formed. The $TiO_2/Ag/TiO_2$ coating was investigated by UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction and atomic force microscope (AFM) with different resolutions. The TiO_2 crystal phase formed during temperature dehydration possesses high photoactivity as the generated nanoparticles size of about 10 nm is an optimum for the most effective absorption of a light quantum and the generation of electron-hole pairs on the surface. It was found the use of silver nanoparticles also promotes an increase in the photoactivity of a film owing to larger water adsorption on the surface of a composite due to the nanoparticle surface effect, which is promoted by a high concentration of the photogenerated holes whose presence is confirmed by composite conductivity type. Thus, the photochromic multilayer TiO₂/Ag/TiO₂ coating described in this work are expected to find important applications to the fabrication of photochromic materials, optical filters or sensors.

Key words: film, titanium dioxide, rutile, anatase, peptization, solution method, silver, plasmonic resonance, nanoparticles, sol-gel, photolysis, photochromic effect

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные проводящие пленки оксидов переходных металлов широко используются в различных оптико-электронных приборах, таких как газовые датчики [1], фотокатализаторы [2], органические светодиоды [3], ЖК мониторы [4], в «оптических фильтрах» - системах, способных к селективному поглощению света в зависимости от диапазона длин волн [5-7]. В связи с этим, актуальными являются работы, связанные с поиском новых, перспективных пленочных материалов с необходимым набором электрических и оптических свойств. Последние исследования в этой области [8] показали, что многослойные структуры слоев металла и диэлектрика или слоёв диэлектрик/металл/диэлектрик имеют перспективные электрические и оптические свойства: низкие значения удельного сопротивления, фотохромные и фотокаталитические свойства,

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

высокие значения коэффициента пропускания в видимой части спектра.

В настоящей работе приводится растворный низкотемпературный метод получения многослойного оптически активного покрытия на основе слоев наноразмерного диоксида титана (полупроводника) и наносеребра: TiO₂/Ag/TiO₂. Диоксид титана был выбран в качестве оксидного полупроводникового слоя из-за его широких возможностей практического применения: от преобразователей солнечной энергии [9] и фотокатализаторов [10] до создания самоочищающихся противотуманных покрытий [11]. Уникальность фотокаталитической способности TiO₂ определяется близостью термодинамических параметров полиморфных модификаций TiO₂ (рутила и анатаза), высокой прочностью связи Ті-О и невысоким значением окислительно-восстановительного потен-

циала перехода состояний с различными степенями окисления титана. Необходимым фактором увеличения фотокаталитичсекой и фотовольтаической способности диоксида титана служит повышение окристаллизованности его смешанной кристаллической структуры рутила и анатаза, которая, как правило, достигается воздействием температур порядка 400 °С и выше. Это требует высоких экономических затрат, поэтому альтернативным методом для решения указанной проблемы может служить разрабатываемый в данной работе низкотемпературный золь-гель метод получения плёнки окристаллизованного диоксида титана. Выбор наноразмерного серебра в качестве металла для многослойного покрытия связан с наличием плазмонного резонанса в спектрах поглощения серебряных наночастиц, кроме того серебро обладает низким значением удельного сопротивления, плёнки на его основе прозрачные в видимой части спектра и относительно легко получаются фотолизом соединений серебра. Основой для нанесения покрытия мы выбрали полимерный субстрат – полиэтилентерефталат (ПЭТ), который, являясь хорошим диэлектриком (диэлектрическая константа 3,25), химически стоек по отношению ко многим растворителям, термостоек $(T_{mn} = 250 \text{ °C})$ и по прозрачности не уступает стеклу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изопропоксид титана C₁₂H₂₈O₄Ti (98%, Aldrich), азотную кислоту (65% HNO₃, Aldrich), изопропиловый спирт C₃H₇OH классификации «осч», нитрат серебра AgNO3 «х.ч.», раствор аммиака NH₃ 5M «х.ч.». Золь нанокристаллического диоксида титана был получен согласно методу, представленному в работе [12]. В водный раствор азотной кислоты, нагретый до 70 °C, приливали по каплям раствор изопропоксида титана в изопропиловом спирте (PrOH : Ti = =3,5; H_2O : Ti \approx 90; H^+ : Ti = 0,2), полученную смесь нагревали до 80 °С и перемешивали в течение 16 ч. Густой белый золь превращался в полупрозрачный устойчивый гель, который использовали для нанесения пленок TiO₂. Пленки наносили на пластиковую подложку, предварительно обезжиренную раствором ПАВ и промытую водой и спиртом. Подложка опускалась в гель TiO₂ и вытягивалась специальным устройством с постоянной скоростью 8 см/мин. Затем пленка сушилась при температуре 130 °С в течение 30 мин. Далее для получения плёнки коллоидного серебра на плёнку диоксида титана наносили слой раствора аммиачного комплекса серебра, который фотолизом переводится в состояние коллоидного серебра, и пленочное покрытие TiO₂/Ag приобретало фотохромные свойства [13]. На полученный слой ТіО2 наносили 0,01М раствор [Аg(NH₃)2]NO3 методом вытягивания, пленка сушилась сначала на воздухе 30 мин, затем при 130 °C 60 мин, после чего покрытие подвергали УФ облучению в течение 15 мин УФ лампой мощностью 6 Вт, длиной волны облучения 366 нм. Затем в соответствии с выше изложенными операциями наносили еще слой TiO_{2.} Полученное покрытие было подвергнуто структурному анализу, исследованиям УФ и видимой спектроскопии и фотополяризационным измерениям. Данные рентгеновской дифракции были получены с использованием оборудования Bruker D8 Advance с молибденовым анодом CuKa $(\lambda = 0,15418$ нм). Спектральные характеристики были получены на спектрофотометре PG Instruments T70 + UV/Vis. Анализ микроструктуры поверхности пленок проводили с помощью атомносилового микроскопа Р47Н СЗМ Solver - PRO с различным разрешением. Измерение фотополяризационных характеристик пленок проходило на установке фотоэлектрохимической поляризации [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ изображение поверхности пленки диоксид титана/серебро, представленное на рис. 1, показывает, что образец имеет однородную структуру с размером частиц около 20 нм. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2) использование золь-гель метода при синтезе диоксида титана с участием HNO₃ в качестве пептизатора приводит к формированию кристаллитов анатаз-брукитной модификации, что важно при формировании фотокатализатора, поскольку смесь анатаза и брукита проявляет наилучшие фотокаталитические свойства для большого числа органических соединений [15]. Таким образом, получена хорошо окристаллизованная форма TiO₂ растворным низкотемпературным методом.

Существенно увеличивает фотокаталитическую активность катализатора модифицирование его поверхности благородными металлами. Различие энергий на поверхности раздела фаз полупроводник/металл определяет переход электронов металла в запрещенную зону полупроводника, способствует вторичному протеканию электронов между металлом и электроно-акцептором. При этом увеличивается фотоактивность гибридного материала, появляется возможность возникновения фотохромного эффекта. На рис. 3 представлены спектры поглощения пленочного покрытия TiO₂/Ag/TiO₂, в УФ и видимой части спектра. Наличие пика плазмонного резонанса ($\lambda = 480$ нм) в спектре поглощения покрытия связано с появлением на поверхности диоксида титана наночастиц серебра (Ag⁰) после УФ облучения пленки (кривая 1, рис. 3). Покрытие при этом приобретает интенсивно красно-коричневое окрашивание, характерное для коллоидного серебра. Окраска постепенно светлеет в течение 40 минут после прекращения УФ облучения, при этом снижается пик плазмонного поглощения (рис. 3, кривая 2).



Рис. 1. 3D (a) и 2D (б) СЭМ изображения поверхности плёнки TiO₂/Ag Fig. 1. 3D (a) and 2D (б) SEM images of the TiO₂/Ag surface film



Рис. 2. Рентгенограмма покрытия TiO₂/Ag после УФ облучения: 1 – серебро, 2 – анатаз, 3 – брукит Fig. 2. XRD pattern of TiO₂/Ag coating after UV-irradiation: 1 – silver, 2 – anatase, 3 – brookite



Рис. 3. Спектры поглощения покрытия $TiO_2/Ag/TiO_2$ в УФ и видимой части спектра сразу после обработки УФ облучением (кривая 1, фото2) и через 40 мин (кривая 2, фото1) Fig. 3. The UV-Vis absorption spectra of $TiO_2/Ag/TiO_2$ coating directly after UV - treatment (curve 1, photo 2) and after 40 min (curve 1, photo 1)

На рис. 3 приведены покрытия TiO₂/Ag/TiO₂ на полиэтилентерефталатной подложке сразу после облучения УФ лампой (изображение справа) и через 40 мин (левое изображение). Эффект фотохромного изменения окраски покрытия может быть использован для получения самоочищающейся ткани под действием УФ облучения, что продемонстрировано на рис. 4. На ткань с нанесенным многослойным покрытием TiO₂/Ag/TiO₂ воздействовали УФ лампой через круглый трафарет, появившееся пятно исчезло через 30 мин, после повторного воздействия УФ светом, последовательность обесцвечивания вновь появившегося окрашивания повторяется. После пятого цикла фотохромного окрашивания/обесцвечивания время исчезновения окраски увеличивается в в 1,5-2 раза.



Рис.4. Фотохромное изменение окраски покрытия TiO₂/Ag/TiO₂, нанесенного на ткань, через равные промежутки времени (10 мин) Fig.4. Photochromic color change in the TiO₂/Ag/TiO₂ costed or

Fig.4. Photochromic color change in the $TiO_2/Ag/TiO_2$ coated on fabric over regular intervals of time (10 min)

Фотохромный эффект становится возможным в связи с увеличением фотоактивности полученной структуры TiO2/Ag/TiO2. Оценка фотоактивности была произведена по результатам сравнительного анализа прироста фото эдс в пленках при облучении УФ-лампой, результаты представлены в таблице.

> Таблица измерений пле-

Результаты фотополяризационных измерений пленок на основе диоксида титана и серебра *Table*. Photoactivity and conductivity type of modified and non-modified titanium dioxide films

Образец	Фото эдс, мВ	Тип проводимости
TiO ₂ +Ag	64	p-
Ag	4,7	p-
TiO ₂	15	n-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Min B.K., Choi S.D. // Sensors Actuators. 2004. B. 98. P. 239-244.
- Poznyak S.K., Golubev A.N., Kulak A.I. // Science 2000. V. 454. P. 396-401.
- Nam E., Kang Y.H., Jung D., Kim Y.S. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 6245-6252.
- 4. Lee B.H., Kim I.G., Cho S.W., Lee S.H. // Thin Solid Films. 1997. V. 302. P. 25-30.
- KimS.S., NaS.I., Jo J., Kim D.Y., Nah Y.C. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. N 7. P.073307-073311.
- Chen C.P., Lin P.H., Chen L.C., Ke M.Y., Cheng Y.W., Huang J.J. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 245204-24510.
- 7. Kiristi M., Gulec A., Bozduman F., Oksuz L., Oksuz A.U., Hala A. // Thin Solid Films. 2014. V. 567. P. 32-37.
- 8. Neghabi M., Behjat A., Ghorashi S.M.B., Salehi S.M.A. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 5662-5667.
- Ciston S., Lueptow R.M., Gray K.A. // J. Membrane Sci. 2008. V. 320. N 1/2. P. 101-107.
- 10. Krogman K., Zacharia N.S., Grillo D.M., Hammond P.T. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1924-1930.
- Thompson T.L., Yates J.T. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 44284453-44284458.
- 12. Agafonov A.V., Vinogradov V.V. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 49. P. 180-185.
- Tricot F., Vocanson F., Chaussy D., Beneventi D., Reynayd S., Lefkir Y. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 61305-61312.
- 14. Агафонов А.В., Виноградов А.В. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 7. С 79-81.
- Gopal M., Moberly Chan W.J., De Jonghe L.C. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 6001–6008.

Из данных фотополяризационных измерений следует, что наибольший прирост фотоотклика (фото-эдс) наблюдается в системе TiO₂/Ag, что, по-видимому, обусловлено высоким поглощением квантов света серебряными наночастицами. Кроме того, модифицирование пленок чистого диоксида титана наночастицами серебра приводит к изменению знака величины фото-эдс, что может быть вызвано изменением стехиометрии в области контакта металл-полупроводник, а также появлением электронных ловушек при поверхностном допировании наночастицами серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-43-03148).

REFERENCES

- Min B.K., Choi S.D. // Sensors Actuators. 2004. B. 98. P. 239-244.
- Poznyak S.K., Golubev A.N., Kulak A.I. // Science. 2000. V. 454. P. 396-401.
- Nam E., Kang Y.H., Jung D., Kim Y.S. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 6245-6252.
- 4. Lee B.H., Kim I.G., Cho S.W., Lee S.H. // Thin Solid Films. 1997. V. 302. P. 25-30.
- KimS.S., NaS.I., Jo J., Kim D.Y., Nah Y.C. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. N 7. P. 073307-073311.
- Chen C.P., Lin P.H., Chen L.C., Ke M.Y., Cheng Y.W., Huang J.J. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 245204-24510.
- 7. Kiristi M., Gulec A., Bozduman F., Oksuz L., Oksuz A.U., Hala A. // Thin Solid Films. 2014. V. 567. P. 32-37.
- Neghabi M., Behjat A., Ghorashi S.M.B., Salehi S.M.A. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 5662-5667.
- Ciston S., Lueptow R.M., Gray K.A. // J. Membrane Sci. 2008. V. 320. N 1/2. P. 101-107.
- 10. Krogman K., Zacharia N.S., Grillo D.M., Hammond P.T. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1924-1930.
- Thompson T.L., Yates J.T. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 44284453-44284458.
- Agafonov A.V., Vinogradov V.V. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 49. P. 180-185.
- Tricot F., Vocanson F., Chaussy D., Beneventi D., Reynayd S., Lefkir Y. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 61305-61312.
- 14. Agafonov A.V., Vinogradov A.V. // Khimiya Vysokikh Energiy. 2008. V. 42. N 7. P. 79-81 (in Russian).
- Gopal M., Moberly Chan W.J., De Jonghe L.C. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 6001–6008.

Поступила в редакцию 29.04.2016 Принята к опублиеованию 18.05.2016

Received 29.04.2016 Accepted 18.05.2016 Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

Для цитирования:

Иванов К.В., Агафонов А.В., Алексеева О.В. Механохимический синтез титаната кальция и исследование его фотокаталитической активности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 83–88. **For citation:**

Ivanov K.V., Agafonov A.V., Alexeeva O.V. Mechanochemical synthesis of calcium titanate and research of its photocatalytic activity. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 83–88.

УДК 532.135

К.В. Иванов, А.В. Агафонов, О.В. Алексеева

Константин Викторович Иванов (Д), Александр Викторович Агафонов, Ольга Владимировна Алексеева

Лаборатория «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: ivk@isc-ras.ru (⊠), ava@isc-ras.ru

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Представлены результаты механохимического синтеза титаната кальция и его структурные изменения при нагревании. Проведены исследования с использованием рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Ключевые слова: механохимический синтез, титанат кальция, термическая обработка, фотокаталитическая активность

K.V. Ivanov, A.V. Agafonov, O.V. Alexeeva

Konstantin V. Ivanov (运), Alexandr V. Agafonov, Olyga V. Alexeeva Laboratory of Chemistry of Hybrid Nanomaterials and Supramolecular Systems, G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: ivk@isc-ras.ru (运), ava@isc-ras.ru, ova@isc-ras.ru

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF CALCIUM TITANATE AND RESEARCH OF ITS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Recently much attention is paid to the synthesis and study of the properties of inorganic materials, based on alkaline earth titanates with a perovskite structure that have various polymorphic forms depending on the temperature. Calcium titatanat (CaTiO₃) can be selected from the variety of perovskites because of its relatively high dielectric constant, unique photochemical properties, chemical stability, and compatibility with biological tissues, which leads to its application in microelectronics, photocatalysis and biomedicine as bone implants. In this paper, a solidphase synthesis of calcium titanate was carried out by ceramic technology using mechanochemistry methods. This method allows to obtain calcium titanate directly by mechanochemical activation from the initial mixture of Ca $(OH)_2$ and TiO₂, which significantly reduces the energy consumption for its production. Structural changes in the synthesized material during calcination at 120 °C, 200 °C, 400 °C, 600 °C, and 800 °C were studied. The particle size and specific surface area of powders synthesized and calcined at 800 °C was measured by laser diffraction ("Analysette 22") and the low temperature (77K) nitrogen adsorption-desorption vapor, respectively. The phase composition of the obtained materials was studied by X-ray diffraction. It was found on the basis of studies of the particle size distribution that synthesized and calcined powders contain nanoparticles with sizes of 377 and 422 nm. The samples of CaTiO₃ calcined at 120 °C and 800 °C have a mesoporous structure, the specific surface area was 46 and 7 m²/g, respectively, and average pore size in powders was 4 nm. It was found by the X-ray diffraction technique that the uncalcined sample contains admixtures of CaCO₃ and TiO₂ that can be removed completely at 600 °C. The photocatalytic activity of the synthesized material has been studied by the example of Rhodamine B dye decoloration on the calcium titanate calcined at 800°C. It was found that the decomposition degree of dye in solution was 77% for 80 min at a 6.7% shadow adsorption.

Key words: mechanochemical synthesis, calcium titanate, heat treatment, photocatalytic activity

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время уделяется большое внимание синтезу и исследованию свойств неорганических материалов на основе щелочноземельных титанатов со структурой перовскита, обладающих различными полиморфными формами в зависимости от температуры. Из всего многообразия перовскитов можно выделить титанат кальция (CaTiO₃), имеющий довольно высокую диэлектрическую проницаемость, уникальные фотохимические свойства, химическую стабильность и совместимость с биологическими тканями, что обусловливает его применение в микроэлектронике, фотокатализе и биомедицине в качестве имплантов костных тканей [1, 2].

Для получения титаната кальция используют растворные (золь-гель, соосаждение, гидротермальный) и твердофазные способы [3]. Традиционно твердофазный синтез смеси осуществляют путем спекания CaCO₃ с TiO₂ при температуре 1300 °C [4]. Однако синтез керамического материала данным методом имеет ряд недостатков, таких как длительная высокотемпературная обработка, неоднородное распределение полученных частиц в микрометровом диапазоне, образование агломератов и наличие примесей.

Использование методов механохимии позволяет снизить температуру отжига материала и фазовых превращений, осуществлять синтез ультрадисперсных биокерамических порошков и повысить реакционную способность частиц за счет увеличения площади поверхности образцов [5]. Механохимический синтез традиционно проводят в мельницах высокой интенсивности, таких как вибро-, планетарные и колебательные. Наиболее широко используемыми являются планетарные мельницы с мелющими телами в форме шаров, выполненных из стали, корунда или циркония. [6-8] При этом свойства полученных механохимическим способом порошков щелочноземельных титанатов будут зависеть от типа используемых мельниц, мелющих тел и условий механохимической обработки. [9].

Цель работы – твердофазный синтез титаната кальция по керамической технологии и исследование его структуры, сорбционных свойств, фотокаталитической активности в реакции фотодеструкции органического красителя родамина Б.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанат кальция получали твердофазным методом путем механохимической обработки в шаровой мельнице гидроксида кальция (Ca(OH)₂) и диоксида титана (TiO₂), взятых в стехиометрическом молярном соотношении CaO:TiO₂, соответствующем CaTiO₃, в течение 1 ч. Все используемые реагенты SIGMA-Aldrich.

Механическая активация образцов выполнена в лабораторной ролико-кольцевой вибромельнице VM-4 (ЧССР) с частотой колебания 930 мин⁻¹ и достигаемом ускорении 3g. Мелющие тела и рабочие органы мельницы изготовлены из стали ШХ-15, диаметр размольной камеры 110 мм, масса мелющих тел 1100 г.

Размер частиц порошка определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе "Zetasizer Nano ZS" (Malvern Instruments) в диапазоне от 0,3 нм до 10 мкм. Текстурные характеристики (удельная площадь поверхности, диаметр пор, размер частиц) определяли на анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 1200e.

Структуру синтезированных порошков изучали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-2 с источником излучения Cu Kα и напряжением 40 кВ (погрешность измерений составила 0,02%).

Средний размер кристаллита, был рассчитан по уравнению Шеррера:

 $D = 0.94\lambda/(B\cos\theta),$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; В – ширина полувысоты пика; θ – угол дифракции.

Термический анализ исследуемых порошков с учетом масс-спектров отходящих газов был проведен на NETZSCH STA 409 C/CD в инертной атмосфере газа Ar.

ИК спектры синтезированного материала в виде таблеток с КВг регистрировали на инфракрасном фурье-спектрометре VERTEX 80V.

Фотокаталитическую активность порошка изучали спектрофотометрически при облучении раствора родамина в суспензии 0,043 г порошка фотокатализатора в 1 л кварцевой термостатируемой ячейке ультрафиолетовым светом. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Установка подробно описана в работе [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты распределения частиц механохимически синтезированных, а затем термически обработанных при различных температурах порошков титаната кальция. Как видно из рис. 1 увеличение размера частиц CaTiO₃ с ростом температуры отжига (337 нм при 120 °C до 422 нм при 800 °C) по-видимому, связано с их агломерацией и спеканием, которое происходит за счет холодной сварки под действием сильной пластической деформации и разрушения частиц материала.

Сорбционные характеристики порошков титаната кальция были получены по результатам адсорбции и десорбции паров азота при 77 К (рис. 2). На рис. 2 в качестве примера приведены изотермы адсорбции азота на образцах CaTiO₃, прокаленных при 120 °C и 800 °C.

Данные изотермы имеют петлю гистерезиса, что обусловлено объемной конденсацией пара в капиллярах пористого материала: опорожнение капилляра происходит при меньшем давлении,

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

чем его заполнение. По классификации IUPAC такой вид изотерм обычно свойственен непористым или макропористым твердым телам, имеющим щелевидные (рис. 2, кр. 1) и клиновидные (рис. 2, кр. 2) поры. На основании изотерм сорбции и десорбции были определены общая удельная поверхность CaTiO₃ и диаметр пор порошка, которые составили при 120 °C S_{уд.} = 46 м²/г, D_{пор} = 4 нм, а при 800 °C S_{уд.} = 7 м²/г, D_{пор} = 3 нм соответственно. Уменьшение удельной поверхности порошка и объема пор с ростом температуры отжига, возможно, связано с процессами спекания и разложением карбоната кальция. Исследование текстуры порошков титаната кальция показало, что они имеют мезопористую структуру.

Результаты рентгенофазового анализа исходной смеси, состоящей из гидроксида кальция, диоксида титана и карбоната кальция (start mix) и



Рис. 1. Распределение частиц CaTiO₃ по размерам полученного МХА и прокаленного при 1 – 120 °C и 2 – 800 °C

Fig. 1. Distribution of CaTiO₃ particle size obtained by mechanochemical synthesis and calcinated at 1 - 120 °C and 2 - 800 °C



Рис. 2. Изотермы сорбции - десорбции азота на образцах CaTiO₃ прокаленного 1 – при 120 °C и 2 – при 800 °C. Fig. 2. Isotherms of nitrogen sorbtion on CaTiO₃ samples calcinated 1 – at 120 °C and 2 – at 800 °C

механохимически синтезированных, а затем термически обработанных порошков при 120 °C, 200 °C, 400 °C, 600 °C и 800 °C в течение 1 ч (рис. 3), позволили установить изменения структуры в процессе термической эволюции. Идентификацию рефлексов на рентгенограммах проводили в соответствии с базой JCPDS № 22-0153.

Результаты рентгенофазового анализа исходной смеси порошков Ca(OH)₂ с TiO₂, термически обработанной при 120 °C и 800 °C в течение 1 ч (рис. 4), позволили установить изменения структуры в процессе отжига материала. Появление рефлексов при углах 120 °C в области 2 θ = 17,53 ; 27,45 ; 36,53 ; 47,12 отностятся к Ca(OH)₂. Рефлексы при углах 2 θ = 25,28 ; 34,44 ;37,80 ; 48,05 ; 50,80 и 53,89 TiO₂ 2 θ = 53,96 ; 62,91 соответсвуют CaCO₃.

На рентгенограмме механохимически обработанных, затем прокаленных при различных температурах образцах наблюдаются рефлексы в области углов $2\theta = 32,11$; 47,54; 59,05 и 69,45, относящиеся к фазе титаната кальция.



Рис. 3. РФА термической эволюции синтезированного материала. 1 – исходная смесь; 2 – отжиг при 120 °C; 3 – отжиг при 200 °C; 4 – отжиг при 400 °C; 5 – отжиг при 600 °C; 6 – отжиг при 800 °C Fig. 3. X-ray diffraction of thermal evolution of the synthesized

material. 1 – initial mixture; annealing at: , 2 – 120 °C, 3 – 200 °C, 4 – 400 °C, 5 – 600 °C, 6 – 800 °C

Кроме того, при отжиге порошков до 400 °C на дифрактограммах появляются рефлексы в области $2\theta = 25,28$; 34,44; 50,80, соответствующие непрореагировавшей части диоксида титана в фазе анатаза. Рефлексы при углах $2\theta = 17,53$; 27,45 и $2\theta = 53,96$; 62,91 отвечают гидроксиду и карбонату кальция, соответственно. Карбонат кальция образуется в результате взаимодействия Са(OH)₂ с CO₂, присутствующим в воздухе, что согласуется с результатами термического анализа. Дальнейшая термическая обработка приводит к спеканию оксида кальция с диоксидом титана, формируя CaTiO₃ в орторомбической фазе [10].

Сравнительный анализ исходной смеси и механохимически обработанных образцов позволил выявить некоторые различия в фазовом составе. Прокаливание исходной смеси при 800 °C приводит к образованию титаната кальция при $2\theta = 32,11$; 47,54; 59,05 и 69,45 и совместному присутствию не прореагировавшего TiO₂ $2\theta = 25,28$; 34,44; 37,80; 48,05; 50,80, а также Ca(OH)₂ $2\theta = 17,53$; 27,45 и CaCO₃ $2\theta = 53,96$; 62,91 (рис. 4). Из рис. 4 видно, что на дифрактограмме механохимически обработанного и прокаленного при 800 °C порошка наблюдается сформированная фаза CaTiO₃ без примесей.



2 - 800 °C; 3 - 800 °C MXA

Fig. 4. X-ray analysis of initial mixture of Ca(OH)₂ with TiO₂. 1 – 120 °C; 2 – 800 °C; 3 – 800 °C (mechanochemical synthesis)

Анализ термической эволюции фазового состава порошков после ступенчатого отжига в течение 1 ч в атмосфере воздуха показал, что с повышением температуры для механохимически обработанных образцов происходит увеличение размеров кристаллитов от 17 нм при 120 °C до 28 нм при 800 °C в соответствии с главным рефлексом для CaTiO₃ $2\theta = 33,14$ [10].

На рис. 5 приведена зависимость размера кристаллитов от объема пор, определенных методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота механохимически обработанных образцов смеси Ca(OH)₂ с TiO₂. Отмечено, что с ростом кристаллической фазы объем пор порошков уменьшается.



Рис. 5. Зависимость объема пор от размера кристаллитов механохимически обработанной смеси Ca(OH)₂ с TiO₂

Fig. 5. The dependence of the pore volume of the crystallite size for mechanochemical treated mixture of Ca(OH)₂ with TiO₂



Рис. 6. а) термограмма CaTiO₃, где $1 - T\Gamma$, $2 - ДT\Gamma$, 3 - ДCK; б) ионные токи титаната кальция, где $1 - H_2O$, $2 - CO_2$ Fig. 6. a) Thermogram of CaTiO₃, where 1 - TG, 2 - DTG, 3 - DSC; б) ion currents of calcium titanate, where $1 - H_2O$, $2 - CO_2$

Термический анализ полученного материала с учетом масс-спектров отходящих газов (рис. 6) позволил детально рассмотреть процессы, протекающие при термодеструкции. Как видно из рис. 6 (а), на термограмме механохимически обработанной смеси титаната кальция наблюдаются пики в

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

интервале температур от 50 °C до 300 °C и от 300 °C до 540 °C, что вызвано удалением адсорбированной и химически связанной воды соответственно, при этом убыль массы составила 7%. Потеря массы образца (4%) при температурах 540-730 °C обусловлена разложением карбоната кальция. Согласно представленным результатам термического анализа, все химические процессы в механохимически синтезированном образце завершаются к 730 °C.

ИК спектры порошка синтезированного материала, термически обработанного при различных температурах, приведены на рис. 7. Полученные результаты показывают, что удаление из материала карбонатных включений, отвечающих колебаниям связи С-О при 1456 см⁻¹ и 860 см⁻¹, в виде CaCO₃, завершается в интервале температур от 600 до 800 °С, что согласуется с результатами термического и рентгенофазового анализов. [11, 12] Наличие пика, характеризующего колебание С-О при 1456 см⁻¹ в отожженном материале при 800 °С, вероятно обусловлено адсорбированным на материале CO₂ из воздуха. Размытый пик при 569 см⁻¹, характеризует наличие связей Ca-Ti-O [13].



Рис. 7. ИК спектры термической эволюции синтезированного материала, где1 – 120 °C, 2 – 200 °C, 3 – 400 °C, 4 – 600 °C, 5 – 800 °C

Fig. 7. IR spectra of the thermal evolution of synthesized material, where 1 - 120 °C, 2 - 200 °C, 3 - 400 °C, 4 - 600 °C, 5 - 800 °C

Фотокаталитическая активность синтезированного материала была изучена на примере реакции фотокаталитического деколорирования красителя родамина Б на прокаленном при 800 °С титанате кальция. Суспензия подвергалась облучению ультрафиолетовым излучением лампы высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Зависимость степени деколорирования от времени облучения раствора родамина Б в суспензии титаната кальция приведена на рис. 8.



Рис. 8. Зависимость степени разложения красителя родамина в 0,1% суспензии на основе синтезированного титаната кальция, прокаленного при 800 °С, от времени облучения ксеноновой лампой

Fig. 8. Degree of decomposition of rhodamine dye in 0.1% suspension based on the synthesized calcium titanate calcinated at 800 °C on the time of irradiation by the xenon lamp

Как следует из графика, степень разложения красителя в растворе составила 77% за 80 мин, где величина теневой адсорбции составила 6,7%.

Вероятный механизм генерации фотокаталитической активности титаната кальция под действием УФ облучения выглядит следующим образом:

$$CaTiO_{3} + hv \rightarrow CaTiO_{3} + (h + e)$$

$$O_{2} + e \rightarrow O_{2}^{-}$$

$$H + H_{2}O \rightarrow H + + OH$$

$$OH + RH \rightarrow H2O + R$$

$$R + O_{2} \rightarrow ROO \rightarrow CO_{2}$$

Таким образом, использование механохимического метода синтеза позволит получать мезопористые порошки CaTiO₃ при более низкой температуре порядка 800 °С, по сравнению с традиционным керамическим способом, где температура спекания составляет 1300 °С, что существенно снизит энергозатраты на его производство.

Выражаем благодарность центру коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физикохимических исследований», а также к.х.н. Н.Е. Кочкиной, к.т.н. Р.Н. Румянцеву и к.т.н. А.А. Ильину за помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена при поддержке Грант № 15-43-03034-р центр а.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

- 1. Tyliszczak B., Gaca K. Z., Sobczak-Kupiec A., Dulian P. // J. of the European Ceramic Society. 2010. V. 34. P. 2259– 2264.
- Sun L., Berndt C. C., Gross K. A., Kucuk A. // J. Biomed. Mater. Res. 2001. V. 58. P. 570-592.
- Mallik P. K., Biswal G., Patnaik S.C., Senapati S. K. // Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 75. P. 29-35.
- 4. Kay H.F., Bailey P.C. // J. Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 219–226.
- 5. **Palaniandy S., Jamil N.H.** // J. of Alloys and Compounds. 2009. V. 476. P. 894–902.
- Venkataraman K.S., Narayanan K.S. // J. Powder Technol. 1998. V. 96. P. 190–201.
- Berbenni V., Marini A. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5279–5282.
- Jean M., Nachbaur V. // J. Alloys Compd. 2008. V. 454. P. 432–436.
- 9. Wieczorek-Ciurowa K., Dulian P., Nosal A., Domagała J. // J. Therm Anal Calorim. 2010. V. 101. P. 471–477.
- 10. Gaikwad S.S., Borhade A.V., Gaikwad V.B. // J. Der Pharma Chemica. 2012. V. 4. N 1. P. 184-193.
- 11. Han C., Yang H., Xue X.X. // J. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2014. V. 24. P. 3215–3220.
- 12. Wieczorek-Ciurowa K., Dulian P., Nosal A., Domagała J. // J Therm Anal Calorim. 2010. V. 101. P. 471–477.
- Zhang D., Wang M., Ren G.J., Song E.J. // J. Materials Science and Engineering. 2013. V. 33. P. 4677–4683.

Поступила в редакцию 21.04.2016 Принята к опублиеованию 25.05.2016

Received 21.04.2016 Accepted 25.05.2016 Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

Для цитирования:

Гришина Е.П., Раменская Л.М. Свойства ионной жидкости бромида 1-бутил-3-метилимидазолия и ее смесей с водой и бромидами серебра, меди и тантала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 89–96. **For citation:**

Grishina E.P., Ramenskaya L.M. Properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid and its blends with water and bromides of silver, copper and tantalum. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 89–96.

УДК 544.03; 544.06

Е.П. Гришина, Л.М. Раменская

Елена Павловна Гришина (🖾), Людмила Михайловна Раменская

Лаборатория «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных процессов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: epg@isc-ras.ru (⊠), lmr@isc-ras.ru

СВОЙСТВА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ БРОМИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И ЕЕ СМЕСЕЙ С ВОДОЙ И БРОМИДАМИ СЕРЕБРА, МЕДИ И ТАНТАЛА

Для ионных жидкостей на основе бромида 1-бутил-3-метилимидазолия BMImBr-H₂O, BMImBr-AgBr, BMImBr-CuBr₂ и BMImBr-TaBr₅ приводятся данные о гигроскопичности, температурах плавления, стеклования и декомпозиции, плотности, вязкости, удельной электропроводности, электрохимических и коррозионных свойствах. Показано, что свойства бинарных систем определяются взаимодействием компонентов с образованием частиц более сложного состава.

Ключевые слова ионные жидкости, бромид 1-бутил-3-метилимидазолия, бромиды металлов, физико-химические свойства

E.P. Grishina, L.M. Ramenskaya

Elena P. Grishina (🖾), Ludmila M. Ramenskaya

Laboratory of Structure and dynamics of molecular and ion-molecular solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: epg@isc-ras.ru (🖾), lmr@isc-ras.ru

PROPERTIES OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BROMIDE IONIC LIQUID AND ITS BLENDS WITH WATER AND BROMIDES OF SILVER, COPPER AND TANTALUM

Ionic liquids with N,N'-dialkylimidazolium cation characterized now as "green" solvents are investigated intensively to find their practical application. In this research the physicalchemical, electrochemical and corrosion properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide (BMImBr) and its blends with water and bromides of silver (I), cupper (II) and tantalum (V) were studied. BMImBr is a hygroscopic ionic liquid and in depending on a water content can exists as a solid, liquid, metastable supercooled melt, and two-phase system – liquid and crystalline hydrate

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

of BMImBr×0.5H₂O composition. At 1:1 components ratio the structural transformation of the melt (CH₂O<50 mol%) \leftrightarrow the solution (CH₂O>50 мoл.%) was observed. The BMImBr ionic liquid is a good solvent towards bromides of silver (I), cupper (II) and tantalum (V). These salts destroy the inter- and intramolecular interactions of BMImBr and generate the complex metal-containing ions with Br anion of ionic liquid. As a result the glass temperature and the density increased, the melting point decreased and on isotherms of dynamic viscosity and specific electro conductivity a distinct minimum was observed at the low concentration range of the salt. Electrochemical window of BMImBr is 1.9 V and it is limited by bromide ions oxidation in the anodic potential range and by imidazolium cations reduction in the cathodic potential range. Additions of the water and the metals salt are an electrochemical active. In their presence the redox processes proceeds inside of the electrochemical window and the discharge-ionization process is the limiting steps. From IL studied the thin films of silver and copper can be deposited with good adhesion on metal substrates including tantalum and titanium. Investigated ionic liquids are a corrosive fluid, and corrosion of the metal increases dramatically in the presence of the same cations.

Key words: ionic liquid bromide, 1-butyl-3-methylimidazolium, metal bromides, physicochemical properties

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные при комнатной температуре соли (room temperature molten salts - RTMS) или ионные жидкости (ionic liquids – IL, ИЖ) представляют собой сравнительно новый и постоянно расширяющийся класс соединений. Находясь в расплавленном состоянии при обычных температурах, соли с крупным гетероциклическим органическим катионом и крупным органическим или неорганическим анионом демонстрируют высокую электропроводность, соизмеримую с электропроводностью водных растворов сильных электролитов. Благодаря широкому температурному диапазону жидкого состояния (до минус 70-90°С), высокой химической и термической стабильности, широкому «электрохимическому окну», ионные жидкости становятся привлекательными объектами для использования в электрохимических накопителях и преобразователях энергии в качестве электролитов, а также в технологиях специального назначения.

Ионные жидкости представляют собой неводные системы с возможностью создания чрезвычайно высоких концентраций растворенных в них солей металлов. Они могут быть успешно использованы для электрохимического и химического осаждения тонких слоев высокоэлектропроводных металлов (серебра, меди), хорошо сцепленных с металлом-основой, включая вентильные металлы (титан, тантал, ниобий и др.). В связи с этим важной научно-практической задачей является изучение физико-химических, электрохимических и коррозионных свойств ионных жидкостей. В данной работе приводится обзор выполненных в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН экспериментальных исследований ионной жидкости бромида 1-бутил-3-метилимидазолия и ее смесей с водой и бромидами серебра, меди и тантала.

ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Общие свойства

Ионная жидкость бромид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr, M_w 219,12) – соль N-метилимидазола и 1-бромбутана, получена по реакции квартенизации, описанной в работах [1, 2]. Структура BMImBr (приведена ниже) подтверждена методами тонкослойной хроматографии, хроматомасс-, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

ВМІтВг гигроскопичен, в зависимости от содержания воды ($C_{\rm H_{2O}}$, масс.%) может находиться в различных фазовых состояниях: твердая соль ($C_{\rm H_{2O}} < 1$), метастабильный переохлажденный расплав ($1 < C_{\rm H_{2O}} < 6$), двухфазная система – жидкая фаза и кристаллогидрат состава ВМІтВг×0,5H₂O ($C_{\rm H_{2O}} ~ 6-7$) и гомогенная жидкость ($C_{\rm H_{2O}} > 7-8$). Скорость абсорбции атмосферной влаги уменьшается с увеличением $C_{\rm H_{2O}}$ в исходной ИЖ. Величина максимального насыщения не зависит от начальной концентрации воды и при 20 °C и влажности 78% достигает 10–11% H₂O. Установлено, что при $C_{\rm H_{2O}} > 2,6$, ВМІтВг наименее гигроскопичен [1].



Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

Ионная жидкость BMImBr хорошо растворяет соли металлов с одноименным анионом. Концентрация AgBr, TaBr₅ и CuBr₂ достигает значений 20, 17 и 45 г/100г BMImBr соответственно [3-5].

Физикохимические свойства ионной жидкости BMImBr с различным содержанием воды и солей AgBr, CuBr₂ и TaBr₅ приведены в таблице.

Физико-химические свойства ионной жидкости BMImBr в зависимости от содержания примеси воды (масс.%) и солей металлов (мол.%) *Table*. Physical-chemical properties of BMImBr ionic liquid vs content of water (wt %) and metal salts (mol %)

Таблица

uld vs content of water (wt 78) and metal saits (mor 76)							
Примесь/	- <i>t</i> g,	$t_{\rm f}$,	t _m ,	t _d ,	ρ^{20} ,	η^{20} ,	
Содержание	°C	°C	°C	°C	г.см-3	Па∙с	
H ₂ O/							
0,64	60,5	30,4	77,4	230	_	_	
1,78	76,6	нет	50,7	219	_	1,53	
2,6	_	-	55,2	117	1,30	0,830	
5,5	_	-	-	-	1,28	0,185	
$H_2O/1,78 + AgBr/$							
6,6	60,6	_	3,4	—	1,37	0,180	
12,0	48,3	-	1,7	—	1,43	0,850	
17,0	43,04	-	2,6	—	1,48	1,230	
H ₂ O/1,78+TaBr ₅ /							
1,3	56,9	-	3,5	—	1,32	0,29	
5,0	54,1	-	нет	—	1,37	0,68	
6,0	53,1	-	2,3	—	1,41	1,04	
H ₂ O/2,6+CuBr ₂ /							
8,1	—	_	—	—	1,32	1,25	
14,9	—	-	—	—	1,41	1,00	
20,8	_	-	_	_	1,50	1,34	

Термические свойства

Термодинамические характеристики стеклования (t_g , ΔC_p), плавления (t_m , ΔH_m), кристаллизации (t_f , ΔH_f) и разложения (t_d) определены методом DSC и TG анализа [1-3]. Некоторые значения приведены в таблице.

На рис. 1 показаны DSC- и TG-кривые, полученные для BMImBr с различным содержанием примеси воды ($C_{\rm H_{2O}}$, масс.%) при скорости нагрева 10 К/мин. Стеклование в области низких температур (-60 – -70) °С является характерным для BMImBr и сопровождается изменением теплоемкости (ΔC_p) ~ 0,3 – 0,4 Дж/г·К. При 1,78 $\leq C_{\rm H_{2O}} \leq 2,6$ BMImBr находится в переохлажденном состоянии. Очевидно, что вода разрушает кристаллическую структуру ИЖ и приводит к уменьшению t_8 , t_m , и t_d (таблица).

При добавлении AgBr, CuBr₂ и TaBr₅ значения t_g увеличиваются, t_m уменьшаются (таблица), что свидетельствует о взаимодействии ИЖ с неорганической солью и подтверждается данными ИК-спектроскопии [2].



Рис. 1. Кривые (а) DSC- и (б) ТG-анализа системы BMImBr – H₂O, C_{H₂O: 1, 1′ – 0,64, 2, 2′ – 1,78, 3, 3′ – 2,85 (масс.%);}

1-3 – первый нагрев, 1'-3' – второй нагрев Fig. 1. Curves of (a) DSC– and (б) of analysis of BMImBr–H₂O system, *C*_{H2O}: 1, 1' – 0.64, 2, 2' – 1.78, 3, 3' – 2.85 (wt %); 1-3 – the first heating, 1'-3' – the second heating

Плотность

Изучено влияние воды и солей AgBr, CuBr₂ и TaBr₅ на плотность (ρ) ионной жидкости в широком диапазоне концентрации и температуры [1, 2-7]. Установлено, что значение ρ BMImBr незначительно уменьшается с увеличением содержания воды и температуры (таблица). При $C_{\rm H_2O} \sim 5-6$ температурный коэффициент плотности ($\Delta \rho / \Delta t$) показывает экстремальное значение, что указывает на изменение структуры ионной жидкости.

При добавлении AgBr, CuBr₂ и TaBr₅ плотность BMImBr увеличивается (таблица). Установлено, что значения молярных объемов (V) систем BMImBr-AgBr и BMImBr-CuBr₂, полученные из экспериментальных данных по плотности, больше, чем значения молярных объемов, рассчитанные по уравнению аддитивности, а температурный коэффициент плотности ($\Delta \rho / \Delta t$) имеет экстремальное значение (рис. 2). Концентрационные и температурные изменения ρ бинарных систем свидетельствуют о взаимодействии компонентов [7].



Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента плотности $\Delta\rho/\Delta t$ (1) и (2, 3) молярного объема V (2, 3) расплава

BMImBr-AgBr от содержания AgBr при 20 °C; 2 – закон аддитивности, 3 – экспериментальные данные

Fig. 2. Dependence of the temperature density factor $\Delta \rho / \Delta t$ (1) and the molar volume V (2, 3) of BMImBr–AgBr (2, 3) vs AgBr content at 20 °C; 2 – additivity law, 3 – experimental data

Вязкость

Влияние H_2O и солей AgBr, CuBr₂ и TaBr₅ на вязкость BMImBr изучено в работах [1, 2-7] при различных температурах и концентрациях вводимых добавок. Некоторые значения динамической вязкости (η) при 20 °C приведены в таблице.

В отличие от плотности, вязкость BMImBr значительно уменьшается с увеличением концентрации воды благодаря разрушению структуры и увеличению текучести ИЖ. Изотермы динамической вязкости смесей BMImBr с солями металлов имеют ярко выраженный минимум в области низких концентраций неорганической соли. Такое концентрационное поведение вязкости обусловлено разрушением псевдополимерной структуры переохлажденной ионной жидкости и последующим структурированием смеси за счет взаимодействия ее компонентов.

Рис. 3 демонстрирует изменения динамической вязкости ВМІтВг от скорости сдвига (D) при различном содержании воды и добавленной соли AgBr (C_{AgBr} , мол.%). Обводненный ВМІтВг ведет себя, как ньютоновская жидкость, динамическая вязкость которой не зависит от скорости сдвига. При $C_{H_{2O}} = 1,78$ величина η растет с увеличением D, и ионная жидкость ВМІтВг проявляет свойства высокоструктурированной, дилатантной жидкости.

При $C_{AgBr} < 19$ система BMImBr–AgBr ведет себя как бенгамовская жидкость. Для них характерно увеличение вязкости в начальный период, затем, при достижении предела текучести, система ведет себя, как ньютоновская жидкость, и η не зависит от *D*. При $C_{AgBr} \ge 19$ расплав BMImBr– AgBr показывает свойства дилатантной жидкости. Аналогичные зависимости $\eta - D$ получены для смесей BMImBr с бромидами меди и тантала и свидетельствуют о взаимодействии в системе и образовании крупных частиц.



Рис.3. Зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига D системы (1–5) BMImBr–H₂O, CH₂O: 1 – 1,78, 2 – 3,0,

3 - 4,0, 4 - 7,0 u 5 - 8,6 (macc.%), u (6 - 9) BMImBr(1,78)macc.% H2O)-AgBr, CAgBr: 6 - 0,0, 7 - 12,0, 8 - 17,0, 9 - 19,0

(мол.%) при 20 °C

Fig. 3. Dependence of the dynamic viscosity η versus shift rate D of (1-5) BMImBr–H₂O system, CH₂O: 1 – 1.78, 2 – 3.0, 3 – 4.0, 4 – 7.0 and 5 – 8.6 (wt%), and (6 – 9)BMImBr(1.78 wt % H₂O)– AgBr system, CAgBr: 6 – 0.0, 7 – 12.0, 8 – 17.0, 9 – 19.0 (mol %) at 20 °C

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электропроводность

Система ВМІтВr-H₂O. Как было показано выше, примесь волы сушественно влияет на агрегатное состояние и физико-химические свойства бромида 1-бутил-3-метилимидазолия. При 20 °С и малом содержании примеси воды BMImBr может находиться как в кристаллическом состоянии, так и в виде переохлажденного расплава. Удельная электропроводность (к) твердой соли ниже, чем электропроводность расплава лишь в ~2 раза и составляет соответственно 0,016 и 0,027 См·м-1 при С_{Н20} 2,6. Изотерма к имеет максимум (0,645 См·м⁻¹) при С_{H2O} ~8 масс.% (~50 мол.%) H₂O [1]. В работе [9] показано, что в присутствии примеси воды 1,8-10 мас.% (соответственно 18-57 мол.%), где молярная концентрация BMImBr изменяется в очень узких пределах (5,22-5,83 моль.л-1), зависимость $lg\kappa\eta - lgC_{BMImBr}$ также имеет перегиб при С_{Н2О} ~50 мол.% (рис. 4). При этом эффективная

энергия активации удельной электропроводности Е_к имеет минимальное значение (25 кДж⋅моль⁻¹). Предполагается [9], что при 50 >C_{H2O} (мол.%) >50 тип взаимодействия компонентов системы различен, а при С_{Н2О} ≅50 (мол.%) образуется конгруэнтно плавящийся кристаллогидрат состава BMImBr·0,5H₂O. Таким образом, система BMImBr -Н2О может быть представлена как смесь ионов продуктов диссоциации и автокомплексования соли (число автокомплексования n = 9), а также продуктов взаимодействия соли и воды – жидких гидратов BMImBr. При молярном соотношении компонентов 1:1 в бинарной системе, повидимому, происходит структурная перестройка расплав ($C_{\rm H_{2O}}$ <50 мол.%) \leftrightarrow раствор ($C_{\rm H_{2O}}$ >50 мол.%) [9]. Этот вывод подтверждается и тем, что при C_{H2O} >50 (мол.%) температурная зависимость удельной электропроводности системы BMImBr-Н₂О удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса, абсолютный температурный коэффициент электропроводности ак повторяет ход изотермы, а относительный температурный коэффициент принимает значение $\beta_{\kappa} = 0.024$ [9], характерное для водных растворов электролитов (βэл=0,022 [10]) Коэффициент диффузии молекул H₂O в BMImBr (D_{H2O}), рассчитанный на основании вольтамперометрического изучения процесса электрохимического восстановления воды в ионной жидкости, увеличивается от $1,2 \cdot 10^{-10}$ см²·с⁻¹ (18 мол.% H2O) до 0,2·10⁻¹⁰ см²·с⁻¹ (57 мол.% H2O) [9].



Рис. 4. Изотермы удельной электропроводности χ (1), вязкости η (2) и $\chi\eta$ (3) системы BMImBr–H₂O. Температура 20 °C [9] Fig. 4. Isotherms of electroconductivity χ (1), viscosity η (2) and $\chi\eta$ value (3) of BMImBr–H₂O system at 20 °C [9]

Системы BMImBr-AgBr, BMImBr-CuBr₂ и BMImBr-TaBr₅. Поскольку при комнатной температуре ионная жидкость BMImBr обычно представляет собой переохлажденный расплав, компоненты которого в значительной степени ассоциированы [1, 9], то при смешении ее с другими со-

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

лями может наблюдаться распад ассоциатов [8]. Действительно, на изотермах динамической вязкости исследованных систем наблюдается минимум, а на изотермах удельной электропроводности – максимум в области малых (1,5-8 мол. %) концентраций AgBr или CuBr₂ [5, 7, 11]. Но при дальнейшем увеличении концентрации бромидов металлов величина к снижается, причем более существенно в ионной жидкости, содержащей AgBr (рис. 5).



Рис. 5. Изотермы удельной электропроводности системы BMImBr (2,6 масс.% H_2O)–AgBr при температуре: 1 – 20, 2-40, 3-60 и 4-80 °C.

Fig.5. Isotherms of specific conductivity of BMImBr (2,6 wt % H_2O)–AgBr system at the temperature: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60 and 4 – 80 °C

В отличие от систем с солями серебра и меди, даже сравнительно малые добавки TaBr₅ к ионной жидкости-растворителю приводят к резкому снижению величины к вследствие формирования сильно полимеризованной структуры жидкости, обладающей тиксотропными свойствами [4]. Поскольку растворение AgBr (или CuBr₂, или TaBr₅) в BMImBr протекает благодаря реакции комплексообразования соли металла с анионами галоидной ионной жидкости по реакциям [4, 5, 7, 11]:

$$\begin{array}{l} AgBr + Br^{-} \leftrightarrows [AgBr_{2}]^{-},\\ CuBr_{2} + 2Br^{-} \leftrightarrows [CuBr_{4}]^{2-},\\ TaBr_{5} + Br^{-} \rightarrow [TaBr_{6}]^{-}, \end{array}$$

то снижение электропроводности при увеличении концентрации бромида серебра (меди, тантала) можно считать следствием образования крупных комплексных металлсодержащих анионов со сниженной подвижностью. Отсутствие перегибов на концентрационных зависимостях β_{κ} этих ионных жидкостей [4, 5, 7, 11] свидетельствует о постоянстве состава комплексных ионов [8] в исследуемых интервалах соотношений компонентов смесей BMImBr-AgBr(CuBr₂, TaBr₅). В работе [11] также показано, что зависимость величины к в координатах Аррениуса имеет нелинейный вид для системы BMImBr-AgBr, что в целом характерно для ионных жидкостей [12], и близка к линейной для систем BMImBr-CuBr₂ [5, 7] и BMImBr-TaBr₅ [4].

По данным хроноамперометрии был рассчитан коэффициент диффузии серебросодержащего комплексного иона $D_{Ag(I)}$ в расплаве BMImBr-AgBr (14,8 мол.%) при 70 °C. Рассчитанное значение коэффициента диффузии составило 1,07×10⁻⁷ см²·с⁻¹ [13], по порядку величины оно совпадает с коэффициентами диффузии, найденными для компонентов низкотемпературных ионных жидкостей (анионов и катионов) различного состава при 25–30°C [12], но имеет в несколько раз меньшее численное значение. Коэффициенты диффузии медьсодержащих ионов $D_{Cu(II)}$ при 60 °C равны 1,3·10⁻⁷ и 1,6·10⁻⁷ см²·с⁻¹ в расплавах с концентрацией CuBr₂ 2,2 и 24,7 мол.% соответственно [14].

Электрохимическое окно BMImBr и электрохимические процессы в присутствии H_2O , AgBr, CuBr₂ и TaBr₅

«Электрохимическое окно» (ЭХО), или напряжение разложения, существенно зависит от анионного и катионного состава ионных жидкостей, а также от природы используемого электродного материала и примесей. Для синтезированного нами ВМІтВг при использовании рабочего платинового электрода ЭХО составляет 1,9 В (70 °C). В области анодных потенциалов «окно» ограничено процессом окисления бромид-иона, в катодной – процессом восстановления гетероциклического катиона [9].

Вода как примесь проявляет электрохимическую активность и дает отклик внутри «электрохимического окна» BMImBr, характеризующий необратимое протекание редокс процесса. Наличие двух концентрационных зон, присущих расплаву BMImBr, содержащему примеси H₂O, влияет на кинетику электрохимического восстановления воды. При $C_{H_2O} < 50$ мол.%, когда молекулы воды еще не образуют сплошную матрицу, ток восстановления воды возрастает при увеличении ее содержания. В системе с $C_{H_2O} > 50$ мол.% водородные связи способствуют образованию единой подсистемы из молекул H₂O, в результате чего ее электрохимическая активность снижается [9].

В ионной жидкости BMImBr-AgBr при катодной поляризации электрода в пределах «электрохимического окна» ИЖ-растворителя происходит восстановление Ag(I) - содержащих частиц, контролируемое скоростью переноса заряда. Сопоставление результатов изучения катодных и анодных процессов с участием металлического серебра и его соединений позволяет предположить, что электроосаждение серебра из расплава BMImBr-AgBr может протекать как путем восстановления AgBr, образовавшегося на поверхности электрода при диссоциативной адсорбции серебросодержащего иона, так и путем непосредственного восстановления последнего. При плотностях тока до 1 мА·см⁻² могут быть получены качественные мелкокристаллические осадки серебра с высокой (до 100%) эффективностью тока [13, 15].

Из ионной жидкости BMImBr-CuBr₂ также возможно получение компактных светлых полублестящих медных покрытий с хорошей адгезией к субстрату, включая титан и тантал, без специальной химической подготовки. Процесс электроосаждения меди из расплава BMImBr-CuBr₂ протекает в две необратимые одноэлектронные стадии, при этом возможен частичный химический распад продуктов электрохимического восстановления Cu(II)-содержащих ионов. Высокая (до 98%) эффективность осаждения и качественный осадок меди могут быть получены в области потенциалов от -2,0 до -1,8 В при $j_{\kappa} < 2$ мА·см⁻² [7, 14, 16, 17].

Катодный процесс в ионной жидкости BMImBr-TaBr₅ протекает по сложному механизму, сопровождающемуся низкой адсорбируемостью деполяризатора (ионов $[TaBr_6]^-$), замедленной стадией переноса электрона в реакции восстановления Ta(V) в Ta(IV) и последующей химической реакцией [18].

Коррозионные свойства ионных жидкостей BMImBr, BMImBr-AgBr и BMImBr-CuBr₂

Естественно аэрированный BMImBr (1,8 мас.% Н₂О) является коррозионно активной ионной жидкостью. Массовый показатель скорости коррозии (V_k) меди в BMImBr составляет 3.10⁻⁵ г/см²·ч и 65·10⁻⁵ г/см²·ч (0,5 ч выдержки в ИЖ) при 20 °С и 70 °С соответственно. При тех же температурах значения V_k снижаются до 2.10-5 г/см²·ч и 5·10⁻⁵ г/см²·ч, если время экспозиции возрастает до 2 ч. Это показывает возможность пассивации поверхности меди в BMImBr даже в присутствии примеси воды [14]. Скорость коррозии мели резко возрастает до 125·10⁻⁵ г/см²·ч и 375·10⁻⁵ г/см²·ч (70 °С, 0,5 ч выдержки) в расплавах, содержащих CuBr₂ 8,1 и 20,8 мол.% соответственно. Однако, если время экспозиции возрастает до 2 ч, то V_k в обоих случаях принимает значение 90·10⁻⁵ г/см²·ч. Таким образом, в ионной жид-

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

кости BMImBr-CuBr₂ ионы меди (II) проявляют себя как сильный окислитель, и коррозия меди может протекать по реакции [14, 16]:

$$Cu + CuBr_4^{2-} \longrightarrow \frac{2}{2}CuBr_2^{-}$$

Следует отметить, что скорость коррозии меди в рассматриваемой ИЖ соизмерима с таковой в водных растворах серной кислоты, содержащих добавки соли меди (II).

Как показали исследования [13], V_k серебра в BMImBr (2,6 масс.% H₂O) значительно ниже, чем V_k меди, и например, при 70 °C составляет 7,5·10⁻⁵ г/см²·ч (0,5 ч выдержки в ИЖ). При 1,5 ч экспозиции в BMImBr коррозионные потери серебра снижаются в 2-4 раза благодаря образованию рыхлого, с развитой пористой структурой, слоя AgBr, слабо препятствующего развитию коррозионного процесса, лимитируемого преимущественно диффузией. В ионной жидкости BMImBr-AgBr величина V_k экспоненциально возрастает при увеличении содержания AgBr. Одна из возможных причин резкого возрастания коррозионных потерь серебра – его способность вступать в расплавах во взаимодействие с собственными ионами по реакции [19]:

$Ag^+ + Ag \leftrightarrows Ag_2^+$.

Как и в BMImBr, в расплаве BMImBr-AgBr величина V_k снижается во времени вне зависимости от содержания AgBr. Торможение коррозионного процесса во времени обусловлено формированием плотного резистивного слоя AgBr с умеренным количеством сквозных пор. Формирование слоя может происходить как при ионизации серебра, так и в результате диссоциативного распада комплексных анионов $[AgBr_2]^-$ ионной жидкости при их адсорбции на поверхности металла [15]. Это приводит к резкому, более чем в 12 раз в течение 1,5 ч, снижению скорости коррозии Ag в этом электролите.

выводы

Выполненный комплекс работ по исследованию свойств ионной жидкости бромида 1-бутил-3-метилимидазолия и ее смесей с водой и бромидами серебра, меди и тантала показал:

ЛИТЕРАТУРА

 Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Pimenova A.M., Gruzdev M.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. N 7. P. 1098–1103. ионная жидкость BMImBr в зависимости от содержания воды может находиться в твердом, жидком, метастабильном состоянии переохлажденного расплава и как двухфазная система – жидкость и кристаллогидрат состава BMImBr.0,5H₂O;

- система BMImBr–H₂O может быть представлена как смесь ионов – продуктов диссоциации и автокомплексования соли, а также продуктов взаимодействия соли и воды – жидких гидратов BMImBr. При молярном соотношении компонентов 1:1 происходит структурная перестройка расплав (*C*_{H₂O} < 50 мол.%) ↔ раствор (*C*_{H₂O} > 50 мол.%);

- вода разрушает кристаллическую структуру BMImBr и приводит к уменьшению вязкости, снижению температур плавления и деструкции, но незначительно влияет на плотность;

 бромиды серебра, меди и тантала разрушают внутри- и межмолекулярные связи BMImBr
 и взаимодействуют с ионной жидкостью с образованием более крупных частиц, в результате чего
 изотермы динамической вязкости в области низких концентраций неорганической соли показывают ярко выраженный минимум, температура
 стеклования и плотность увеличиваются, температура плавления уменьшается;

- введение малых добавок солей металлов, за счет распада молекулярных ассоциатов BMImBr, приводит к возрастанию удельной электропроводности, а с увеличением концентрации соли электропроводность снижается вследствие связывания Br⁻-аниона в крупный малоподвижный металлсодержащий комплексный ион;

- электрохимическое окно BMImBr составляет 1,9 В и ограничено в области анодных потенциалов процессом окисления бромид-иона, в катодной области – восстановлением катиона имидазолия; добавки воды и солей металлов электрохимически активны, редокс процессы с их участием протекают внутри электрохимического окна BMImBr с лимитирующей стадией разряда-ионизации; из исследованных ИЖ с хорошей адгезией на металлические субстраты, включая тантал и титан, могут быть нанесены тонкие пленки серебра и меди;

- исследованные ионные жидкости коррозионно активны, причем коррозия металлов резко возрастает в присутствии одноименных с корродирующим металлом катионов.

REFERENCES

 Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Pimenova A.M., Gruzdev M.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. N 7. P. 1098–1103.

- Gruzdev M.S., Ramenskaya L.M., Chervonova U.V., Kumeev R.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 8. P. 1720–1727.
- Ramenskaya L.M., Grishina E.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. N 7. P. 530–534.
- Grishina E.P., Kudryakova N.O. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 3. P. 514–517.
- Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Пименова А.М., Раменская Л.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53.Вып. 6. С. 103-106;
- Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Pimenova A.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. N 11. P. 1183–1186.
- Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M., Pimenova A.M., Ivanov V.K. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 272. N 6. P. 246-253.
- Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наук. Думка. 1977. 332 с.;
- Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M., Kraeva O.V. // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. N 11. P. 1257–1262.
- Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшаяшкола. 1975. 568 с.;
- Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M. // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 8. P. 938–940.
- 12. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. 364 p.
- 13. Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M. // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 12. P. 1358–1362.
- Grishina E.P., Pimenova A.M., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. N 12. P. 1166–1170.
- Grishina E.P., Vladimirova T.V., Ramenskaya L.M., Shilovskii K.S. // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. N 2. P. 234–237.
- Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Пименова А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 97-100;
- Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Vladimirova T.V., Pimenova A.M. // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. N 2. P. 248–251.
- Кудрякова Н.О., Гришина Е.П. Кинетика катодных процессов при электролизе расплава TaBr₅ – BMImBr // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Тезисы докл. 1 Междунар. Научной конф. Плес. 2008. С. 54.
- Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия. 1978. 219 с.

- Gruzdev M.S., Ramenskaya L.M., Chervonova U.V., Kumeev R.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 8. P. 1720–1727.
- 3. Ramenskaya L.M., Grishina E.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. N 7. P. 530–534.
- 4. Grishina E.P., Kudryakova N.O. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 3. P. 514–517.
- Grishina E.P., Kudryakova N.O., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 103-106 (in Russian).
- Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Pimenova A.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. N 11. P. 1183– 1186.
- Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M., Pimenova A.M., Ivanov V.K. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 272. N 6. P. 246-253.
- 8. Volkov E.V., Grischenko V.F., Delimarskiy J.K. Koordination chemistry of salt melts. Kiev: Nauk. Dumka. 1977. 332 p. (in Russian).
- Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M., Kraeva O.V. // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. N 11. P. 1257–1262.
- 10. **Antropov L.I.** Theoretical electrochemistry. M.: Visshaya shkola. 1975. 568 p. (in Russian).
- Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M. // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 8. P. 938–940.
- 12. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. 364 p.
- Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M. // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 12. P. 1358–1362.
- Grishina E.P., Pimenova A.M., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. N 12. P. 1166–1170.
- Grishina E.P., Vladimirova T.V., Ramenskaya L.M., Shilovskii K.S. // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. N 2. P. 234–237.
- Grishina E.P., Kudryakova., Pimenova A.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 7. P. 97-100 (in Russian).
- Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Vladimirova T.V., Pimenova A.M. // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. N 2. P. 248–251.
- Kudryakova N.O., Grishina E.P. Kinetics of cathode processes at electrolysis of TaBr₅ – BMImBr melt // Modern methods in theoretical and experimental electrochemistry. Reports of I Int. Sci. Conf. Plyos. 2008. P. 54 (in Russian).
- 19. **Delimarskiy Yu.K.** Electrochemistry of ion melts. M.: Metallurgiya 1978. 219 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 10.05.2016 Принята к опублиеованию 02.06.2016

Received 10.05.2016 Accepted 02.06.2016 Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

Для цитирования:

Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г., Базанов А.В., Смирнов П.Р., Радугин М.В. Химическая трансформация технического волокна льна, пеньки и джута в целлюлозу и их пиролиз. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 97–104.

For citation:

Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G., Bazanov A.V., Smirnov P.R., Radugin M.V. Chemical transformation of technical fiber of flax, hemp and jute to cellulose and their pyrolysis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 97–104.

УДК 536.658.2 + 547.458.81

А.Н. Прусов, С.М. Прусова, А.Г. Захаров, А.В. Базанов, П.Р. Смирнов, М.В. Радугин

Александр Николаевич Прусов (🖾), Светлана Михайловна Прусова, Анатолий Георгиевич Захаров, Александр Владимирович Базанов, Михаил Владимирович Радугин

Лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер-жидкость», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 e-mail: anp@isc-ras.ru (🖂), psm@isc-ras.ru, agz@isc-ras.ru, bazanov_av@jabber.isc-ras.ru, radugin_mv@jabber.isc-ras.ru

Павел Ростиславович Смирнов (🖂)

Объединенный физико-химический центр растворов. Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 e-mail: prs@isuct.ru (⊠)

ХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ВОЛОКНА ЛЬНА, ПЕНЬКИ И ДЖУТА В ЦЕЛЛЮЛОЗУ И ИХ ПИРОЛИЗ

Получены образцы целлюлозы из технического волокна льна, пеньки и джута, как потенциально новых ее источников. Методами химического анализа, широкоуглового рентгеновского рассеяния, ИК-Фурье спектроскопии, электронной микроскопии проведено исследование химического состава, надмолекулярной структуры образцов. Методом термогравиметрического анализа проведено исследование термической стабильности технических волокон и целлюлозы льна, джута, пеньки.

Ключевые слова: целлюлоза, лен, пенька, джут, структура, термическая устойчивость, физикохимические свойства

A.N. Prusov, S.M. Prusova, A.G. Zakharov, A.V. Bazanov, P.R. Smirnov, M.V. Radugin

Alexander N. Prusov (🖾), Svetlana M. Prusova, Anatoly G. Zakharov, Alexander V. Bazanov, Mikhail V. Radugin

Laboratory of Physical Chemistry of Heterogeneous Polymer-Liquid Systems, Institute of Solutions Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

e-mail: anp@isc-ras.ru (🖂), psm@isc-ras.ru, agz@isc-ras.ru, bazanov_av@jabber.isc-ras.ru, radugin_mv@jabber.isc-ras.ru

Pavel R. Smirnov (🖂)

The Combined Physical and Chemical Center of Solutions, Institute of Solutions Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia e-mail: prs@isuct.ru (🖂)

CHEMICAL TRANSFORMATION OF TECHNICAL FIBER OF FLAX, HEMP AND JUTE TO CELLULOSE AND THEIR PYROLYSIS

Taking into account the chemical composition and morphological features the technical high purity fibers of flax, hemp and jute were studied as a new potential source of cellulose. The kinetics of the oxidation-hydrolytic method was shown for producing pulp from technical jute fibers in an aqueous alkaline medium containing the active components. The degree of removal of non-cellulosic components from technical jute fibers increases with the concentration of sodium hydroxide in an aqueous medium containing active additives, as well as with the increase in processing time and temperature. With the methods of chemical analysis, wide-angle X-ray scattering, FT-IR spectroscopy, electron microscopy the chemical composition and the supramolecular structure of the samples was studied. The thermal stability of the technical fibers, flax pulp, jute and hemp were determined. It was found that the obtained samples of linen, hemp and jute cellulose have I_{β} monoclinic modification. The crystallinity of the test samples according to X-ray diffraction method and calculated by limiting adsorption of water was the same within the error. This demonstrates the correctness of using the adsorption method for assessing the degree of crystallinity of cellulose. The obtained cellulose flax, hemp and jute were thermally stable up to 324-337 ° C.

Key words: cellulose, flax, hemp, jute, structure, thermal stability, physical and chemical properties

Интенсивно развивающимся направлением химии функциональных материалов является создание наноструктурированных композитов, состоящих из органических и минеральных компонентов. Свойства композитных материалов определяются не только химической природой компонентов, но также их морфологическими и межфазными характеристиками. В полной мере это относится к биополимерам, используемым в качестве матриц для создания гибридных металлсодержащих нанокомпозитов путем направленного синтеза.

Как свидетельствуют проведенные аналитические исследования современных тенденций, возрастает интерес к целлюлозе однолетних растений как прекурсору для производства очень разнообразных материалов. Кроме этого решаются проблемы глубокой переработки растительного сырья, импортозамещения хлопка, как источника целлюлозы, и экологии путем сокращения или замещения химически вредного материалоемкого производства целлюлозы из древесины.

Целью данной работы является синтез целлюлозы из технических волокон льна, пеньки и джута, как потенциально новых источников целлюлозы, детальный анализ их физико-химических характеристик и исследование термической стабильности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного объекта исследования использовали технические волокна льна, джута и пеньки.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов проведен на дифрактометре фирмы D8 Advance по схеме Брегга-Брентано с использованием СиКаизлучения ($\lambda = 0.1542$ нм) и МоК_а-излучения ($\lambda =$ =0,071 нм). Степень кристалличности (X) рассчитана по формуле Сегала [1], использованной в работах [2, 3]:

$$X = (I_{200} - I_{am})/I_{200} \cdot 100\%,$$

где I_{200} и I_{am} – интенсивности рефлексов при $2\theta \approx$ 22,5° и 2 θ ≈ 19° соответственно. I_{200} и I_{a_M} находили как расстояние от базовой линии до вершины пика при $2\theta \approx 22,5^{\circ}$ и минимума при $2\theta \approx 19^{\circ}$ (CuK_a-излучения). Проведен сравнительный анализ Х, полученной методом РСА и методом адсорбции воды (МА) [3], согласно которому:

$$X=100-2,0\cdot m_{\infty},$$

где *m*_∞ – предельная величина растворимости воды в абсолютно сухой целлюлозе (г H₂O/100 г целлюлозы).

Размер кристаллитов L рассчитывали по Шерреру [4]:

$$L = 0.9\lambda/(\beta \cos\theta),$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; θ - брегговский угол, град; *β* - интегральная ширина рефлекса с индексом 200 (рад), которая по величине близка к ширине на половине высоты, поэтому ее называют полушириной.

Межплоскостное расстояние рассчитывали по Брэггу:

$d = 0.9\lambda/(2\sin\theta)$.

Термогравиметрический анализ проведен на термомикровесах TG 209 F1 Iris фирмы Netzsch (Германия) с использованием платиновых тиглей в атмосфере сухого аргона при скорости пропускания 15 мл/мин и скорости нагрева 10 К/мин, нагрев от 25 °С до 950 °С.

ИК спектры получены на спектрофотометре «VERTEX 80» («Германия) в области частот 4000-400 см⁻¹.

Степень полимеризации (СП) целлюлозы определяли по вязкости ее раствора в кадоксене [5]. Для оценки химического состава биополимеров использовали общеизвестные методики [5, 6].

Морфологию исследуемых образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision40 при ускоряющем напряжении 1 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE2).

Оценка удельной поверхности, размера пор целлюлозных образцов проведена на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200е методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельная поверхность образцов рассчитывалась, исходя из БЕТ – теории, а распределения пор оценены методом ВЈН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целлюлозосодержащие технические волокна льна, пеньки, джута имеют многокомпонентный состав. При этом соотношение компонентов обусловлено рядом нестабильных факторов: место произрастания сырьевой культуры, погодные условия, способы культивации и т.д. Содержание основного компонента, которым и является целлюлоза, изменяется в достаточно широких пределах и, кроме этого, она характеризуется многообразием структурно-морфологических форм [7-9]. Особенности морфологической структуры учитывались при постановке экспериментальных исследований химической трансформации технических целлюлозосодержащих волокон в целлюлозу.

На рис. 1 показана микроструктура исследуемых технических целлюлозосодержащих образцов.





в Рис. 1. Электронные микрофотографии технических волокон: а – лен, б – пенька, в – джут

Fig. 1. Electron microphotos of technical fibers: a – flax, 6 – hemp, в - iute

На приведенных микрофотографиях видны нецеллюлозные компоненты, которые следует удалить для получения чистой целлюлозы. Ее свойства зависят от типа полиморфной модификации, так как каждая имеет свою кристаллическую организацию [10, 11].

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

Как показано в табл. 1, химический состав целлюлозосодержащих биополимеров существенно различается в зависимости от их происхождения. Наиболее высокое содержание целлюлозы в технических волокнах льна.

Таблица 1 Химический состав технических волокон льна, пеньки и джута Table 1. The chemical composition of technical fibers

of flax, hemp and jute

Расти-	Химический состав, %						
тельный	Целлю-	Гемицел-	Лиг-	Пек-	Жиры,		
материал	лоза	люлоза	нин	тин	воска		
Лен	78	12	2,7	3,5	2,2		
Пенька	74	13	6,6	0,8	0,8		
Джут	63	19	13	2	2		

С учетом химического состава и морфологических особенностей исследуемых биополимеров разработана реакционная среда, оптимизированы концентрационные интервалы ее компонентов, температурные и временные параметры процесса для эффективного выделения целлюлозы. В качестве примера на рис. 2 и 3 приведена кинетика окислительно-гидролитического выделения джутовой целлюлозы из технического волокна в водно-щелочной среде, содержащей активные компоненты.



Рис. 2. Влияние концентрации гидроксида натрия в водной среде на степень удаления нецеллюлозных компонентов из технических волокон джута (95 °C, время обработки 3 ч) Fig. 2. Effect of concentration of sodium hydroxide in an aqueous medium on the degree of remove of non-cellulose components of technical jute fibers (95 °C, treatment time is 3 h)

Как следует из рис. 2-4, степень удаления (а) нецеллюлозных компонентов из технического джутового волокна растет с увеличением концентрации гидроксида натрия в водной среде, содержащей активные добавки, а также с увеличением времени и температуры обработки.



Рис. 3. Влияние времени обработки технического волокна джута раствором гидроксида натрия (10 г/л) при 95 °С на степень удаления нецеллюлозных компонентов

Fig. 3. Effect of processing time of jute fibers with sodium hydroxide solution (10 g/l) at 95 °C on the degree of removal of noncellulose components





Рис. 4. Влияние температуры обработки технического волокна джута в водной среде, содержащей 10 г/л гидроксида натрия на степень удаления нецеллюлозных компонентов Fig. 4. Effect of processing temperature of technical jute fiber in an aqueous medium containing 10 g/l of sodium hydroxide on the degree of removal of non- cellulose components

В результате обработки технического волокна 5%-ми водными растворами гидроксида натрия увеличивается структурированность поверхности полимера. Как видно на электронной микрофотографии, фибриллы располагаются параллельно оси волокна (рис. 5а). При увеличении концентрации NaOH до 10% наблюдается уширение слоистой структуры и частичный переход целлюлозы I в целлюлозу II (рис. 5б). Увеличение времени обработки приводит к значительному расслоению волокнистой структуры вследствие удаления пектина, лигнина, воскообразных и других сопутствующих веществ, что, в свою очередь,

увеличивает шероховатость поверхности (рис. 5в). Однако и в этом случае происходит только частичное раскрытие структуры пучков технического волокна.



Рис. 5. Электронные микрофотографии технического волокна джута, обработанного раствором гидроксида натрия с концентрацией, %: а – 5; б – 10; с – 10

Fig. 5. Electron microphotos of technical jute fibers processed with sodium hydroxide of concentration, %: a - 5; 6 - 10; c - 10

Исследования показали, что при одних и тех же условиях проведения синтеза целлюлозы из технических волокон льна, пеньки, джута наиболее трудно удаляемые нецеллюлозные компоненты это лигнин и гемицеллюлозы джута (табл. 2). Полученные микрофотографии целлюлозы льна, пеньки и джута свидетельствуют о высокой степени очистки от нецеллюлозных компонентов (рис. 6).

ИК спектры полученных образцов целлюлозы имеют широкие полосы поглощения в области 3700-3100 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. О прочности водородных связей в целлюлозе можно судить по отношению оптических плотностей D_{3400}/D_{2900} (табл. 3). Согласно данным табл. 3, прочность водородных связей в целлюлозе убывает в следующем порядке: пеньковая > джутовая > льняная.





Рис. 6. Электронные микрофотографии целлюлозы льна (а), пеньки (б) и джута (в) Fig. 6. Electron microphotos of cellulose of flax (a), hemp (б) and jute (в)

Таблица 2

Table 2. Characteristics of cellulose of flax, hemp, and jute							
Образец	содержание	содержание	содержание	степень			
целлюлозы	α-целлюлозы, %	лигнина, %	гемицеллюлозы, %	полимеризации			
Льняная	94	1,9	2,7	1400			
Пеньковая	92,5	0,5	0,1	1600			
Джутовая	83,5	7,9	5,9	1500			

Характеристики целлюлозы льна, пеньки и джута *Table 2*. Characteristics of cellulose of flax, hemp, and jute

Оценка индекса кристалличности проведена по отношениям полос D₁₃₇₅/D₂₉₀₀ и D₁₄₃₀/D₉₀₀. Наибольший индекс кристалличности имеет пеньковая целлюлоза. Поскольку отношение D₉₀₀/D₁₁₆₀ является качественной характеристикой содержания аморфной фазы, наиболее аморфными являются льняная и джутовая целлюлоза. Таблица 3 Отношение оптических плотностей полос поглощения целлюлоз

 Table 3. The ratio of the optical densities of the absorption bands of celluloses

Целлюлоза	D_{3400}/D_{2900}	D_{1375}/D_{2900}	D_{1430} / D_{900}	D_{900}/D_{1160}
Льняная	1,217	0,848	1,894	0,465
Пеньковая	1,570	0,882	2,027	0,356
Джутовая	1,269	0,846	1,870	0,430

Наличие лигнина в джутовой целлюлозе подтверждает ярко выраженный пик поглощения при 1506 см⁻¹ (колебание ароматических колец лигнина) и небольшой пик при 1471 см⁻¹ (ассиметричные колебания С-Н), которые отсутствуют в спектре полностью делигнифицированного джута (рис. 7). В спектрах пеньковой и льняной целлюлозы эти пики отсутствуют.



Fig. 7. IR spectra of cellulose: 1 - hemp, 2 - flax, 3 - jute

Исчезновение пика поглощения при 1730 см⁻¹ (валентные колебания C=O) в спектре пеньковой целлюлозы и значительное снижение интенсивности этого пика в спектре льняной целлюлозы, указывает на то, что большая часть гемицеллюлоз извлекается в процессе химического выделения целлюлозы. Более интенсивная полоса 1730 см⁻¹ у джутовой целлюлозы свидетельствует о наличии гемицеллюлозы. Возможно, в джутовом волокне образуется комплекс лигнина с гемицеллюлозой, что и вызывает трудности их удаления.

Для всех образцов целлюлозы характерно наличие полосы поглощения при 563 см⁻¹, что присуще структурной модификации целлюлозы I. Ярко выраженное плечо полосы поглощения 710 см⁻¹ характерно для моноклинной І_в модификации.

Полученные по ИК спектроскопии характеристики хорошо согласуются с рентгенографическими исследованиями (табл. 4).

Таблица 4 Структурные характеристики образцов целлюлозы *Table 4.* Structural characteristics of cellulose samples

Целлюлоза	X(PCA)	<i>L</i> , нм	$d_{1\overline{1}0}$, HM	<i>d</i> ₁₁₀ , нм	$X(MA)/m_{\infty}$
Льняная	54	4,3	0,54	0,60	55/22,5
Пеньковая	61	5,2	0,54	0,59	61/20,1
Джутовая	56	4,0	0,53	0,61	55/22,6

Как видно из табл. 4, целлюлоза пеньки имеет наибольший поперечный размер кристаллитов и более высокую степень кристалличности. У всех образцов целлюлозы значения *X*, рассчитанные как по рентгенографическим данным, так и по предельной адсорбции воды, оказались близкими.

Для изготовления композиционных материалов, очень важна термическая стабильность целлюлозы. Процесс термической деструкции целлюлозы был изучен с помощью термогравиметрического анализа. Результаты ТГ и ДТГ представлены в табл. 5. Анализ ТГ и ДТГ показал, что все образцы являются термически стабильными в области температур ниже 324-337 °C.

Таблица 5

Параметры пиролиза технических волокон и целлюлозы льна, пеньки, джута *Table 5.* Parameters of pyrolysis of technical fibers and cellulose of flax, hemp, jute

······································					
Образец	Температурный ин- тервал интенсивного разложения, °С	Убыль массы, %	Вода, %		
Волокно льна	337,5/380,1	82,15	6,85		
Целлюлоза льна	337,7/374,9	85,1	5,04		
Волокно пеньки	324,3/378	79,77	6,80		
Целлюлоза пеньки	328,1/382,8	86,61	8,85		
Волокно джута	326/380,6	82,08	6,21		
Целлюлоза джута	327,2/381,6	86,91	7,85		

Первоначальная потеря массы целлюлозы льна и пеньки в процессе ее пиролиза, обусловлена испарением адсорбированной воды при температурах 100,2 и 96,8 °С соответственно. Следует отметить, что удаление воды, адсорбированной техническим волокном и целлюлозой джута, имеет место при 85,7 и 85,2 °С соответственно, что свидетельствует о более легком удалении сорбата.

Возможно, что более легкое удаление молекул воды, адсорбированных волокном и целлюлозой джута, обусловлено их большим размером пор, но, судя по удельной поверхности образцов целлюлозы, не исключено влияние на десорбцию воды морфологической структуры различных видов целлюлоз. Так, удельная поверхность S_{yg} (м²/г) и средний диаметр пор d_{cp} (нм) образцов целлюлозы равны: льняной – 2,0 и 5,2; пеньковой – 1,3 и 8,5; джутовой – 0,6 и 10,2. Термическое разложение технических волокон льна, пеньки, джута начинается при более низкой температуре по сравнению с соответствующей температурой процесса в случае целлюлозы. Так, термическое разложение технических волокон пеньки начинается около 200 °C, а ее целлюлозы около 240 °C. Техническое волокно деградирует при более низких температурах в связи с наличием термически менее устойчивых компонентов, таких как гемицеллюлозы и пектин.

Кривые ДТГ льняных и пеньковых образцов имеют по два пика. Первый пик появляется при 53 и 55 °C для технического волокна и целлюлозы соответственно (максимальная скорость удаления воды), а второй пик появляется при 358 °C для обоих образцов (максимальная скорость разложения полимера). Максимальная скорость удаления воды из льняного технического волокна наблюдается при 60,6 °С, из целлюлозы – при 62 °С. Кривая ДТГ джутового технического волокна имеет два пика и перегиб. Максимальная скорость удаления воды из джутового технического волокна наблюдается при 41,4 °C, а максимальная скорость его разложения - при 364 °С. Также кривая ДТГ имеет перегиб при ~307,8 °C, т.е. имеется небольшая область температуры, при которой наблюдается резкое уменьшение скорости разложения. Перегиб на кривой ДТГ целлюлозы джута отсутствует. Максимальная скорость удаления воды из целлюлозы джута достигается при 38,3 °С, а разложения при 365 °С.

При сравнении ДТГ исследуемых образцов выявлено, что самую высокую температуру начала интенсивного разложения имеет льняное волокно и целлюлоза льна (~337 °C), самую низ-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. Jr., Conrad C.M. // Text. Res. J. 1962. V. 29. P. 786-794.
- 2. Завадский А.Е., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 8. С. 76-80.
- 3. Прусов А.Н., Прусова С.М., Радугин М.В., Захаров А.Г. // ЖФХ. 2014. Т.88. № 5. С. 830-835.
- Scherrer P. // Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. V. 2. P. 98–100.
- Аналитический контроль производства искусственных волокон: справочное пособие /под ред. А.К. Диброва, В.С. Матвеева. М.: Химия. 1986. 336 с.

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

кую - техническое волокно пеньки (~324 °C). Наименьшую конечную температуру интенсивного разложения имеет целлюлоза льна (~375 °C).

Таким образом, очевидно, что физикохимические характеристики целлюлозы лубяных волокон зависят не только от их природы, но и могут широко варьироваться в зависимости от условий процесса химического выделения продукта, что дает широкие возможности для практического получения целлюлозных матриц с заданными свойствами.

выводы

Установлено, что полученные образцы льняной, пеньковой и джутовой целлюлозы имеют моноклинную І_в модификацию.

Степень кристалличности исследованных образцов, рассчитанная по предельной адсорбции воды, совпадает с данными рентгенографического метода в пределах погрешности. Это свидетельствует о корректности использования адсорбционного метода для оценки степени кристалличности целлюлозы.

Полученная целлюлоза льна, пеньки и джута является термически стабильной до 324-337 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-03-00383) и Президиума РАН.

Данные рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии получены в центре коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

REFERENCES

- 1. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. Jr., Conrad C.M. // Text. Res. J. 1962. V. 29. P. 786-794.
- Zawadzki A.E., Melnikov B.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 8. P. 76-80 (in Russian).
- 3. **Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V., Zakharov A.G.** // Russ. J. Phys. Chem. 2014. V. 88. N 5. P. 819–824.
- Scherrer P. // Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. V. 2. P. 98–100.
- Analytical control of the production of synthetic fibers: handbook. / Ed. A.K. Dibrova, V.S. Matveeva. M.: Khimiya. 1986. 336 p. (in Russian).

- 6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991. 320 с.
- Растворы в химии и технологии модифицирования полимерных материалов: новое в теории и практике / Под ред. А.Ю. Цивадзе. Гл. 2. / А.Г. Захаров, А.Н. Прусов, С.М. Прусова. Иваново. 2014. С. 78-155.
- 8. **Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г.**// Изв. АН. Серия химическая. 2014. №9. С. 1926-1945.
- Роговин З.А., Гальбрайх Л.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия. 1979. 208 с.
- Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I. // Cellulose Chem. Technol. 2011. V. 45 (1-2). P. 13-21.
- Fleming K., Gray D.G., Matthews S. // Chemistry. 2001. V. 7(9). P. 1831-1836.

- Obolenskaya A.V., Yelnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory works on the chemistry of wood and cellulose. M.: Ecology. 1991. 320 p.
- Solutions in chemistry and technology of modification of polymeric materials: a new theory and practice / Ed. A.Yu. Tsivadze. Chapter 2 / A.G. Zakharov, A.N. Prusov, S.M. Prusova. Ivanovo. 2014. P. 78-155 (in Russian).
- 8. **Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G.** // Izv. RAN. Ser. Khim. 2014. N 9. P. 1926-1945 (in Russian).
- Rogovin Z.A., Galbraikh L.S. Chemical transformation and modification of cellulose. M.: Khimiya. 1979. 208 p. (in Russian).
- Ciolacu D., Ciolacu F., Popa V.I. // Cellulose Chem. Technol. 2011. V. 45(1-2). P. 13-21.
- Fleming K., Gray D.G., Matthews S. // Chemistry. 2001. V. 7(9). P. 1831-1836.

Поступила в редакцию 26.04.2016 Принята к опублиеованию 25.05.2016

Received 26.04.2016 Accepted 25.05.2016 Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 6

Для цитирования:

Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов с регулируемой жесткостью. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 105–111.

For citation:

Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V. Modification of polyester fibers to create composite materials with adjustable rigidity. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 105–111.

УДК 677.027.622.13+678.7

С.А. Кокшаров, Н.Л. Корнилова, С.В. Федосов

Сергей Александрович Кокшаров

Научно-инновационный отдел, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: ksa@isc-ras.ru

Надежда Львовна Корнилова

Инжиниринговый центр текстильной и легкой промышленности, Ивановский государственный политехнический университет, просп. Шереметевский, 21, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: nkorn@mail.ru

Сергей Викторович Федосов

Ивановский государственный политехнический университет, ул. 8 Марта, 20, Иваново, Российская Федерация, 153037

E-mail: prezident@ivgpu.com

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ

Экспериментально обоснован эффективный прием наноконструирования композиционных полимерно-волокнистых материалов посредством локализованного поверхностного омыления полиэфирного волокна для создания поровых пространств и заполнения их полимерным связующим, формирующим гребнеобразную структуру межфазного слоя. Методом газовой адсорбции оценены размерные характеристики поровых образований, которые согласованы с параметрами полимерной дисперсии, обеспечивающей армирование композита и повышение его жесткости в 10 и более раз.

Ключевые слова: омыление полиэфирного волокна, композитные материалы, структура межфазного слоя, жесткость

S.A. Koksharov, N.L. Kornilova, S.V. Fedosov

Sergey A. Koksharov

Research and Innovation Department of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia E-mail: ksa@isc-ras.ru

Nadezda L. Kornilova

Engineering Center of Textile and Light Industry, Ivanovo State Polytechnic University, Sheremetievskiy ave., 21, Ivanovo, 153000, Russia E-mail: nkorn@mail.ru

Sergey V. Fedosov Ivanovo State Polytechnical University, 8 Marta str., 20, Ivanovo, 153037, Russia E-mail: prezident@ivgpu.com

MODIFICATION OF POLYESTER FIBERS TO CREATE COMPOSITE MATERIALS WITH ADJUSTABLE RIGIDITY

Research aims at experimental study of an effective method of creating polymer-fiber composite materials with a comb structure of an interfacial layer. To change the surface microrelief of polyester fiber method of surface saponification in the presence of a quaternary ammonium compound was used. This method provides localized hydrolysis reacting of polymer to form dotted etch wells. Fiber modification allows synthesizing comb polymer chains of the binder with the penetration of the lateral branches into the formed pore spaces of the textile carrier. Condition of polyester fiber after saponification estimated by indices: a loss of fiber mass, specific breaking load of the material, the content of carboxyl groups, the sorption of acrylic dispersion. The criterion for the rapid assessment of the quality of the fiber modification to change the micro-relief of its surface can serve the magnitude of the fiber mass loss, which must not exceed 3 %. Estimating the size of the formed voids was carried out according to the nitrogen adsorption data using a sorption analyzer NOVA 1200e. In moderate alkaline hydrolysis conditions, the main increase in the internal free volume provides mesopores with a diameter of 35...40 nm. The formations of a sub microscopic size 7...8 nm are the most numerous. Assessment of nanosized condition of reinforcing polymer dispersion by dynamic light scattering method allows recommending the necessary depth of polyester fiber hydrolysis to ensure the effects of the composite material stiffness controlled increase in 10...16 times.

Key words: polyester fiber saponification, composite materials, interfacial layer structure, stiffness

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с классическими признаками систематизации композитов конструкционного назначения [1] в группе полимерноволокнистых материалов функции наполнителя, определяющего механические свойства системы, выполняет волокнистый компонент, а полимерная матрица обеспечивает перераспределение напряжений и защиту армирующих элементов от повреждений. Вместе с тем, согласно современным представлениям, макросвойства системы во многом определяются состоянием межфазного слоя, специфическая организация которого может быть достигнута с применением методов наномасштабного молекулярного дизайна [2]. Одно из направлений базируется на развитии приемов синтеза полимеров сложной пространственной архитектуры, в частности, молекулярных щеток и гребнеобразных полимеров [3, 4]. Строение таких соединений характеризуется ковалентным присоединением к основной цепи многочисленных узкодис-

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

персных боковых радикалов. При этом взаимодействие боковых ответвлений в существенной степени влияет на свойства полимера [5], в десятки раз повышая уровень равновесной жесткости по сравнению с линейным аналогом [6].

Решение на этой основе задач дополнительного армирования полимерно-волокнистых материалов предполагает создание развитой трехмерной структуры межфазного слоя в результате синтеза полимерного связующего в форме молекулярных щеток, пронизывающих поровые пространства текстильного носителя. Реализуемость подхода показана [7] на примере модифицирования хлопко- или вискозосодержащих полотен для получения формообразующих деталей швейных изделий с регулируемыми упруго-деформационными свойствами. Проникновение армирующей полимерной дисперсии в мезопоровые пространства целлюлозного волокна позволяет повысить уровень жесткости композита в 2-2,5 раза. Использование ультрадиспергированных форм армирующего препарата с размером частиц менее 3,5 нм создает условия для заполнения субмикроскопических пор, что дает увеличение показателя жесткости материалов в 6-8 раз.

Для распространения развиваемых подходов в сферу получения полимерно-волокнистых композитов технического назначения, включая геотекстиль, слоисто-каркасные конструкционные материалы и т.п., необходимо учитывать, что их текстильный компонент преимущественно состоит из синтетических (например, полиэфирных) волокон, не обладающих системой внутриволоконных поровых пространств. В связи с этим актуальны исследования, направленные на изменение микрорельефа поверхности волокна для проникновения в его структуру армирующей полимерной дисперсии.

В случае полиэфирного волокна с этой целью может быть применен известный метод поверхностного омыления полимера [8], в частности его вариант с введением в систему четвертичного аммониевого соединения, способствующего локализованному протеканию гидролиза с точечным образованием ямок травления [9, 10]. Поскольку имеющиеся литературные данные не позволяют аргіогі определить условия обработки для проникновения в его структуру полимерного модификатора, задачи исследования включают поиск рациональной глубины морфологических преобразований поверхности волокна, что обеспечило бы получение требуемых эффектов армирования композиционного материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использована полиэфирная ткань арт. 215/1 (ОАО Искож, г. Нефтекамск). Поверхностное омыление осуществляли в кипящем растворе NaOH (0,025–1 моль/л) в присутствии четвертичного аммониевого соединения алкамон ОС-3 (0,3 г/л). Образцы обрабатывали в колбе с обратным холодильником в течение 2–20 мин с последующей промывкой проточной холодной и горячей (80 °C) водой до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Степень омыления волокна оценивали по изменению содержания карбоксильных групп (C_{COOH} , г-экв/кг) с учетом их способности во взаимодействии с ацетатом кальция выделять уксусную кислоту, которую оттитровывали 0,01 н. раствором NaOH в присутствии индикаторов тимол синий и крезол красный. Потерю массы волокна (Δ M, %) определяли гравиметрическим методом с точностью ±0,0001 г после выдержки образцов в течение 24 ч в эксикаторе с серной кислотой. Изменение прочности ткани оценивали по показателю удельной разрывной нагрузки на одну нить (P_{YZ} , даH) при одноосном растяжении на разрывной машине PT 250 в соответствии с ГОСТ 3813-72.

Сорбционную емкость полиэфирного волокна оценивали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота при 77 К на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200е (Quantachrome Instruments, США) для оценки пористости материала (V_{Π} , M^3/Γ), а также по количеству сорбированной акриловой дисперсии (ΔG , %) после 30 мин выдержки образцов ткани в растворе с концентрацией 1 г/л при модуле ванны 50, 100 %-го отжима и сушки на воздухе. Для обработки использованы выпускная форма препарата Акратам AS 01-М (ОАО «Пигмент» г. Тамбов, Россия) и образец, подвергнутый ультрадиспергированию на лабораторной коллоидной мельнице. Размер наночастиц (r, нм) в гидрозоле препарата контролировали методом динамического светового рассеяния на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Англия) с учетом рекомендаций [11] по работе с полидисперсными объектами.

Для оценки эффективности армирующего действия на сопоставляемые образцы тканого полотна методом трафаретной печати наносили варьируемое количество ($C_{A\Pi}$, г/м²) препарата Акратам AS 01-M в исходной и ультрадиспергированной формах. После сушки на воздухе образцы подвергали последовательным операциям сухого нагрева при 80 °C и влажно-термической обработ-

ки (пропаривание 2 мин, нагрев до 140 °C). Жесткость материала (*EI*, мH·см²) оценивали консольным методом в соответствии с ГОСТ 10550-93.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлена совокупность данных, характеризующих глубину морфологической перестройки полиэтилентерефталата в поверхностных слоях волокна и ее влияние на проявление сорбционной активности материала.

Таблица

Влияние условий омыления на свойства полиэфирной ткани

Table. Influence of saponification conditions on properties of polyester fiber

C _{NaOH} ,	τ,	$C_{COOH} \cdot 10^4$,	ΔM,	Руд,	ΔG, %		$V_{\Pi} \cdot 10^3$,
моль/л	МИН	г-экв/кг	%	даН	ИΦ*	УΦ*	см ³ /г
образец до обработки		4,0	0	0,70	0,1	0,1	1,5
	10	4,6	0,05	0,70	0,2	0,2	
0,025	15	7,3	0,12	0,70	0,2	0,6	-
	20	10,5	0,16	0,70	0,4	1,5	
	10	6,4	0,14	0,70	0,3	0,6	
0,05	15	9,8	0,33	0,70	0,5	1,4	-
	20	11,3	0,78	0,70	1,1	2,4	
	5	7,8	0,10	0,70	0,3	0,7	
0.1	10	11,6	0,24	0,70	0,6	1,8	
0,1	15	14,8	0,63	0,70	0,9	2,3	-
	20	14,4	1,44	0,70	1,7	2,9	
	5	10,2	0,32	0,70	0,3	2,0	-
0,25	10	16,4	0,85	0,70	0,9	3,1	4,3
	15	14,5	1,76	0,70	1,8	3,9	-
	2	10,5	0,15	0,70	0,5	2,1	
0.5	5	15,7	0,61	0,70	1,4	3,8	
0,5	10	14,4	1,96	0,70	2,9	4,5	-
	15	11,4	5,35	0,66	2,2	4,2	
	2	16,2	0,98	0,70	1,7	3,0	
	5	16,6	2,32	0,70	3,1	4,5	
0,75	10	12,9	8,47	0,64	2,8	3,4	-
	15	10,3	15,8	0,54	2,1	2,5	
			1				
1	1,5	16,8	1,35	0,70	1,9	3,8	-
	3	17,7	2,98	0,70	3,2	4,2	9,4
	5	11,7	7,43	0,65	3,0	3,7	7,3
	10	10,1	12,4	0,58	2,6	3,2	-
			6				

Примечание: * ИФ и УФ – исходная и ультрадиспергированная формы препарата Акратам AS 01-М

Note: * $H\Phi$ and $Y\Phi$ – initial and ultra dispersed forms of AS 01-M preparation

Выявлено, что при малой концентрации NaOH (до 0,05 моль/л) увеличение длительности обработки до 20 мин неуклонно повышает количество карбоксильных группировок на поверхности волокна (С_{СООН}) при величине потерь массы

 (ΔM_B) не более 1%. При содержании щелочи 0,1 моль/л и выше ход временной зависимости $C_{COOH} = f(\tau)$ экстремальный, и прохождение максимума сопровождается резким увеличением значения ΔM_B , что свидетельствует о глубоком протекании гидролиза полиэтилентерефталата. Снижение показателя P_{YZ} начинает проявляться при значениях ΔM_B более 5%; существенное падение механической прочности материала имеет место лишь при поверхностном «стравливании» более 10 масс.% волокнообразующего полимера.

Контроль влияния поверхностного омыления на способность волокна сорбировать акрилатную дисперсию подтверждает, что в исходном состоянии материал проявляет химическую инертность, и величина привеса (ΔG) определяется количеством жидкости, поглощенной после отжима образцов ткани. Появление на модифицируемой поверхности функциональных группировок сопровождается нарастанием количества поглощенной полимерной дисперсии. Тем не менее, надежных корреляций между параметрами Ссоон и ΔG не наблюдается: коэффициенты аппроксимации для различных видов зависимостей составляют менее 0,4 для исходной формы препарата Акратам AS 01-М и не превышают 0,7 для ультрадиспергированного гидрозоля.

Вместе с тем, для обеих форм полимерного модификатора прослеживается однотипный вид нарастания сорбции при осуществлении поверхностного омыления до достижения $\Delta M_B = 3\%$ с последующим снижением величины ΔG при дальнейшем усилении гидролитической деструкции волокна. Причем спадающая ветвь сорбционной кривой имеет S-образную форму с прогрессирующим снижением в области ΔM_B более 10%. Взаимосвязь характеристик морфологических преобразований волокнистого материала с достаточно высокой точностью воспроизводится полиномиальными уравнениями 4-й степени:

$$\Delta G_{H\phi} = 0,0556 + 1,8167 \Delta M_B - 0,3729 \Delta M_B^2 + 0,0299 \Delta M_B^3 - 0,0008 \Delta M_B^4; R^2 = 0,9199;$$

$$\Delta G_{V\phi} = 0,0756 + 2,854 \Delta M_B - 0,6563 \Delta M_B^2 + 0,0547 \Delta M_B^3 - 0,0015 \Delta M_B^4; R^2 = 0,8601.$$

Обращает на себя внимание тот факт, что при $C_{NaOH} = 0,25 - 0,5$ моль/л с увеличением длительности гидролиза сорбция полимерных дисперсий продолжает нарастать и после преодоления экстремума по количеству СООН-групп, а при более высоких концентрациях щелочи для показателя ΔG зафиксированы аналогичные экстремальные изменения. При этом потери сорбционной способности в отношении УФ-препарата вдвое существеннее, чем для исходного состояния гидрозоля. Причины указанных отклонений выявлены в ходе исследования наноструктурных преобразований системы.

Информационный потенциал указанных в таблице данных о 3 – 6-кратном увеличении свободного объема пор V_{Π} в волокне после омыления может быть существенно расширен сведениями о фракционировании параметра V_{Π} по размеру пор, которые приводятся измерительной программой сорбционного анализатора NOVA 1200е. Материалы рис. 1 позволяют оценить нарастание показателя V_{Π} в образцах волокна по ходу увеличения диаметра пустот и провести их сопоставление с кривыми удельного вклада отдельных поровых фракций в величину достигаемого приращения внутреннего объема.

Признавая технологическую малозначимость величины показателя V_П для исходного волокна (кр. 1), следует отметить, что свободный объем субстрата преимущественно обеспечивается пустотами с размером более 90 нм, т.е. немногочисленными дефектами и трещинами, образовавшимися в процессе формования волокна и последующей переработки текстильных материалов. Вместе с тем применяемый метод прецизионной оценки позволяет выделить присутствие полостей с поперечником до 15 нм. Причем наиболее многочисленными являются пустоты субмикроскопических размеров 7 - 8 нм, определяющие максимальное значение удельного показателя пористости, приведенного к величине приращения размерного параметра для соответствующей фракционной группы пор $\partial V_{\Pi}/\partial D$ (рис. 1б).

Вполне вероятно, что наличие этих мельчайших полостей обусловливает сорбцию алкамона OC-3, выполняющего роль межфазного катализатора-переносчика при протекании гидролиза полиэтилентерефталата. Именно для этой фракции пор наблюдается наиболее существенной рост в образцах модифицированного волокна. В условиях умеренного щелочного гидролиза (кр. 2) амплитуда пика на дифференциальной кривой возрастает в 3,7 раза. С увеличением концентрации щелочи (кр. 3) амплитуда основного пика снижается, поскольку «ямки травления» разрастаются и пополняют объем пор большего размера. Основной прирост V_П обеспечивается мезопорами с поперечником до 35 – 40 нм.

Уместно проанализировать данные о коллоидном состоянии гидрозоля используемых форм





Рис. 1. Вклад поровых фракций в нарастание свободного объема полиэфирного волокна (а) и в величину удельного приращения внутреннего объема (б) для исходного материала (1) и образцов, подвергнутых омылению: 2 – CNaOH= 0,25 моль/л, τ = 10 мин; 3 – CNaOH= 1 моль/л, τ = 3 мин; 4 – CNaOH= 1 моль/л, τ = 5 мин
Fig. 1. The contribution of pore fractions in the increasing of

available volume of polyester (a) and in the specific increment of the inner volume (B) for the initial material (1) and the samples after saponification: 2 - CNaOH = 0.25 mol / 1, $\tau = 10 \text{ min}$; 3 - CNaOH = 1 mol / 1, $\tau = 3 \text{ min}$; 4 - CNaOH ==1 mol / 1, $\tau = 5 \text{ min}$

препарата Акратам AS 01-М, которые приведены на рис. 2. В исходной форме (кр. 1) более 60% объема дисперсной фазы (V_D) имеют размеры частиц (r) до 100 нм, а доминирующие фракции приходятся на интервал 25 – 40 нм. Вполне закономер-

но, что интенсивная сорбция ИФ-препарата наблюдается лишь при формировании пустот соответствующего размера.



Рис. 2. Распределение относительного объема дисперсной фазы по размеру частиц в препаратах армирующего полимера: 1 -исходная форма; 2 -ультрадиспергированная форма Fig. 2. The distribution of the relative volume of the dispersed phase on particle size in the preparations of reinforcing polymer: 1 -original form; 2 -ultradispersed form

В гидрозоле УФ-препарата (кр. 2) около 40% объема дисперсной фазы приходится на фракции мельче 10 нм, что определяет возможность эффективного поглощения частиц волокном даже для «умеренных» режимов поверхностного омыления. Сходство хода кр. 3 на рис. 16 и кр. 2 на рис. 2 объясняют экспериментально получаемые результаты истощения раствора и практически полной сорбции препарата в УФ-модификации (таблица).

Результат избыточной деструкции волокна демонстрирует кр. 4 на рис. 1. Наиболее существенно меняется доля субмикроскопических поровых пространств в связи с их разрастанием. При этом общее «стравливание» поверхности сокращает и мезопоровую составляющую, но менее ощутимо. Как следствие, выход за оптимальные условия поверхностного омыления волокна более резко проявляется в снижении сорбции полимерного препарата в УФ-модификации (таблица), и результаты поглощения дисперсии в обеих формах сближаются.

На рис. 3 сопоставлены результаты изменения показателя жесткости композитного материала при варьировании количества наносимой армирующей полимерной дисперсии в исходной и ультрадиспергированной формах на немодифицированное полиэфирное полотно арт. 215/1 (кр. 1) и на образцы ткани с предварительным поверхностным омылением волокна в условиях, соответствующих режимам обработки для рис. 1. На фоне отсутствия армирующего эффекта для немодифицированного текстильного носителя вполне закономерно, что наилучшим вариантом предварительной активации волокна для обработки исходной формой полимерной дисперсии является режим 3 ($C_{\text{NaOH}} = 1$ моль/л, $\tau = 3$ мин). Для УФ-препарата поверхностный гидролиз может быть осуществлен и при пониженной (до 0,25 моль/л) концентрации щелочи.



Рис. 3. Влияние количества армирующего полимера, нанесенного на модифицированную полиэфирную ткань, на изменение жесткости композитных материалов: 1-4 – армирующий полимер в исходной форме, 2'-4' - в ультрадиспергированной форме (нумерация режимов поверхностного омыле-

ния соответствует обозначениям на рис. 1) Fig. 3. The influence of the amount of the reinforcing polymer, which is deposited on modified polyester fabric, on the changing in composite materials rigidity: 1-4 – the reinforcing polymer in the initial form, 2'-4' – in ultradispersed form (the numbering of modes of surface saponification corresponds to the Fig. 1)

При этом варьирование параметров стадии омыления и количества нанесенной армирующей полимерной дисперсии является эффективным приемом регулируемого повышения жесткости композита. В сопоставимых условиях проведения экспериментов с использованием ИФ-препарата, способного заполнять мезопоровые пространства, обеспечивается прирост показателя *EI* до 10 раз. При переходе к ультрадиспергированной форме полимерного модификатора, обладающей возможностью проникновения в пустоты субмикроскопических размеров, повышение жесткости материала может достигать 12,7 – 16,4 раза.

Исследования проведены в рамках выполнения государственного задания № 11.1898.2014/К Минобрнауки РФ на экспериментальной базе ЦКП «Верхневолжский региональный центр физикохимических исследований».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критерием оценки качества поверхностного омыления полиэфирного волокна для изменения микрорельефа его поверхности может служить величина убыли массы текстильного материала, которая не должна превышать 3 %.

Метод газовой адсорбции с использованием сорбционного анализатора NOVA 1200е применен для дифференцированной оценки размера пустот в полиэфирном волокне и оптимизации условий нанослойного поверхностного модифицирования

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Любин Дж. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. М.: Машиностроение. 1988. Т. 1. 448 с.
- 2. **Мэттьюз Ф., Ролингс Р.** Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера. 2004. 407 с.
- 3. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия. 1980. 304 с.
- Ishizu K., Tsubaki K., Mori A. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. N 1. P. 27-54.
- 5. Колбина Г.Ф., Кононов А.И., Штенникова И.Н. // Высокомолек. соед. С. 2010. Т.52. №7. С. 1314-1317.
- 6. Филиппов А.П., Беляева Е.В., Красова А.С. // Высокомолек. соед. А. 2014. Т. 56. № 1. С. 3-12.
- 7. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В. // Рос. хим. ж. 2015. Т. LIX. № 3. С. 112-123.
- 8. LattaB.M. // Text. Res. J. 1984. V. 54. N 11. P. 766-775.
- 9. Кабаев М.М. // Хим. волокна. 1988. № 5. С. 52-53.
- 10. Пророкова Н.П., Вавилова С.В., Пророков В.Н. // Хими. волокна. 2007. №1. С. 17-22.
- 11. Кокшаров С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 33-36.

текстильного носителя с целью формирования развитой структуры межфазного слоя полимерноволокнистых композиционных материалов.

Оценка наноразмерного состояния дисперсии армирующего полимера методом динамического светового рассеяния позволяет рекомендовать необходимую глубину проведения гидролиза полиэфирного волокна для обеспечения эффектов регулируемого повышения жесткости композитного материала в 10 – 16 раз.

REFERENCES

- 1. **Lubin G.** Handbook of Composites. New York: Van Hostrand Reinhold Company Inc. 1982.
- Matthews F.L., Rawlings R.D. Composite materials: engineering and science. Oxford: Alden Press. 1999. 470 p.
- 3. **Plate N.A., Shibaev V.P.** Comb polymers and liquid crystals. M.: Khimia. 1980. 304 p. (in Russian).
- 4. Ishizu K., Tsubaki K., Mori A. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. N 1. P. 27-54.
- 5. Kolbina G.F., Kononov A.I., Shtennikova I.N. // Polymer Science. Series C. 2010. V. 52. N 1. C. 79-82.
- Filippov A.P., Belyaeva E.V., Krasova A.S. // Polymer Science. Series A. 2014. V. 56. N 1. C. 1-9.
- 7. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V. // Ross. Khim. Zhurn. 2015. V. LIX. N 3. P. 112-123 (in Russian).
- 8. Latta B.M. // Text. Res. J. 1984. V. 54. N 11. P. 766-775.
- Kabaev M.M. // Khim. Volokna. 1988. N 5. P. 52-53 (in Russian).
- 10. Prorokova N.P., Vavilova S.V., Prorokov V.N. // Khim. Volokna. 2007. N 1. P. 17-22 (in Russian).
- 11. Koksharov S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 33-36 (in Russian).

Поступила в редакцию 05.04.2016 Принята к опублиеованию 30.05.2016

Received 05.04.2016 Accepted 30.05.2016
Для цитирования:

Ерохина Е.В., Галашина В.Н., Богачкова Т.Н., Дымникова Н.С., Морыганов А.П. Синтез биологически активных золей меди в присутствии нитрилотриметиленфосфоновой кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 112–117.

For citation:

Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P. Synthesis of biologically active copper sols in presence of aminotris(methylene)phosphonic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 112–117.

УДК 677.11: 544.77

Е.В. Ерохина, В.Н. Галашина, Т.Н. Богачкова, Н.С. Дымникова, А.П. Морыганов

Екатерина Вячеславовна Ерохина (🖾), Валентина Николаевна Галашина, Татьяна Николаевна Богачкова, Наталья Сергеевна Дымникова, Андрей Павлович Морыганов

Лаборатория «Химия и технология модифицированных текстильных материалов», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045 E-mail: erochina2007@yandex.ru (⊠), vng@isc-ras.ru, nsd@isc-ras.ru, apm@isc-ras.ru

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЗОЛЕЙ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ НИТРИЛОТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследовано влияние температуры, концентрации гидроксида натрия, соотношений катиона и комплексона на выход наночастиц и стабильность золей при восстановлении меди тетрагидроборатом натрия в присутствии нитрилотриметиленфосфоновой кислоты. Оценена эффективность применения синтезированных золей меди для защиты целлюлозных материалов от биоразрушения.

Ключевые слова: комплексоны, золи меди, биозащищённость, целлюлозосодержащие материалы

E.V. Erokhina, V.N. Galashina, T.N. Bogachkova, N.S. Dymnikova, A.P. Moryganov

Ekaterina V. Erokhina (⊠), Valentina N. Galashina, Tatiana N. Bogachkova, Natalia S. Dymnikova, Andrei P. Moryganov

Laboratory of Chemistry and Technology of Modified Textile Materials, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1. Ivanovo, 153045, Russia E-mail: erochina2007@yandex.ru (🖾), vng@isc-ras.ru, nsd@isc-ras.ru, apm@isc-ras.ru

SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE COPPER SOLS IN PRESENCE OF NITRILOTRI(METHYLENE)PHOSPHONIC ACID

In this work the conditions for synthesis of copper nanoparticles by sodium tetrahydroborate in the presence of NTF are optimized. It is proved that the most favorable conditions for the reduction of copper in the solutions with its concentration of $2.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l, are created when the concentration of tetrahydroborate sodium is three to four- fold exceeded, the titratable alkalinity is $5.3 \cdot 10^2 - 10.3 \cdot 10^2$ mol/l, the temperature is 60 °C and the ratio of cation and chelate is equimolar. The method of photon correlation spectroscopy has confirmed the obtaining of copper nanoparticles with hydrodynamic radius of 25 nm, including shell stabilizers. The immutability of the size of bass for at least 72 h has been revealed.

Key words: complexions, copper sols, bio-protectability, cellulose-containing materials

Одним из перспективных направлений исследований является синтез ультрадисперсных частиц металлов (НЧ) для сообщения материалам биологической активности. Так известно, что иммобилизацией НЧ меди в структуре углеродных или целлюлозных волокон последние приобретают способность воздействовать на гнойную инфекцию, штаммы культур Escherichia coli М-17, Staphylococcus aureus, Candida albicans [1, 2]. Химическим восстановлением ионов меди, адсорбированных в целлюлозной матрице, повышают ее устойчивость к действию биодеструкторов [3]. Биологическую активность синтетическим и натуральным волокнам обеспечивают магнетронным напылением металлов на их поверхность [4].

Проведенными нами исследованиями была выявлена возможность применения нитрилотриметиленфосфоновой кислоты (НТФ) для стабилизации золей меди при восстановлении её солей тетрагидроборатом натрия (NaBH4) [5]. Целью данного этапа работы является определение оптимальных условий синтеза золей меди в присутствии НТФ и оценка их эффективности в обеспечении биозащиты целлюлозосодержащих текстильных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез золей осуществляли по методике, описанной в [5]. В водный раствор (85 мл), содержащий сульфат меди (II) (2,4·10⁻² моль/л), НТФ (1,2·10⁻² – 4,7·10⁻² моль/л), желатин (0,06%) и гидроксид натрия (до общей щелочности 3,0·10⁻² – 9,2·10⁻² моль/л), вводили в течение 3 мин при постоянном перемешивании 15 мл раствора тетрагидробората натрия (0,52–0,70 моль/л). Температуру растворов изменяли в диапазоне 20–80 ±0,5 °С. При заданной температуре растворы выдерживали в течение 30 мин, после чего быстро охлаждали. Синтезированные золи хранили в закрытых колбах.

Оптические спектры поглощения регистрировали в области 400–800 нм на спектрофотометре Agilent 8453 в кварцевых кюветах длиной 2 мм после 4-х кратного разбавления. Гидродинамический радиус получаемых частиц меди измеряли методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе «Zetasizer Nano ZS».

Текстильные материалы на основе природных целлюлозных волокон имеют низкую биологическую устойчивость, обусловленную тем, что их разнообразный компонентный состав и сложная многоуровневая структурная организация обеспечивают эффективную сорбцию и развитие на них микробных культур (МК). Известно, что биоразрушение целлюлозных материалов начинается с утилизации пектиновых соединений, гемицеллюлоз [6, 7]. Поэтому высокое содержание легкогидролизуемых полисахаридов в нативных волокнах является причиной их большей повреждаемости микроорганизмами в сравнении с волокнами отбеленными [7].

В качестве объектов для защиты от биодеструкторов использовали ткань Брезент арт.7 с поверхностной плотностью 500 г/м², содержащую нативные (не подвергавшиеся действию химических реагентов) волокна льна и хлопка, и нетканый материал (HM) с поверхностной плотностью 60 г/м² из смеси отбеленных льняных и гидратцеллюлозных волокон. Ткань пропитывали медными золями в течение 10 мин при температуре 30 ± 1 °C, отжимали на лабораторной установке до остаточного содержания раствора 100% и высушивали. На нетканое полотно золь наносили до 100%-ного привеса, после чего материал высушивали.

Проверку биоразрушения подготовленных объектов проводили в условиях, благоприятных для развития естественного комплекса микрофлоры, под которым следует понимать сообщество микроорганизмов, развивающихся на растительных волокнах в процессе их роста [8], а также сорбирующихся на текстильных материалах в процессе их обработки и хранения. Культивирование естественного комплекса микрофлоры обеспечивали выдерживанием исследуемых образцов в термостате TC-80 при 29±0,2 °C и влажности 98-100% в течение 14 сут.

Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению (П), характеризующий отношение разрывной нагрузки материала после его контакта с почвенной микрофлорой ($P_{\rm T}$) к исходной ($P_{\rm o}$), вычисляли по формуле: П (%)= $P_{\rm T}$ ·100/ $P_{\rm o}$. Согласно ГОСТ 9.060, устойчивым к биоразрушению считается материал с П не менее 75%. Для сравнения коэффициенты устойчивости к микробиологическому разрушению были определены для нетканых полотен, модифицированных известными способами согласно [2, 3], и с магнетронным напылением 27,8·10⁻² мг/см² меди на поверхность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Серией экспериментов были определены особенности синтеза металлической меди в присутствии НТФ и выявлен эффективный прием получения стабильных золей путем введения в растворы добавок желатина (0,05%), на порядок меньших в сравнении с его традиционно применяемыми концентрациями [5]. Формирование металлической фазы в этих случаях подтверждали спектрофотометрически и на основании изменения интенсивно-синей окраски растворов соли меди на красно-коричневую.

На рис. 1 приведены спектры поглощения золей меди, синтезированных при различных температурах (а) и различной щелочности (б). При комнатной температуре (кр.1) и в слабощелочной среде (кр. 5') образуются полидисперсные частицы, на что указывает неявно выраженный максимум в области 560-640 нм [9]. С ростом температуры широкая полоса поглощения трансформируется в типичные для наноразмерных частиц колоколообразные спектральные кривые с выраженным максимумом высокой интенсивности при 580-585 нм (кр. 2-4). Это свидетельствует об увеличении выхода дисперсных частиц с узким распределением по размерам, которое при повышении температуры традиционно объясняют ускорением окислительновосстановительных реакций. После выдерживания в течение 1 ч лучшими характеристиками обладают золи, синтезированные при 60 и 80 °С.

После 240 ч (кр. 2'-4') интенсивность максимумов снижается и расширяется зона пиков, причем, в максимальной степени для золя, синтезированного при 40 °C. Такая закономерность в изменении агрегативной устойчивости золей является нетипичной. Можно полагать, что высокий выход и устойчивость к агрегированию НЧ, синтезированных при 60 и 80 °C в присутствии НТФ, обусловлены, с одной стороны, достаточным ускорением процесса восстановления катионов, и, с другой стороны, стабильностью металлокомплексов меди с НТФ при указанных температурах. О высокой стабильности комплексонатов меди с аминными производными фосфоновой кислоты свидетельствует дезактивация катионов меди в присутствии НТФ при пероксидном белении целлюлозных материалов в щелочной среде (pH 12) при температурах до 100 °C [10].



Рис. 1. Влияние температуры (а) и концентрации гидроксида натрия (б) на эволюцию ЭСП при синтезе золей в растворах, содержащих: Cu²⁺-2,0·10⁻² моль·л⁻¹, НТФ -1,8·10⁻² моль·л⁻¹, желатин - 0,05 %, NaBH₄ -7,9·10⁻² моль·л⁻¹; Температура синтеза, °C: 20 (1), 40 (2, 2', 5-9, 5'), 60 (3, 3'), 80 (4, 4'); концентрация NaOH·10², моль/л: 0,3 (5, 5'), 2,8 (6), 5,3 (7), 7,5(1-3, 1'-3'), 10,3 (8), 15,4 (9); время выдерживания золей, ч: 1(5', 2-4); 24 (5-9), 240 (2'-4')

Fig. 1 Effect of temperature (a) and the concentration of sodium hydroxide solution (6) on the ESP evolution at the synthesis of sols in solutions containing: Cu²⁺-2.0 · 10⁻² mol/l, NTP-1.8 · 10⁻² mol/l, gelatin-0.05%, NaBH4-7.9 · 10⁻²mol/l; The synthesis temperatures are, °C: 20 (1), 40 (2, 2', 5-9, 5'), 60 (3, 3'), 80 (4, 4'). The concentration of NaOH · 10² mol/l : 0.3 (5, 5'), 2.8 (6) 5.3 (7),

7.5(1-3, 1'-3'), 10.3 (8) 15.4 (9). Retention time of sols: 1 h (5 ', 2-4); 24 (5-9), 240 (2'-4 ')

Золи, синтезированные в течение 24 ч, характеризуются повышением интенсивности и сужением областей экстремумов с ростом концентрации NaOH (кр. 6-9). Наиболее высокой интенсивностью максимума в области плазмонного резонанса НЧ меди (560-585 нм), а, следовательно, и наиболее высоким выходом НЧ характеризуются спектры золей, полученных при концентрациях NaOH 5,3·10⁻² – 10,3·10⁻² моль/л (кр. 7, 8). Уменьшение интенсивности максимумов в спектрах золей, синтезированных при более высокой щелочности (кр. 9), свидетельствует о наличии критической концентрации гидроксида натрия, выше которой выход наночастиц снижается, по-видимому, из-за низкой стабильности в этих условиях тетрагидробората натрия.

Нами было установлено, что максимальный выход наночастиц меди в течение 60 мин наблюдается при эквимольном соотношении катиона и комплексона. Двукратное превышение концентрации комплексона или катиона сопровождается уменьшением выхода НЧ. В работе [11] было доказано, что в растворах с мольным соотношением Cu^{2+} : HTФ = = 1 : 2 преимущественно образуются комплексы состава 1:1 с константами устойчивости, удовлетворительно согласующимися с получаемыми при соотношении Cu^{2+} : HT $\Phi = 1$: 1. По-видимому, восстановление катионов из близких по составу металлокомплексов, но в присутствии большего количества комплексона, способного увеличивать полимерный экран наночастиц, может проходить с меньшей скоростью или менее эффективно.

Данные диаграммы распределения частиц по размерам (рис. 2), свидетельствуют о преимущественном образовании НЧ радиусом 25 нм, включая оболочку стабилизаторов (рис. 2, а). После выдерживания в течение 72 ч размеры НЧ изменяются незначительно (рис. 2, б).

Биоустойчивость природных волокон повышают иммобилизацией в их структуре наночастиц металлов [7, 12-14]. Для определения биологической активности синтезированных золей меди была оценена их эффективность в обеспечении защиты целлюлозосодержащих текстильных материалов от биоразрушения.

Фото на рис. З наглядно свидетельствуют о различиях в изменении внешнего вида необработанных и модифицированных частицами меди льно-хлопковых тканей в результате воздействия МК. В условиях культивирования естественного комплекса микрофлоры (рис. 3, а) на незащищенной ткани появляются пигментные пятна, паутинообразные пленки, грубые объемные образования, свидетельствующие о колонизации ее поверхности микробными культурами и об их приспособленности к существованию на данном субстрате. На ткани, модифицированной синтезированным медным золем, подобных изменений нет.



Рис. 2. Размеры частиц меди, синтезированных в растворах, содержащих 10², моль/л: Cu²⁺- 2,0, НТФ-1,8, NaOH- 5,0, NaBH4 -10,5 и желатин -0,05 %

Fig. 2. The particle sizes of copper synthesized in solutions containing $10^2 \text{ mol/l: } \text{Cu}^{2+-}$ 2.0, NTP-1.8, NaOH- 5.0, NaBH₄-10.5 and 0.05% of gelatin

Более значительные различия внешнего вида необработанных и защищенных материалов проявляются после их контакта с почвенной микрофлорой, в которой, как известно, формируются наиболее агрессивные биологические сообщества [15]. Фото на рис. Зв подтверждает известный факт, что ткани, содержащие нативные целлюлозные волокна, теряют до 100% прочности после 14 сут контакта с почвенной микрофлорой [16]. Нарушение целостности структуры необработанной ткани свидетельствует о полной потере ее эксплуатационных и эстетических свойств. Напротив, в аналогичных условиях ткань, модифицированная синтезированным золем (рис. 3б, г), не имеет видимых следов разрушения.



Рис. 3. Изменение внешнего вида ткани брезент после культивирования естественного комплекса микрофлоры (а, б) и после контакта с почвенной микрофлорой (в, г), а, в – необработан-

ная ткань; б, г – ткань, модифицированная медным золем Fig. 3. Change in the appearance of the fabric tarpaulin after cultivation of natural complex of microflora (a, б) and after contact with soil microflora (в,г). a, в – untreated fabric; б,г – fabriv modified with copper sol

Количественно охарактеризовать биозащищенность целлюлозных материалов позволяет анализ степени изменения их прочностных показателей. Коэффициенты устойчивости к микробиологическому разрушению (П) тканей и НМ приведены в таблице.

Данные таблицы свидетельствуют, что НЧ меди обеспечивают высокую степень биозащиты текстильных материалов, содержащих как нативные целлюлозные волокна (п. 2), так и отбеленные (п. 4-6). При контакте в течение 10 сут с почвенной микрофлорой разрывные нагрузки модифицированных материалов уменьшаются на 23-27%, в то время как незащищенные материалы в этих условиях разрушаются полностью (п. 1 и 3). Следует обратить внимание, что достаточно высокие коэффициенты устойчивости (75,2-76,9%) получены при иммобилизации в структуре НМ лишь 1,3 мг/г волокна частиц меди. При этом золи, синтезированные в присутствии НТФ с добавкой желатина, не уступают в биологической активности ультрадисперсным частицам меди, формируемым иными описанными в литературе способами [2, 3].

Таблица

Влияние наночастиц меди на устойчивость целлюлозных материалов к микробиологическому разрушению *Table*. Effect of copper nanoparticles on the stability of cellulosic materials to microbial degradation

№ п/п	Целлюлозный материал	Содержание меди, мг/г волокна	Коэффициент устой- чивости к микробио- логическому разру- шению, %		
	<i>Tı</i>	кань брезент	ı:		
1	необработанная	-	0		
2	модифицированная медным золем	1,3	75,2		
	Нетканый материал:				
3	необработанный	-	0		
4	модифицированный медным золем	1,3	76,9		
5	модифицированный согласно Патенту РФ № 2523312	1,9	77,2		
6	модифицированный согласно Патенту РФ № 2398599	22,0	73,0		
7	магнетронным напылением меди (27,8·10 ⁻² мг/см ²)	46,3	93,2		

Более низкое значение П (73%) для HM, содержащего 22 мг/г волокна частиц меди, по-видимому, обусловлено нарушением структуры нетканой матрицы в процессе ее модификации, т.е в условиях восстановления сорбированных в ней катионов меди. Высокий коэффициент устойчивости к биоразрушению у образца с магнетронным напылением меди (93%), показывает, что увеличение содержания НЧ может сопровождаться повышением уровня защиты целлюлозных материалов от действия агрессивных сообществ микроорганизмов.

выводы

Оптимизированы условия синтеза наночастиц меди путем восстановления ее соли тетрагидроборатом натрия в присутствии НТФ с добавкой желатина. Показано, что лучшие условия для восстановления катионов Cu²⁺ в растворах с их концентрацией 2,0·10⁻²моль/л создаются при 3-4-х кратном превышении концентрации тетрагидробората натрия, титруемой щелочности 5,3·10⁻² – 10,3·10⁻² моль/л, температуре 60 °C и эквимольном соотношении катиона и комплексона. Подтверждено получение наночастиц меди с гидродинамическим радиусом 25 нм, включая оболочку стабилизаторов. Установлена неизменность размеров НЧ в течение не менее 72 ч. Выявлена возможность применения синтезированных золей для защиты целлюлозосодержащих текстильных мате-

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Патент РФ №2171693. Повязка для лечения инфицированных ран. Опубл. 10.08.2001.
- Патент РФ № 2523312. Способ получения антимикробного медьсодержащего целлюлозного материала. Опубл. 20.07.14.
- Патент РФ № 2398599. Текстильный медьсодержащий целлюлозный материал. Опубл. 10.09.2010.
- 4. Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамонтов О.В. // Рос. хим. ж. 2011. Т. LV. № 3. С. 7-13.
- Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P. // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 5. P. 738–745.
- Пивень Т.В., Ходырев В.И. // Химия древесины. 1988. № 1. С.106-111.
- Галашина В.Н., Морыганов П.А. Современные проблемы модификации природных и синтетических волокнистых и других полимерных материалов: теория и практика / Под ред. А.П. Морыганова и Г.Е. Заикова. Санкт Петербург: Изд-во НОТ. 2012. С. 134-205.
- Маламене Б.А. Микроорганизмы и лен. Минск: Наука. 2002. 45 с.
- Логинов А.В., Алексеева Л.В., Горбунова В.В. // ЖПХ. 1994. Т. 67. Вып. 5. С. 803-808.
- Дерябкина Е.В. Обоснование и разработка малооперационных процессов пероксидного беления х/б тканей с использованием комплексообразующих соединений. Дис ... к.х.н. Иваново. 2001. 142 с.
- Васильев В.П., Шорохова В.И., Катровцева А.В. Валеева О.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 7. С. 21-24.
- Galashina V.N., Moryganov P.A., Dymnikova N.S. // Rus. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 13. P. 2270-2278.
- 13. Moryganov P.A., Galashina V.N., Zavadskii A.E.// Rus. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 9. P. 1615-1621.
- 14. Галашина В.Н., Ерохина Е.В., Дымникова Н.С., Морыганов А.П. // Рос. хим. ж. 2015. Т. 59. № 3. С. 86-96.
- 15. Виноградский С.Н. Микробиология почвы. Проблемы и методы М.: Изд-во АН СССР. 1952. 792 с.
- Справочник по химической обработке льняных тканей / Под ред. Э.Р. Шелковской. М.: Легкая индустрия. 1973. 406 с.

риалов от биоразрушения. При контакте в течение 10 сут с почвенной микрофлорой разрывные нагрузки модифицированных тканей уменьшаются на 23-25%, в то время как материалы незащищенные в этих условиях разрушаются полностью.

Спектральные измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

Авторы выражают глубокую благодарность Б.Л. Горбергу за получение образцов льносодержащих нетканых материалов с магнетронным напылением меди на их поверхности.

REFERENCES

- 1. RF Patent N 2171693 (publ. 10.08.2001) (in Russian).
- 2. RF Patent N 2523312 (publ. 20.07.2014) (in Russian).
- 3. RF Patent N 2398599 (publ. 10.09.2010) (in Russian).
- 4. Gorberg B.L., Ivanov A.A., Mamontov O.V. // Ross. Khim. Zhurn. 2011. V. LV. N 3. P. 7-13 (in Russian).
- Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P. // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 5. P. 738–745.
- Piven T.V., Hodyrev V.I. // Khimiya drevesiny. 1988. N 1. P. 106-111 (in Russian).
- Galashina V.N., Moryganov P.A. // Modern problems of modification of natural and synthetic fiber, and other polymeric materials: theory and practice / Ed by Moryganov A.P., Zaikov G.E. St-Peterburg: izd-vo NOT. 2012. P. 134-205 (in Russian).
- 8. **Malamene B.A.** Microorganisms and flax. Minsk: Nauka. 2002. 45 p. (in Russian).
- 9. Loginov A.V., Alekseeva L.V., Gorbunova V.V. // Zhurn. Prikl. Khim 1994. V. 67. V. 5. P. 803-808 (in Russia).
- 10. **Deryabkina E.V.** Substantiatin and development of few procedure processes for peroxide bleaching of cotton fabrics with complex-forming compounds. Candidate. Dissertation for chemical science. Ivanovo. 2001. 142 p. (in Russian).
- Vasil'ev V.P., Shorokhova V.I., Katrovtseva A.V., Valeeva O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1988. V. 31. N 7. P. 21–24 (in Russian).
- Galashina V.N., Moryganov P.A., Dymnikova N.S. //Rus. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 13. P. 2270-2278.
- Moryganov P.A., Galashina V.N., Zavadskii A.E.// Rus. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 9. P. 1615-1621.
- Galashina V.N., Erokhina E.V., Dymnikova N.S. Moryganov A.P. // Ross. Khim. Zhurn. 2015. V. 59. N 3. P. 86-96 (in Russian).
- 15. Vinogradsky S.N. Soil Microbiology. Problems and methods of M.: Izd. AN SSSR. 1952. 792 p. (in Russian).
- Guide on the chemical treatment of linen fabrics / Ed. E.R. Shelkovskaya. M.: Lyogkaya Industr. 1973. 406 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 16.10.2015 Принята к опублиеованию 07.04.2016

Received 16.10.2015 Accepted 07.04.2016 T 59 (6)

T 59 (6)

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA 2016

2016

VI МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ПРОБЛЕМЫ ХИММОТОЛОГИИ:

ОТ ЭКСПЕРИМЕНТА К МАТЕМАТИЧЕСКИМ МОДЕЛЯМ ВЫСОКОГО УРОВНЯ»

17–19 октября 2016 г. в Москве на базе Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина состоится VI Международная научно-техническая конференция «Проблемы химмотологии: от эксперимента к математическим моделям высокого уровня». В рамках Конференции будет работать Международная молодёжная школа «Химмотология и физико-химическая гидрогазодинамика: программные пакеты, модели, методы».

В программе предусмотрено проведение пленарных и секционных заседаний, лекций и мастерклассов, где ведущие российские и зарубежные ученые и специалисты проведут обмен опытом в области химмотологии, трибологии, экологии, супервычислений, математического моделирования в инженерном деле и программирования.

За участие в работе научно-технической конференции и молодежной школы предусмотрено вручение сертификатов и грамот.

Оргкомитет приглашает преподавателей, аспирантов, студентов, а также специалистов по обозначенной тематике принять участие в работе научно-технической конференции и молодежной школы.

Дополнительная информация: http://chemmotology2016.icp.ac.ru/

T 59 (6)

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия **«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»**

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIYT 59 (6)KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA2016

СОДЕРЖАНИЕ

Геннадий Алексеевич КРЕСТОВ (1931 -	1994 гг.)	4
-------------------------------------	-----------	---

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Иванов Е.В., Абросимов В.К.

К вопросу о влиянии H/D-обмена на изотопные эффекты растворителя в термодинамических	
(энтальпийных) характеристиках сольватации протонодонорных неэлектролитов	8

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Антина Е.В., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Бумагина Н.А., Антина Л.А., Вьюгин А.И.	
Новые колориметрические и флуоресцентные хемосенсоры на основе дипиррометеновых красителей	16
Антина Е.В., Березин М.Б., Гусева Г.Б., Ксенофонтов А.А., Вьюгин А.И.	
Бис(дипиррометенаты) цинка(II) как новые флуоресцентные хемосенсоры N-и О-содержащих аналитов	22
Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М.	
Влияние давления на избыточные термодинамические характеристики смеси вода + формамид	28
Сафонова Л.П., Федорова И.В., Крестьянинов М.А.	
Перенос протона в системе фосфорсодержащая кислота – N,N-диметилформамид при учете	
влияния среды	37
Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.	
Синтез и исследование окта(4-метоксифенил)порфирината кадмия в реакции металлообмена	
с хлоридом олова в ДМФА	44
Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.	
Спектрофотометрическое исследование кислотно-основных свойств пространственно искаженных	
порфиринов в ацетонитриле	49
Парфенюк Е.В., Долинина Е.С., Власенкова М.И.	
Влияние рН среды на кинетику адсорбции антикоагулянта варфарин на мезопористых диоксидах	
кремния	58
Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г.	
Взаимосвязь молярных параметров вязкого течения и распространения ультразвука в водных	
растворах аминокислот	64
Гречин О.В., Смирнов П.Р.	
О происхождении малоугловых максимумов на кривых интенсивности рентгеновского рассеяния	
водных растворов электролитов	72

2016

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (неорганических и органических веществ,

теоретические основы)

Давыдова О.И., Краев А.С., Евдокимова О.Л., Герасимова Т.В., Агафонов А.В.
Растворный метод получения оптически активного многослойного покрытия диоксид титана –
наносеребро на полиэфирной подложке
Иванов К.В., Агафонов А.В., Алексеева О.В.
Механохимический синтез титаната кальция и исследование его фотокаталитической активности83
Гришина Е.П., Раменская Л.М.
Свойства ионной жидкости бромида 1-бутил-3-метилимидазолия и ее смесей с водой и бромидами
серебра, меди и тантала
Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г., Базанов А.В., Смирнов П.Р., Радугин М.В.
Химическая трансформация технического волокна льна, пеньки и джута в целлюлозу и их пиролиз97
Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Федосов С.В.
Модификация полиэфирного волокна для создания композитных материалов
с регулируемой жесткостью
Ерохина Е.В., Галашина В.Н., Богачкова Т.Н., Дымникова Н.С., Морыганов А.П.
Синтез биологически активных золей меди в присутствии нитрилотриметиленфосфоновой кислоты112

VI Международная научно-техническая конференция «Проблемы химмотологии: от эксперимента	
к математическим моделям высокого уровня»	118

T 59 (6)

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNOLOGIYA T 59 (6) 2016

CONTENTS

Gennagiv Alekseevich KRESTOV	1931-1994)	.4
	.,	•••

REVIEWS

Ivanov E.V., Abrosimov V.K.

On influence of H/D exchange on solvent isotope effects in thermodynamic (enthalpic) characteristics of	
solvation of proton-donating non-electrolytes	8

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Antina E.V., Berezin M.B., Guseva G.B., Bumagina N.A., Antina L.A., V'yugin A.I.	
New colorimetric and fluorescent chemosensors based on dipyrromethene dyes	16
Antina E.V., Berezin M.B., Guseva G.B., Ksenofontov A.A., V'yugin A.I.	
Zinc(II) bis(dipyrrometenate)s as new fluorescent chemosensors of N- and O-containing analytes	22
Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M.	
Effect of pressure on excess thermodynamic characteristics of water + formamide mixture	28
Safonova L.P., Fedorova I.V., Krestyaninov M.A.	
Proton transfer in phosphorus-containing acid-N,N-dimethylformamide system with glance of environment	37
Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.	
Study of cadmium octa(4-methoxyphenyl)porphyrinate in reaction of metal exchange	
with tin chloride in DMF	44
Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.G., Koifman O.I.	
Spectrophotometric study of acid-base properties of spatial-distorted derivatives of porphyrins	
in acetonitrile	49
Parfenyuk E.V., Dolinina E.S., Vlasenkova M.I.	
Effect of pH on adsorption kinetics of anticoagulant warfarin on mesoporous silica materials	58
Tyunina E.Yu., Badelin V.G.	
Relationship between molar parameters of viscous flow and ultrasonic wave propagation in aqueous	
solutions of amino acids	64
Grechin O.V., Smirnov P.R.	
On origin of small-angle maxima on X-ray scattering intensity curves of aqueous electrolyte solutions	72

CHEMICAL TECHNOLOGY (inorganic and organic substances. Theoretical fundamentals)

Davydova O.I., Kraev A.S., Evdokimova O.L., Gerasimova T.V., Agafonov A.V.	
Solution method for production of optically active multilayer titanium dioxide –nanosilver coatings onto	
polyether substrate	78
Ivanov K.V., Agafonov A.V., Alexeeva O.V.	
Mechanochemical synthesis of calcium titanate and research of its photocatalytic activity	83
Grishina E.P., Ramenskaya L.M.	
Properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid and its blends with water and bromides	
of silver, copper and tantalum	89
Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G., Bazanov A.V., Smirnov P.R., Radugin M.V.	
Chemical transformation of technical fiber of flax, hemp and jute to cellulose and their pyrolysis	97
Koksharov S.A., Kornilova N.L., Fedosov S.V.	
Modification of polyester fibers to create composite materials with adjustable rigidity	105
Erokhina E.V., Galashina V.N., Bogachkova T.N., Dymnikova N.S., Moryganov A.P.	
Synthesis of biologically active copper sols in presence of aminotris(methylene)phosphonic acid	112

VI International Scientific-Technical Conference "Problems of Chemmotology: from experiment to	
mathematical models of high level"	.118

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

- 2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
- 3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
- 4. Обзорные статьи.
- 5. Краткие сообщения.
- 6. Научные и методические проблемы.
- 7. Письма в редакцию.
- 8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и/или теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Поля: верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Рисунки, таблицы, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках должны размещаться в тексте статьи. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 4-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

4. Структура статьи. В верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем название статьи, аннотация полужирным курсивом (аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи), отражающая основное содержание статьи, ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (ФИО автора, название, аннотация, ключевые слова) на английском языке. <u>Аннотация на английском языке не должна быть меньше 300 слов!</u> Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.

2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.

3. Договор о передаче авторских прав.

4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полной адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ ВНЕ ОЧЕРЕДИ

Оформление литературных ссылок

Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (ОТДЕЛЬНЫМ СПИСКОМ) на английском языках. Издания, которые не переводятся, необходимо указать транслитерацией в соответствии с общепринятыми международными правилами, в конце каждого такого источника должна стоять пометка (in Russian).

(см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 6

• <u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, *сокращенное название журнала*, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.

Например: **Мартынов М.М.** Метод определения химического состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

• <u>Для книг</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Матупоv М.М.** Radiography of polymers (*nepebodumcs*). L.: Khimiya. 1972. 93 р.

• <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.

• <u>Авторские свидетельства и патенты:</u> Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ. Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• <u>Депонирование:</u> Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

• На диссертации и авторефераты ссылаться запрещается.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «№

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles*. 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; <u>формирование рисунка средствами MS Word.</u>

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. Графические материалы выполняются <u>черно-белыми</u>! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются <u>только с дистрибутивами редак-</u> <u>торов</u>. Фотографии принимаются в формате jpg, tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.

Рисунки и формулы по ширине не должны превышать 8 см, при этом их шрифт должен соответствовать 11 шрифту MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать t, мин (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы (не буквами) *курсивным* шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с толщиной линий не менее 0,75 пт.

<u>Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований и этики научных публикаций, редакцией</u> <u>не рассматриваются и не возвращаются</u>

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru