ISSN 2079-2573

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

ВІСНИК ЧЕРКАСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія ХІМІЧНІ НАУКИ

Науковий журнал Виходить 40 разів на рік Заснований у березні 1997 року

№ 14 (267). 2013

Черкаси - 2013

Засновник, редакція, видавець і виготовлювач – Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 16161-4633ПР від 11.12.2009

Матеріали «Вісника» присвячені дослідженню електронної структури та спектрів вперше синтезованих органічних, неорганічних та нанорозмірних сполук, механізмів їх синтезу, будови та коливальних спектрів азаокса[8]циркуленів, розробці методик аналізу продуктів харчування та обєктів навколишного середовища. Розглянуто також загальні питання про природу хімічних сил, розпарювання спінів електронів при хімічних реакціях та у спін-каталізі.

Постановою президії ВАК України від 1 липня 2010 р. № 1–05/5 (Бюллетень ВАК України, 2010. – №7) журнал включено до переліку наукових фахових видань зі спеціальності «Хімічні науки».

Випуск №14 (267) наукового журналу Вісник Черкаського університету, серія «Хімічні науки» рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 3 від 01. 02. 2013 р.)

Журнал реферується Українським реферативним журналом «Джерело» (засновники: Інститут проблем реєстрації інформації НАН України та Національна бібліотека України імені В. І. Вернадського) та Реферативним журналом Всеросійського інституту наукової і технічної інформації РАН (ВІНІТІ РАН).

Головна редакційна колегія:

д.пед.н., проф., член-кор. НАПН України А.І. Кузьмінський (головний редактор); д.б.н., проф., член-кор. НАПН України Ф.Ф. Боєчко (заступник головного редактора); д.пед.н., проф. Н.А. Тарасенкова (заступник головного редактора); к.ф.-м.н., доц. Гр.В. Луценко (відповідальний секретар); д.пед.н., проф. О.А. Біда; д.т.н., доц. Б.П. Головня; д.ф.-м.н., проф. А.М. Гусак; д.і.н., доц. О.О. Драч; д.філол.н., проф. С.А. Жаботинська; д.е.н., проф. І.І. Кукурудза; д.б.н., проф. В.С. Лизогуб; д.філос.н., проф. О.В. Марченко; д.х.н., проф. Б.П. Мінаєв; д.і.н., проф. А.Г. Морозов; к.і.н., проф. О.Г. Перехрест; д.філол.н., проф. В.Т. Поліщук; д.філол.н., проф. О.О. Селіванова; д.ф.-м.н., проф. В.М. Соловйов; д.і.н., проф. А.Ю. Чабан; к.пед.н., проф. С.П. Архипова; к.пед.н., проф. О.П. Савченко.

Редакційна колегія серії "Хімічні науки":

д.х.н., проф. Б.П. Мінаєв (відповідальний редактор); к.х.н., доц. В.О. Мінаєва (відповідальний секретар); д.х.н., проф. О.І. Аксіментьєва; д.б.н., член-кор. АПН України Ф.Ф. Боєчко, д.ф.-м.н., проф. А.М. Гусак; д.ф.-м.н., проф. Б.М. Джагаров (Білорусь); д.х.н., доц. І.І. Захаров; д.х.н., проф. Г.І. Кобзєв (Росія); член-кор. НАН України, д.х.н., проф. С.Я. Кучмій; доктор, проф. М. Ліндгрен (Норвегія); д.х.н., проф. М.Д. Обушак; доктор, проф. Ханс Огрен (Швеція); к.х.н., доц. В.І. Бойко.

За зміст публікації відповідальність несуть автори.

Адреса редакції та редакційної колегії: 18000, Черкаси, бульвар Шевченка, 81 Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, кафедра якості, стандартизації та органічної хімії. Тел. 37-65-76

© Черкаський національний університет, 2013

УДК 541.49;544.18.21;544.51

Б. Ф. Минаев

СПИН КАК ИСТОЧНИК НОВЫХ ПАРАДИГМ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ. 70 ЛЕТ СО ДНЯ ОТКРЫТИЯ ТРИПЛЕТНОЙ ПРИРОДЫ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ

Дан анализ развития электронных представлений в химии, начиная с теории «электронных пар» Льюиса. Поскольку понятие спина играет центральную роль в обосновании этой теории, рассмотрен ряд следствий, обусловленных ролью спина в органической химии и биохимии. Спин является фундаментальным свойством электрона, таким же неотъемлемым, как масса и заряд. Два последних свойства аддитивны для системы электронов, но ее спин подчиняется принципу Паули, связанному с требованием перестановочной симметрии полной волновой функции. Исключая из круга химических задач рассмотрение ядерных сил, можно констатировать, что законы сохранения массы и энергии, законы электролиза Фарадея и закон Авогадро основаны на аддитивности выше указанных свойств систем электронов и ядер. Закон же сохранения спина для химических реакций (закон Вигнера-Витмера) носит ограниченный характер, поскольку приниип Паули охватывает как спиновую, так и пространственную части полной волновой функции. Здесь скрывается целый ряд новых химических парадигм, которые, несомненно, будут открыты по мере развития численных методов расчета квантовой механики. Можно предположить, что более детальное внимание к спиновым свойствам окажется важным для биохимии, в частности, для исследования электронных механизмов ферментативных реакций, дыхания и работы мозга. Спин имеет чисто квантовую природу и зависит от связи «пространство-время». Трудность в понимании кинематической природы спина ограничивает его осознанное восприятие химиками-органиками и мешает внедрению новых гипотез для описания химических реакций с нетривиальным учетом спина. Необходимый аппарат и программы квантовой химии уже созданы и только практика расчетов с учетом спин-орбитального взаимодействия помогут в разработке новых идей.

Ключевые слова: триплетное состояние, метод Гайтлера-Лондона, правила Гунда, открытие А. Н. Теренина, фосфоресценция, обменный интеграл, интермедиат Криги.

Введение

Известно, что многие основные понятия и представления химической науки на протяжении всей истории ее развития постоянно эволюционировали и даже менялись до неузнаваемости. Это связано с приближенным характером многих химических понятий, поскольку в их основе всегда лежали гипотетические постулаты. Такие понятия, как «валентность», «химическая связь» и даже «электронная пара» долгое время были общепринятыми гипотезами в химии, хотя их обоснование появилось после создания квантовой механики. Они приобрели осмысленные только теоретические очертания сравнительно недавно и еще продолжают уточняться. Имея дело с огромным экспериментальным материалом, химики постоянно сталкиваются с проблемой его систематизации и необходимостью выдвижения гипотез. Вспомним, что теория химического строения Бутлерова и даже сама идея Дальтона об атомах стали рабочими теориями у химиков задолго до того, как физики признали атомномолекулярную гипотезу. Химики непосредственно экспериментируют с микрочастицами – молекулами, ионами, электронами; системное обобщение этих экспериментов привело гениев химической науки к гипотезам об атомах и валентности без полного понимания квантовой сущности этих понятий. Отсюда следует, что даже устоявшиеся воззрения современной химии нельзя считать незыблемыми, вечными законами. Так, понятие «валентность», принесшее химии колоссальную пользу, сейчас все реже используется химиками в научных работах. Предпочтение отдается более емкому понятию координационного числа. Само это понятие сильно изменилось с момента его введения Вернером в химию комплексных соединений. Все это не значит, что старые понятия химии были ошибочными. Они были не полными; поэтому они уточняются и будут уточняться дальше с развитием приближенных методов квантовой механики.

До сих пор в химии, особенно в органической химии, нет четкого понимания той колоссальной роли, какую играет в химических явлениях такое квантовое понятие, как спин электрона. Еще в самом начале квантовой эры (1927–1929 г.) стало очевидным, что без понятия о спине электрона нельзя понять ни периодический закон Д. И. Менделеева, ни спектры атомов и двухатомных молекул, ни физически обоснованные представления о природе химической связи.

Цель данной работы – проследить эволюцию основных идей о природе химических сил, начиная с теории «электронных пар» Льюиса, обращая внимание на спаривание и распаривание спинов электронов; отметить важность идеи А. Н. Теренина о триплетной природе фосфоресценции [1], которая открыла дорогу к более широкому пониманию роли спинов в химических явлениях. 70 лет со дня опубликования идеи А. Н. Теренина [1] дают повод для обобщения концепции двутриплетных состояний и принципов спин-катализа, обсуждение которых и составляет цель данной работы.

Обсуждение концепций и новые парадигмы

Когда Льюис вводил понятие «электронная пара», он оговаривал, что при описании химических сил нельзя применять закон Кулона, полагая, что здесь действуют какие-то новые силы неэлектрической природы. (Ясно, что пара электронов должна отталкиваться по закону Кулона; но для объяснения химии по Льюису надо полагать, что электроны не только собираются в пары, но еще и связывают при этом атомы). Гайтлер и Лондон объяснили ковалентную химическую связь в молекуле Н₂ [2], не привлекая никаких новых сил, кроме электрических, но учитывая принцип Паули – перестановочную симметрию для орбитальных и спиновых волновых функций. Теория Гайтлера-Лондона (ГЛ) стала основой всего последующего развития квантовой химии, так как объяснила природу химической связи, исходя из величины обменного интеграла [2], понятие о котором перевернуло все представления о связывании атомов в веществе. Роль обменного интеграла является центральной не только в химии, но и в теории магнетизма и всей физики твердого тела [2], причем сам обменный интеграл не имеет наглялного толкования и носит чисто квантовый характер. Из теории ГЛ следует, что «электронная пара» Льюиса обусловлена спариванием двух противоположных спинов электронов на двух перекрывающихся атомных орбиталях (AO) φ_a и φ_b [2]. Понятие AO есть естественный результат решения уравнения Шредингера для атома водорода – это одноэлектронная волновая функция, квадрат модуля которой дает распределение электронной плотности вокруг ядра [2]. Обобщение понятия АО («квантовая ячейка») на все элементы является основой нашего сегодняшнего понимания периодической системы Д. И. Менделеева. Применяя при этом принцип Паули, мы даже не задумываемся о перестановочной симметрии и обменных интегралах. Хотя они тут же выходят на первый план, когда мы сталкиваемся с правилами Гунда, регулирующими порядок изменения энергии в недозаполненной р- или d-оболочке атома в зависимости от полного спина [2]. Правила Гунда играют колоссальную роль при их обобщении на молекулы и комплексные

соединения, что еще не до конца осознано в химии. В этой связи можно указать на побочный результат теории ГЛ, который касается диссоциативного характера триплетного состояния молекулы H₂. Этот результат не менее важен, чем объяснение квантовой природы ковалентной химической связи, хотя триплет Н₂ долгое время считался «эфемерным» и не обнаружимым на опыте [2-4]. Первое возбужденное триплетное состояние молекулы $H_2({}^{3}\Sigma_{u}^{+})$ действительно является диссоциативным, так как обменный интеграл метода ГЛ имеет отрицательное значение (за счет слагаемого $S_{a,b} \int \varphi_a \varphi_b (-e^2 / r_{a,b}) dv$, где $S_{a,b}$ – интеграл перекрывания), входит в энергию триплета со знаком минус и дает отталкивание атомов [2]. В одном атоме орбитали φ_a и φ_b всегда ортогональны (S_{a,b} = 0), отрицательный вклад отсутствует и обменный интеграл положителен. Разность энергий синглета и триплета равна ¹E - ³E = 2K, где K обменный интеграл [2]. Если орбитали φ_a и φ_b в атоме относятся к недозаполненной рили d-оболочке (то есть являются вырожденными) и каждая АО занята одним электроном, то триплет всегда лежит ниже соответствующего синглета. В этом и есть суть первого правила Гунда. В методе молекулярных орбиталей (МО), где все МО также ортогональны друг другу, получаем молекулярный аналог правила Гунда для возбужденных состояний: переход из основного синглетного состояния с замкнутой оболочкой типа $\psi_i(1)\overline{\psi_i}(2)$ в возбужденное $\psi_i \rightarrow \psi_i$ всегда порождает низшее триплетное состояние ${}^{3}\Psi_{i,j}$, которое лежит ниже синглета ${}^{1}\Psi_{i,j}$ на величину 2 $K_{i,j}$ [2]. В методе ГЛ К<0, поэтому триплет молекулы H₂ лежит выше основного синглета, что как бы противоречит правилу Гунда (на первый взгляд). Напомним, что метод ГЛ отличается от метода MO построением волновой функции: триплет ${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$ в молекуле водорода следует сравнивать с возбужденным синглетом ¹Σ_u⁺, если брать аналогию с методом МО (чтобы брать одинаковые электронные конфигурации). После этих простых соображений можно рассмотреть следующую принципиальную связь с экспериментальными данными.

А). Отталкивательная потенциальная кривая для триплетного состояния $b^{3}\Sigma_{u}^{+}$ в молекуле водорода, предсказанная впервые в методе ГЛ, хорошо согласуется с опытом по свечению водорода в газовом разряде. Хорошо известен сплошной спектр излучения $a^{3}\Sigma_{g}^{+} \rightarrow b^{3}\Sigma_{u}^{+}$ при переходе из стабильного Ридберговского состояния $a^{3}\Sigma_{g}^{+}$ в молекуле водорода [3, 4], которое образуется при рекомбинации возбужденных атомов в разряде. Переход на отталкивательную потенциальную кривую для нижнего триплетного состояния $b^{3}\Sigma_{u}^{+}$ дает непрерывное по спектру яркое свечение, поскольку данный триплет-триплетный переход разрешен в электро-дипольном приближении [4]. Этот интересный факт, подтверждающий теорию ГЛ и непосредственно указывающий на важность обменного инеграла [2], должен быть приведен во всех учебниках по химии. К сожалению, он до сих пор остается мало известным для большинства химиков.

В). Простая двух-электронная молекула водорода с однократной σ -связью не исчерпывает всего многообразия возможных типов химических связей и типов возбужденных состояний. В молекулах с π -электронами возбужденные S($\pi\pi^*$), S($n\pi^*$) и T($\pi\pi^*$) состояния физически стабильны [5]. Молекулярный аналог правила Гунда предсказывает [2], что первое возбужденное состояние всегда является триплетным (T). Поскольку переход из него в основное синглетное (S₀) состояние запрещен по спину, то низший триплет T₁ является метастабильным. В вязких и замороженных растворах органических красителей, где исключено тушение возбужденных состояний за счет столкновений [5], триплет T₁ должен жить безконечно долго.

С). Известно, что третъе правило Гунда в атомних спектрах обусловлено слабым спин-орбитальным взаимодействием (СОВ), которое в легких атомах намного меньше обменного взаимодействия [2]. СОВ позволяет «смешивать» $S(n\pi^*)$, $S(\sigma\pi^*)$ и $T(\pi\pi^*)$

состояния в молекулах, что приводит к снятию запрета на $T_1 \rightarrow S_0$ переходы [3–13]. Наблюдается спонтанное излучение, называемое фосфоресценцией [1]. Время жизни метастабильных T_1 состояний становится конечным и достигает секунд (или долей секунд) [5], в отличие от разрешенных по спину $S_1 \rightarrow S_0$ переходов, которые протекают в миллионы раз быстрее и скорость которых измеряется с помощью пикосекундных лазеров. Природу явления фосфоресценции за счет $T_1 \rightarrow S_0$ переходов впервые объяснил академик А. Н. Теренин в 1943 году [1], задолго до того, как эта концепция стала в 60-х годах общепринятой и химики осознали роль триплетов в фотохимии [5]. Идея А. Н. Теренина была не только прорывом в фотофизике и фотохимии молекул, (она объясняла также роль триплетного кислорода в тушении фосфоресценции и фотоокислении [1, 5]); на наш взгляд идея Теренина открыла дорогу к более широкому пониманию роли спинов в химических явлениях [6–13].

Сейчас, когда химики владеют методом МО и понимают роль обменного интеграла, идея о триплетной природе низшего возбужденного состояния [1, 5] представляется весьма очевидной, и затруднения современников Н. М. Теренина с восприятием этой идеи кажутся даже немного наивными. Заметим, однако, что фундаментальная роль спина в химии и до сих пор глобально недооценивается, что тормозит развитие новых концепций в таких важных областях науки, как биохимия, фармакология и медицина. Причина кроется в том, что большинство химически устойчивых веществ (особенно в органической химии) обычно имеют четное число электронов и нулевой полный спин в замкнутой электронной оболочке [2, 5]. Отсюда возникает иллюзия того, что полный электронный спин таких молекул можно вообще не рассматривать. Если спин равен нулю (спина нет), то кажется, что нет и смысла обсуждать влияние спина на химические свойства молекул [7, 8]. Однако, если выделенное химическим путем стабильное вещество не имеет спина и является диамагнитным, то это еще не означает, что в процессе химического превращения (при глубокой перестройке замкнутой оболочки) полный спин должен оставаться равным нулю во всех точках пространства. Когда прежние связи рвутся, а новые только «завязываются», распаривание спинов вполне возможно и даже необходимо. В области активационного барьера спины электронов могут распариваться, и полный спин может изменяться [8]. Кроме того, распаривание спинов возможно в так называемом антиферромагнитном синглетном состоянии, когда равенство нулю полного спина еще не означает его отсутствие во всех точках молекулярного пространства [10]. Простейшим примером являются бирадиклы, короткоживущие промежуточные частицы, фиксируемые импульсными кинетическими методами для целого ряда органических реакций [1, 5, 9]. Теоретическое исследование механизмов реакций, их переходных и промежуточных состояний должно учитывать слабое спин-орбитальное взаимодействие, как и в случае фосфоресценции, гениально раскрытой Терениным в виде переворота спина. Идея А. Н. Теренина потому долгое время не воспринималась химическим сообществом, что о спине органических молекул и красителей вообще было не принято думать. Заметим, к сожалению, что в традиционном органическом синтезе спин электронов по-прежнему должным образом не рассматривается [14].

В настоящее время в экспериментах по радиационной химии и фотохимии электронный спин промежуточных дублетных радикалов обычно устанавливается из анализа кинетики с помощью метода ЭПР и анализа спин-гамильтониана сверхтонкой структуры с учетом СОВ для g-фактора [2]. Триплетные промежуточные частицы чаще фиксируются в фотохимии методом импульсного фотолиза [5]. Имеется также немало примеров и темновых рекций, в которых изменение спина предсказано теоретическими методами [6–13]. Некоторые из них подтверждены экспериментально (чаще для хемилюминесцентных реакций) [9]. Их классификация на основе "топичности" [2] очень важна для понимания механизма "накачки" електронного возбуждения и объяснения эффектов СОВ [6–9].

В работах [8, 10] на основе метода ГЛ для всех возможных синглетних и триплетних пар объяснялось, почему обменное взаимодействие двух замкнутых оболочек всегда ведет к отталкиванию и растет по мере перекрывания. Это принципиальный результат для химии: именно поэтому возникают активационные барьеры и молекулы с замкнутыми оболочками химически устойчивы при нормальных условиях. Учет возможных виртуальных дву-триплетных состояний важен также для понимания реакционной способности таких диамагнитных молекул, то есть для понимания факторов, определяющих высоту активационного барьера. Анализ спиновой перестройки электронной оболочки в области переходного состояния с учетом виртуальных дву-триплетных состояний очень важен для химической кинетики, так как позволяет по-новому взглянуть на механизм химического превращения и теорию катализа [7, 8, 11]. Важность анализа обменных сил для проблемы ускорения химических реакций и понижения барьера активации, то есть для катализа, рассмотрена в [10]. Эти проблемы напрямую связаны со спином электронных пар: если сталкиваются две триплетные молекулы ³(AB) + ³(CD) с суммарным нулевым спином, то их сближение не вызывает обменного отталкивания, а, наоборот, ведет к притяжению (понижению энергии), так как все межмолекулярные пары спинов при этом могут иметь только синглетный характер [10]. Вспомним к тому же, что внутримолекулярные связи в триплетных молекулах ослабляются обменным отталкиванием (как это следует из метода ГЛ) или рвутся самопроизвольно в случае одинарных σ-связей [2]. В ходе реакции (рис. 1) энергия синглетного состояния двутриплетной пары понижается, сближаясь с энергией основного синглетного состояния двух замкнутых оболочек и в области переходного состояния возникает избегание пересечения двух синглетов объединенной системы реагентов. Это избегание пересечения и формирует активационный барьер. При сближени двух синглетных молекул $^{1}(AB) + ^{1}(CD)$ по мере движения по координате реакции (пунктир $^{1}(S + S)$ на рис. 1) после переходного состояния система переходит на потенциальную кривую двутриплетного синглета (пунктир $^{1}(T + T)$ на рис. 1). Глубокая химическая перестройка в области переходного состояния после избегания пересечения ведет далее по координате реакции уже к продуктам AC + BD.



Рис. 1. Роль дву-триплетного синглета в химической реакции

Состояние ¹(T + T) диабатически коррелирует с продуктами без какой либо энергии активации и сопровождается понижением энергии. Оно не участвует в реакции как реальная кинетическая стадия, но служит лишь для теоретического анализа (как возможная каноническая структура в теории резонанса) [2]. Это лишь способ понимания электронного механизма и спиновой перестройки в ходе реакции. На рис. 1 для простоты дан пример вырожденной реакции, когда все реагенты и продукты реакции имеют одинаковые спектры и теплоты образования. Примером может быть изотопное замещение $H_2 + D_2 = HD + HD$. Однако подобная схема применима и в общем случае, и мы видим, что химическая реакционная способность закодирована не в свойствах основного синглетного состояния молекул, а скорее – в свойствах их возбужденных состояний. Образно говоря, триплетных именно триплетные возбужденные оболочки молекул «определяют» путь химического превращения, и от их энергий в значительной степени зависит барьер активации. Было показано [8, 10], что роль катализатора может сводиться к облегчению распаривания спинов субстрата за счет понижения энергии синглетного состояния дву-триплетной пары (см. рис. 1) Недавно предложен ряд новых механизмов известных химических реакций, основанный на учете дву-триплетных состояний [11, 12].

Так, при расчете интермедиата NO-O-O-NO и переходного состояния для три-молекулярной реакции окисления NO кислородом в газовой фазе было найдено, что триплетный кислород взаимодействует с двумя радикалами NO, образующими триплетную пару [12]. При этом суммарный спин тройного комплекса столкновения равен нулю и сильное обменное притяжение в дву-триплетном состоянии является движущей силой самопроизвольной реакции окисления оксида азота. Это позволило впервые объяснить все особенности данной классической реакции [12], важной как для азотной промышленности, так и для теоретических основ химической кинетики. Еще в 1774 г. Д. Пристли получил селитряный воздух (оксид азота) при реакции меди с разбавленной азотной кислотой и отметил, что этот газ быстро приобретает бурый цвет при смешении с воздухом. Молекулярный механизм реакции 2NO + O₂ →2NO₂ оставался загадкой на протяжении всей истории развития современной химии, несмотря на большой интерес к этому важному процессу. (Известная из учебников модель Эйринга для переходного состояния N=O-O-N=O с колебательными частотами, взятыми из ИК спектра тетраоксида азота O₂N — NO₂, не согласуется с реальной кинетикой реакции, исследуемой в матрице [12]). Самопроизвольный спинкатализ реакции окисления оксида азота за счет обменных сил, полученных из анализа спиновой структуры дву-триплетного синглета, дает новое исчерпывающее объяснение кинетики процесса. В отличие от схемы, указанной на рис. 1, реакция Пристли не имеет энергии активации, поскольку состояние ${}^{1}(T + T)$ в данном случае является основным.

Похожие механизмы реализуются для реакций, протекающих через интермедиат Криги [15], который впервые был предположен как промежуточный продукт OO–CH₂ в реакциях озонирования алкенов [2,14]. Он был обнаружен только недавно в реакции O₂ с CH₂I в матрице [16, 17]. Новые исследования показали, что интермедиат Криги очень быстро реагирует с диоксидом серы [17] (то есть гораздо быстрее, чем предполагали ранее). Интермедиат Криги может быть главным источником сульфатов в тропосфере, которые участвуют в зарождении атмосферных аэрозолей и в формировании облаков, что очень важно для борьбы с глобальным потеплением климата [17]. Интермедиат Криги имеет ряд низколежащих триплетных состояний [15], что объясняет его высокую реакционную способность при взаимодействии с диоксидом серы и другими диамагнитными реагентами на основании схемы, показанной на рис. 1.

Таким образом, триплетные состояния, введенные в химию А. Н. Терениным, продолжают приносить новые неожиданные идеи при описании химических реакций.

Выводы

На протяжении последних двух столетий в химии предложено много полезных идей, позволяющих понимать взаимодействия атомов как в стабильных, так и в реагирующих молекулах. Идея А. Н. Теренина [1] породила новую парадигму в химии, основанную на учете спина. Дальнейшее ее развитие несомненно обогатит химическую науку и будет особенно ценным в биохимии [6]. Учет дву-триплетных состояний при расчете интермедиата NO—OO—NO и переходного состояния для тримолекулярной реакции окисления NO кислородом в газовой фазе позволил недавно впервые объяснить все особенности этой классической реакции [12], важной как для азотной пример с интермедиатом Криги, который недавно был впервые получен в матрице [17] и может быть источником сульфатов в тропосфере, что важно для климата Земли [18]. Спин-эффекты для дву-триплетного механизма здесь также играют ведущую роль [15].

Список использованных источников

- 1. Terenin A. N. Photochemical process in aromatic compounds / A. N. Terenin // Acta Physicochem. USSR. 1943. Vol. 18, N. 2. P. 210–244.
- 2. Салем Л. Электроны в химических реакциях / Л. Салем // М.: Мир. 1985. 275 с.
- Minaev B. Fine and hyperfine structure in three low-lying ³Σ⁺ states of molecular hydrogen / B. Minaev, O. Loboda, Z. Rinkevicius, O. Vahtras, H. Agren // Mol. Phys. – 2003. – Vol. 101, N 15. – P. 2335–2346.
- 4. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул / Г. Герцберг // М.: ИЛ. 1949. 341 с.
- 5. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А. Н. Теренин // Л.: Наука. 1967. 610 с.
- Minaev B. F. Spin effects in reductive activation of O₂ by oxidase enzymes / B. F. Minaev // RIKEN Rev. 2002. – Vol. 44. – P. 147–150.
- 7. Минаев Б. Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода / Б. Ф. Минаев // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 11. С. 1261–1286.
- Minaev B. F. Spin effects in activation of hydrocarbons. The role of triplet states in catalysis / B. F. Minaev // J. Mol. Catalysis. A. 2001. Vol. 171, N. 1–2. P. 1138–1169.
- 9. Minaev B. F. The role of one-center spin-orbit coupling in organic chemical reactions / B. F. Minaev, H. Agren // Eur. Phot. Ass. Newsletter 2001. Vol. 65, N. 11. P. 7–38.
- Минаев Б. Ф. Принципы спин-катализа при активации углеводородов комплексами переходных металлов / Б. Ф. Минаев, С. Н. Шишкина, Г. В. Барышников // // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2012. – № 14 (227). – С. 92–100.
- Bondarchuk S.V. About possibility of the triplet mechanism of the Meerwein reaction / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Mol. Struct. THEOCHEM – 2010. – Vol. 952, N. 1–3. – P. 817–823.
- 12. Захаров И. И. DFT-расчеты интермедиата и переходного состояния реакции окисления NO кислородом в газовой фазе / И. И. Захаров, Б. Ф. Минаев // Теор. и эксперим. химия 2011. Т. 47, № 2. С. 92–98.
- Шевченко А. В. Эффекты спин-орбитального взаимодействия при активации кислорода металлосодержащими энзимами и гемоглобином / А. В. Шевченко, Б. Ф. Минаев, К. С. Давыдов, Г. И. Кобзев // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2010. – Т. 175. – С. 135–147.
- 14. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов // Львів: Центр Європи. 2006. 864 с.
- 15. Минаев Б. Ф. Учет эффектов спин-орбитального взаимодействия в реакцияз озонолиза олефинов /
- Б. Ф. Минав, Е. М. Козло // Теорет. и эксперим. химия 1997. Т. 33, № 2. С. 67–71.
- Taatjes C. A. First observation of Griegee intermediate / C. A. Taatjes, G. Meloni, T. M. Selby et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130. – P. 11883–11885.
- 17. Welz O. Direct kinetic measurements of Griegee intermediate (CH₂OO) formed by reaction of CH₂I with O_2 / O . Welz, J. D. Savee, D. L. Osborn et al. // Science 2012. Vol. 335. P. 6065–6070.

| Одержано редакцією | 12.11.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Анотація. Мінаєв Б. П. Спін як джерело нових парадигм хімічної науки. 70 років з дня відкриття триплетної природи фосфоресценції. Дано аналіз розвитку

електронних уявлень в хімії, починаючи з теорії "електронних пар" Льюіса. Оскільки поняття спіну відіграє центральну роль у обґрунтуванні цієї теорії, розглянуто ряд наслідків. обумовлених роллю спіну у органічній хімії і біохімії. Спін є фундаментальною властивістю електрона, таким же невід'ємним, як маса і заряд. Дві останніх властивості адитивні для системи електронів, але її спін підкоряється принципу Паулі, який пов'язаний з вимогою перестановочної симетрії повної хвильової функції. Виключаючи із кола хімічних завдань розгляд ядерних сил, можна констатувати, що закони збереження маси та енергії, закони електролізу Фарадея і закон Авогадро засновані на адитивності вищевказаних властивостей електронів і ядер. Закон же збереження спіну для хімічних реакцій (закон Вігнера-Вітмера) має обмежений характер, оскільки приниип Паулі охоплює як спінову, так і просторову частини повної хвильової функції. Тут приховано цілий ряд нових хімічних парадигм, які, безперечно, будуть відкриті по мірі розвитку чисельних методів розрахунку квантової механіки. Можна припустити, що більш детальна увага до спінових властивостей виявиться важливою для біохімії, зокрема, для дослідження електронних механізмів ферментативних реакцій, дихання і роботи мозку. Спін має суто квантову природу і залежить від взаємозв'язку "простір-час". Складність у розумінні кінематичної природи спіну обмежує його усвідомлене сприйняття хімікамиорганіками і заважає впровадженню нових гіпотез для опису хімічних реакцій з нетривіальним врахуванням спіну. Необхідний апарат і програми квантової хімії вже розроблені і лише розрахунки з урахуванням спін-орбітальної взаємодії допоможуть у створенні нових ідей.

Ключові слова: триплетний стан, метод Гайтлера-Лондона, правила Гунда, відкриття А. Н. Тереніна, фосфоресценція, обмінний інтеграл, інтермедіат Крігі.

Summary. Minaev B. F. Spin as a source of new paradigms in chemical science. 70 years from the discovery of the triplet nature of phosphorescence. Analysis of development of the electronic ideas in chemistry is presented beginning with the Lewis theory of the "electron pairs". Since the spin notion plays a key role in the background of this theory, a row of sequences is considered determined by the role of spin in organic chemistry and biochemistry. Spin is a fundamental property of electron, the same inherent one as a charge and mass. The late two properties are additive for the system of electrons, but its spin obeys to the Pauli principle, which is connected with the permutation symmetry requirement for the total wave function. Excluding consideration of the nuclear forces from the range of chemistry problems, one can say that the mass and energy conservation lows, Faraday and Avogadro lows are based on the additivity of the above-mentioned properties of the electron and nuclear systems. But the spin conservation low for chemical reactions (Wigner-Witmer low) has a restricted character, since the Pauli principle embraces both spin and space part of wave function. Here an intact row of new chemical paradigms is hidden which would be discovered as far as numerical calculation methods of quantum mechanics will be developed. One can propose that more detailed attention to spin properties would be important for biochemistry, in particular – for studies of electronic mechanisms of enzyme reactions, respiration and brain machinery function. Spin is of a pure quantum nature and depends on the "space-time" relationship. Difficulty in the understanding of its cinematic nature restricts the conscious perception of spin by organic chemists and hinders the new spin-hypothesis introduction into chemical reactions description. The necessary apparatus and computer codes of quantum chemistry are already available and only practice of calculations with account of spin-orbit coupling would help to develop new ideas.

Key words: *triplet state, the Haitler-London method, the Hund rule, A. N. Terenin discovery, phosphorescence, exchange integral, intermediate Criegee.*

УДК 544.174.2

Г. В. Баришніков, С. В. Бондарчук, Б. Ф. Мінаєв, Л. В. Ковтун, А. М. Малахов

АНАЛІЗ АРОМАТИЧНОСТІ ТА ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ ЗА МЕТОДОМ БЕЙДЕРА ДЛЯ ЗАМІЩЕНИХ КАТІОНІВ АРЕНДІАЗОНІЮ

Квантово-хімічним методом B3LYP/6-311++G(d,p) проведено розрахунок власних значень тензорів магнітного екранування в наближенні калібрувальнонезалежних атомних орбіталей (GIAO) в позиціях центру бензенового циклу та на відстані 3 Å від нього з кроком 0.5 Å для серії заміщених катіонів арендіазонію. На основі отриманих даних досліджено ароматичність даних катіонів та визначено залежність інтенсивності кільцевих струмів в ароматичному ядрі від положення та природи замісника. Для рівноважної геометрії катіонів арендіазонію та комплексу $[CuCl_4]^{2-} \cdot 2PhN_2^+$ (PhN₂⁺ – катіон фенілдіазонію) проведено топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини р(r) за методом Бейдера та встановлено нові аспекти внутрішньомолекулярної стабілізації досліджуваних систем. На основі критеріїв Бейдера та Кремера-Крака для класифікації міжатомних взаємодій природу невалентних взаємодій типу О…N встановлено (для о-заміщених діазокатіонів), $N \cdots Cl$ та $Cl \cdots H$ (для трикомпонентного комплексу $[CuCl_4]^{2-} \cdot 2PhN_2^+$). Представлена робота розпочинає серію майбутніх публікацій, присвячених дослідженням електронно-структурних залежностей для ароматичних діазосполук.

Ключові слова: катіони арендіазонію, тензор магнітного екранування, кільцеві струми, невалентні взаємодії, ароматичність.

Вступ

Солі арендіазонію – це органічні сполуки, які містять діазогрупу N_2^+ , сполучену з одним арильним залишком, і мають загальну формулу $[Ar-N\equiv N]^+X^-$, де Ar – арильний радикал; X – залишок сильної кислоти: HSO_4^- , $CI^-BF_4^-$ тощо) [1]. Фотофізичні властивості катіонів арендіазонію детально досліджені експериментальними методами та сучасними методами квантової хімії [2–6], однак ароматичні властивості катіонів арендіазонію вимагають детального дослідження. Крім того, топологічний аналіз функції розподілу електронної густини в катіонах арендіазонію дає корисну інформацію про електронну будову катіонів арендіазонію та дозволяє відкрити нові аспекти у будові та внутрішньомолекулярній стабілізації деяких діазокатіонів.

Метою даної роботи є теоретичне дослідження ароматичності ряду заміщених діазокатіонів на основі теорії незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) та аналіз функції розподілу електронної густини в обраних діазокатіонах на основі теорії Бейдера «Атоми в молекулах».

Метод дослідження

Оптимізація і розрахунок ІЧ спектрів поглинання катіонів арендіазонію здійснювалися на основі теорії функціоналу густини (DFT) [7] із застосуванням гібридного функціоналу B3LYP [8, 9] з використанням розширеного тричі валентнорозщепленого базису 6-311++G(d,p) [10, 11]. Для оптимізованої геометрії діазокатіонів було проведено розрахунок тензорів магнітного екранування для кожного атома в наближенні калібрувально-незалежних атомних орбіталей GIAO (Gauge Independent Atomic Orbital), імплементованому в програмний пакет Gaussian03 [12]. Крім того було розраховано власні значення тензора магнітного екранування в позиціях центру бензенового циклу та на відстані 3 Å від нього з кроком 0.5 Å.

Для рівноважної геометрії катіонів арендіазонію нами також проведений топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ за методом Бейдера [13]. Наявність невалентних взаємодій в катіонах встановлена на основі розрахунку розподілу електронної густини за методом Бейдера [13]. Існування міжатомної взаємодії ми фіксували за наявністю критичної точки типу (3, -1) між двома валентно незв'язаними атомами. Енергії знайдених внутрішньомолекулярних невалентних контактів розраховані за формулою Еспінози [14]:

 $E=\frac{1}{2}v(\mathbf{r}),$

де *E* – енергія міжатомної взаємодії (а.о.), *v*(**r**) – густина потенціальної енергії у відповідній критичній точці.

Топологію електронної густини аналізували за допомогою програмного пакету AIMAll [15]. Розрахунки в рамках методів РМЗ та DFT проведені в рамках програмного комплексу Gaussian03 [12] на суперкомп'ютері PDC у Вищій Королівській Технічній Школі (м. Стокгольм, Швеція).

Результати та їх обговорення

Топологічний аналіз функції розподілу електронної густини в катіонах арендіазонію. Аналіз розподілу електронної густини в молекулі є потужним інструментом квантової хімії, адже поняття «електронна густина» це реальна фізична величина, яка в повній мірі визначає характер хімічного зв'язування в молекулі [14]. До того ж, топологічний аналіз функції розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ за методом Бейдера дозволяє абсолютно точно констатувати факти наявності хімічних зв'язків, циклів або поліедричних структур [14]. Так, в катіонах 2,4,6-тринітро-, 2-нітро- та 2- (етоксикарбоніл)фенілдіазонію нами встановлено наявність внутрішньомолекулярних контактів О···N між атомом Оксигену замісника в *орто*-положенні та внутрішнім атомом Нітрогену (рис. 1). Топологічні характеристики даних зв'язків наведені у табл. 1.



та 2-(етоксикарбоніл)фенілдіазонію (в) (довжина зв'язку зазначена в Å)

За всіма ознаками, внутрішньомолекулярні контакти О…N відповідають взаємодії замкнених оболонок за типом Ван-дер-Ваальсових зв'язків. Зокрема, низькі позитивні значення Лапласіану електронної густини $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ свідчать про стиснення електронної густини в критичній точці в напрямку ядер, тобто в напрямку атомних басейнів (табл. 1). Це відповідає розрідженню електронної густини в міжатомному просторі, що логічно визначає невисокі енергії даних контактів. Як видно з табл. 1, позитивні *а priori* значення густини кінетичної енергії $g(\mathbf{r})$ в критичних точках зв'язку

переважають над від'ємними величинами густини потенціальної енергії v(r). У такому випадку густина електронної енергії Кремера-Крака $h_e(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r})$ набуває невеликих позитивних значень, що також, в рамках формалізму теорії Бейдера, свідчить про взаємодію за типом замкнених оболонок. Важливо, що за абсолютними величинами густини потенціальної енергії $v(\mathbf{r})$ можливо достатньо точно оцінити енергію даних контактів за формулою Еспінози. Так, енергія зв'язку О···N в катіоні онітрофенілдіазонію є найбільшою і складає 5.33 ккал/моль. У катіоні 2,4,6тринітрофенілдіазонію, який володіє точковою групою симетрії C_{2v}, контакти О····N еквівалентні за своїми топологічними параметрами, а енергія кожного з них складає 5.08 ккал/моль. Дещо нижчу енергію (4.67 ккал/моль) має зв'язок О…N у катіоні 2-(етоксикарбоніл)фенілдіазонію. Внутрішньомолекулярні контакти у катіонах ортопохідних фенілдіазонію відіграють важливу роль у викривленні фрагменту C-N=N відносно лінійної структури, що раніше була показана в роботі [16]. Так, для всіх досліджуваних катіонів, за виключенням катіонів 2-нітрофенілдіазонію (рис. 1, б) та 2-(етокси-карбоніл)фенілдіазонію (рис. 1, в), величина кута C-N≡N коливається в діапазоні 179–180°. У катіоні 2,4,6-тринітрофенілдіазонію (рис. 1, а) кут С-N≡N має величину 180°, що зумовлено антагоністичною дією контактів О…N, а також строгим контролем симетрії катіону в ході оптимізації геометрії.

Таблиця 1

| Топологічні характеристики електронної густини в критичних точках контактів О…N |
|---|
| та їх оцінена енергія |

| Сполука | $\rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-3}$ | $v(\mathbf{r}), a. o.$ | $g({\bf r}), a. o.$ | $h_e(\mathbf{r}), a. o.$ | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e \cdot a_0^{-5}$ | Е, ккал/моль |
|---------|--------------------------------------|------------------------|---------------------|--------------------------|---|--------------|
| 1a | 0.0217 | -0.0162 | 0.0193 | 0.0031 | 0.0899 | 5.08 |
| 16 | 0.0234 | -0.0170 | 0.0202 | 0.0032 | 0.0937 | 5.33 |
| 1в | 0.0215 | -0.0149 | 0.0179 | 0.0030 | 0.0835 | 4.67 |

Цікавими для аналізу є також геометричні та електронні параметри ковалентних зв'язків досліджуваних катіонів, що дає можливість оцінити вплив замісника на розподіл електронної густини в катіонах та визначити схильність діазокатіонів до відщеплення молекулярного азоту. Родоначальна структура катіону фенілдіазонію зображена на рис. 2.

| R = | (1) 2,4,6-NO ₂ (2) 2,4,6-OH (3) <i>m</i> -CH ₃ (4) <i>m</i> -Cl (5) <i>m</i> -NO ₂ (6) <i>m</i> -OCH ₃ (7) <i>m</i> -OH (8) <i>o</i> -CH ₃ (9) <i>o</i> -Cl (10) <i>o</i> -NO ₂ (11) <i>o</i> -OCH ₃ (12) <i>o</i> -OH (13) <i>o</i> -COOC ₂ H ₅ (14) <i>p</i> -Br | (15) p-CF ₃ (16) p-CH ₃ (17) p -Cl (18) p -CN (19) p -COOH (20) p -F (21) p -(CH ₃) ₃ N ⁺ (22) p -NH ₂ (23) p -NO ₂ (24) p -OCH ₃ (25) p -OH (26) p -COOC ₂ H ₅ (27) H |
|-----|--|---|
| | R = | $R = \begin{pmatrix} (1) 2,4,6-NO_2 \\ (2) 2,4,6-OH \\ (3) M-CH_3 \\ (4) M-Cl \\ (5) M-NO_2 \\ (6) M-OCH_3 \\ (7) M-OH \\ (8) o-CH_3 \\ (9) o-Cl \\ (10) o-NO_2 \\ (11) o-OCH_3 \\ (12) o-OH \\ (13) o-COOC_2H_5 \\ (14) p-Br \end{pmatrix}$ |

Рис. 2. Узагальнена структурна формула серії заміщених катіонів арендіазонію

Усі катіони, досліджувані в цій роботі, мають пласку структуру. Нумерація атомів в катіоні фенілдіазонію зображена на рис. 2, а розраховані довжини зв'язків C(1)-N(2) і N(2)-N(3) представлені в табл. 2. Як видно з табл. 2, найдовший зв'язок

C(1)–N(2) спостерігається у випадку (1) R = 2,4,6-NO₂ (1.400 Å), а найкоротший у випадку (2) 2,4,6-OH (1.345 Å), що добре узгоджується з експериментальними і розрахунковими даними [1, 3–4, 16]. Довжина зв'язку N(2)–N(3) слабко залежить від природи та положення замісників в бензеновому ядрі і змінюється в межах від 1.102 Å (R = 2,4,6-NO₂) до 1.115 Å (R = NH₂). Причина незначних відхилень довжин зв'язків пов'язана з проявом мезомерного ефекту замісника в бензеновому ядрі.

Розраховані значення індексу делокалізації електронної густини (DI) для зв'язку C(1)–N(2) лежать у межах від 0.88 для катіону (1) до 1.02 для катіону (2). Значення DI для незаміщеного фенілдіазонію в ароматичному ядрі складає проміжну величину 0.92, що свідчить про диференціюючий вплив замісників на значення індексу делокалізації електронної густини. Значення DI в рамках формалізму Бейдера означає кількість електронів, делокалізованих у міжатомному просторі [14, 17]. Однак у нещодавній роботі показано, що значення DI для великої вибірки одинарних та кратних зв'язків симбатно корелює з величинами порядків зв'язків за Коулсоном, а отже індекс делокалізації можна інтерпретувати як порядок відповідного зв'язку [17].

Таблиця 2

Довжини зв'язків C(1)–N(2) і N(2)–N(3) у катіонах арендіазонію, розраховані методом B3LYP/6-311++G(d,p)

| р | Довжина | зв'язку, Å | р | Довжина | зв'язку, Å |
|----|-----------|------------|----|-------------|------------|
| ĸ | C(1)-N(2) | N(2)–N(3) | ĸ | C(1) - N(2) | N(2)–N(3) |
| 1 | 1.400 | 1.102 | 15 | 1.384 | 1.106 |
| 2 | 1.345 | 1.112 | 16 | 1.372 | 1.109 |
| 3 | 1.378 | 1.107 | 17 | 1.371 | 1.109 |
| 4 | 1.382 | 1.106 | 18 | 1.381 | 1.107 |
| 5 | 1.385 | 1.106 | 19 | 1.382 | 1.106 |
| 6 | 1.379 | 1.108 | 20 | 1.373 | 1.108 |
| 7 | 1.380 | 1.107 | 21 | 1.397 | 1.103 |
| 8 | 1.375 | 1.108 | 22 | 1.353 | 1.115 |
| 9 | 1.372 | 1.107 | 23 | 1.385 | 1.106 |
| 10 | 1.389 | 1.105 | 24 | 1.360 | 1.112 |
| 11 | 1.362 | 1.109 | 25 | 1.363 | 1.111 |
| 12 | 1.365 | 1.109 | 26 | 1.379 | 1.107 |
| 13 | 1.392 | 1.105 | 27 | 1.380 | 1.107 |
| 14 | 1.372 | 1.109 | | | |

Аналіз величин електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ у критичних точках C(1)–N(2) показав, що відповідні значення коливаються у межах 0.237 ÷ 0.274 $e \cdot a_0^{-3}$, при чому найнижче значення $\rho(\mathbf{r})$ відповідає незаміщеному катіону фенілдіазонію. Отже, при введенні замісників в бензенове ядро, незалежно від положення та природи замісника, величина $\rho(\mathbf{r})$ у критичній точці, а відповідно і енергія зв'язку, зростають, що є додатковим свідченням ускладнення «прямого» елімінування азоту від діазокатіонів в основному синглетному стані [16, 18].

Структура комплексу $[CuCl_4]^{2-} \cdot 2PhN_2^+$. Для катіонів арендіазонію характерне як хімічне, так і електрохімічне відновлення з утворенням відповідних арендіазенільних радикалів [19-22]. У випадку каталітичного механізму елімінування молекулярного азоту від діазокатіонів за допомогою комплексоутворення з $[CuCl_4]^{2-}$ утворюється проміжний трикомпонентний комплекс складу $[CuCl_4]^{2-} \cdot 2PhN_2^+$ [23] (PhN₂⁺ – катіон фенілдіазонію), структура якого зображена на рис. 2.



Рис. 2. Оптимізована структура та нумерація атомів в молекулі комплексу [CuCl₄]²⁻ · 2PhN₂⁺, розрахована методом UB3LYP з використанням повноелектронного базису атомних орбіталей DGDZVP для атома Cu та базису 6-31+G(d) для решти атомів

Топологічний аналіз розподілу електронної густини за методом Бейдера показав, що кожен з двох катіонів фенілдіазонію хімічно зв'язаний з аніоном $[CuCl_4]^{2-}$ одним достатньо міцним невалентним контактом N(1)-Cl(2) та трьома слабкими зв'язками N(1)-Cl(2), Cl(1)-N(2) та Cl(2)-H(1) (показані пунктиром на рис. 2), що підтверджує отримані раніше дані [24]. За знаком та величиною Лапласіану та електронної енергії в критичних точках, всі нековалентні зв'язки відповідають взаємодії замкнених оболонок, а зв'язування обумовлюється взаємною електростатичною хімічне поляризацією взаємодіючих атомів. З табл. З також видно, що всі параметри електронної густини в критичних точках корелюють між собою та з відстанню між взаємодіючими атомами. Це доводить очевидний факт про прямопропорційну залежність міцності взаємодії та довжини зв'язку.

Таблиця 3

| Зв'язок | n* | d, Å | $ ho(\mathbf{r}),\ e \cdot a_0^{-3}$ | v(r), a. o. | h _e (r), a. o. | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}),$ $e \cdot a_0^{-5}$ | З | Е, ккал/моль | ∑Е, ккал/мол ь |
|---|----|-------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---|------|-----------------|----------------------|
| $\begin{array}{c} Cu - Cl(1) \\ Cu - Cl(4) \end{array}$ | 2 | 2.237 | 0.0744 | -0.1109 | -0.0305 | 0.1944 | 0.02 | 34.8 | 69.6 |
| $\begin{array}{c} Cu - Cl(2) \\ Cu - Cl(3) \end{array}$ | 2 | 2.376 | 0.0542 | -0.0755 | -0.0146 | 0.1851 | 0.06 | 23.7 | 47.4 |
| N(1)-Cl(2) N(3)-Cl(3) | 2 | 2.486 | 0.0385 | -0.0229 | 0.0028 | 0.1138 | 0.01 | 7.2 | 14.4 |
| Cl(1)–N(2) Cl(4)–N(4) | 2 | 3.302 | 0.0075 | -0.0042 | 0.0011 | 0.0258 | 1.55 | 1.3 | 2.6 |
| Cl(1)–C(1) Cl(4)–C(2) | 2 | 3.413 | 0.0071 | -0.0032 | 0.0013 | 0.0227 | 1.63 | 1.0 | 2.0 |
| Cl(2)–H(1) Cl(3)–H(2) | 2 | 2.635 | 0.0115 | -0.0063 | 0.0014 | 0.0366 | 0.02 | 2.0 | 4.0 |

Топологічні параметри координаційних та невалентних звязків у комплексі [CuCl₄]²⁻ · 2PhN₂⁺

Примітка: ${}^{*}n$ – число еквівалентних зв'язків у комплексі [CuCl₄]²⁻ · 2PhN₂⁺.

Енергії зв'язків, оцінені за формулою Еспінози, наведені у табл. 3. Сумарна енергія зв'язування, яка припадає на обидва катіони фенілдіазонію складає 23 ккал/моль, що наближено відповідає енергії дисоціації даного комплексу. З табл. 3 також видно, що зв'язки Cl(1)–N(2), Cl(1)–C(1) та еквівалентні їм характеризуються достатньо високими значеннями еліптичності (1.55 та 1.63 відповідно), що свідчить про значну динамічну

нестійкість даних взаємодій. Тобто, навіть незначних коливальних рухів атомів достатньо для того, щоб критична точка невалентного контакту (3, -1) та відповідна критична точка циклу типу (3, +3) могли злитись з утворенням виродженої нестабільної критичної точки, яка відповідає розриву зв'язку та зникненню відповідного циклу.

Ароматичність катіонів арендіазонію. Ароматичність – це поняття, що характеризує сукупність особливих ознак (критеріїв), а саме структурних, енергетичних і магнітних властивостей, а також особливостей реакційної здатності циклічних структур з системою спряжених зв'язків, які притаманні ряду циклічних молекул. Частина цих критеріїв має експериментальну, дослідну природу, але інша частина ґрунтується на квантовій теорії будови молекул. Для дослідження ароматичності органічних сполук була використана квантово-хімічна теорія незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) в наближенні GIAO.

Типово ароматичною сполукою є бензен. Утворення суцільної π-хмари з рівномірним розподілом електронної густини між усіма шістьма атомами Карбону надає особливі властивості бензену, так званий ароматичний характер, або ароматичність.

Логічно передбачити, що замісники будуть впливати на розподіл електронної густини в ароматичному ядрі, а відповідно і на величину діамагнітних кільцевих струмів. Кількісно величину діамагнітних кільцевих струмів можна охарактеризувати за допомогою індексів NICS(n), де n – відстань від точки, в якій розраховується тензор магнітного екранування до центру циклу. Для досліджуваних катіонів були розраховані значення NICS(0) та NICS(1). Для виконання цього завдання нами була розроблена оригінальна методика розрахунку NICS(0) та NICS(n) на основі пошуку центру циклу в рамках теорії Бейдера «Атоми в молекулах». Координати центру циклу розраховані нами як координати критичної точки циклу типу (3, +1), тобто мінімуму електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ циклу (виконується умова $\nabla \rho(\mathbf{r}) = 0$).

Для порівняння ароматичності досліджуваних заміщених арендіазонію, ми взяли за еталон розраховане значення NICS(0) для молекули бензену, яке рівне -8.03 м. ч. (мільйонна частка) [25]. Для катіону арендіазонію значення індексу NICS(0) дещо нижче і становить -8.74 м. ч. (табл. 4), що свідчить про збільшення величини кільцевих струмів всередині циклу. Цей факт можна пояснити поляризацією та деформацією *π*-електронного секстету.

Таблиця 4

| R | NICS(0) | NICS(1) | R | NICS(0) | NICS(1) |
|----|---------|---------|----|---------|---------|
| 1 | -12.97 | -11.19 | 15 | -9.34 | -10.12 |
| 2 | -8.20 | -6.20 | 16 | -8.05 | -9.03 |
| 3 | -8.60 | -9.54 | 17 | -8.25 | -8.85 |
| 4 | -8.98 | -9.34 | 18 | -8.93 | -9.57 |
| 5 | -10.02 | -10.11 | 19 | -8.99 | -9.89 |
| 6 | -9.06 | -9.09 | 20 | -9.54 | -9.23 |
| 7 | -9.48 | -9.26 | 21 | -10.46 | -10.27 |
| 8 | -7.99 | -9.07 | 22 | -6.47 | -6.88 |
| 9 | -8.29 | -8.89 | 23 | -10.20 | -8.26 |
| 10 | -10.11 | -10.22 | 24 | -7.72 | -8.05 |
| 11 | -7.93 | -8.12 | 25 | -8.16 | -8.26 |
| 12 | -8.25 | -8.28 | 26 | -8.79 | -9.63 |
| 13 | -9.15 | -10.05 | 27 | -8.74 | -9.62 |
| 14 | -7.86 | -8.62 | | | |

Значення незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS(0), NICS(1) м. ч.), розраховані методом DFT/B3LYP/6-311++G(d, p)

На основі значень NICS(0) ми провели порівняння ароматичності катіонів арендіазонію із замісниками в ароматичному ядрі з незаміщеним катіоном фенілдіазонію. З табл. 4 видно, що найменші ароматичні властивості за магнітним критерієм характерні для катіону 4-амінофенілдіазонію (NICS(0) = -6.47 м. ч.). Більш сильна ароматичність за магнітним критерієм спостерігається, в загальному випадку, для катіонів, заміщених електроноакцепторними замісниками: R = (1) (NICS(0) = -10.46 м. ч.), (5) (NICS(0) = -10.02 м. ч.), (10) (NICS(0) = -10.11 м. ч.), (23) (NICS(0) = -10.20 м. ч.), (20) (NICS(0) = -9.54 м. ч.) та (15) (NICS(0) = -9.34 м. ч.). Зазначимо, що в найбільшій мірі за магнітним критерієм ароматичні властивості виражені у катіона 2,4,6-тринітрофенілдіазонію (NICS(0) = -12.97 м. ч.).

Таким чином, застосування критерію NICS(0) до солей діазонію доводить наявність у цих катіонів поляризованої деформованої π-молекулярної хмари, яка в середовищі зовнішнього магнітного поля створює власне локальне магнітне поле, яке за напруженістю вище ніж для молекули бензену.

Висновки

Результати квантово-хімічних розрахунків рівноважних геометричних параметрів для серії катіонів арендіазонію показали, що всі досліджувані структури мають плоску будову або площину симетрії. Фрагмент C–N≡N в катіонах арендіазонію будову, виключенням катіонів зазвичай має лінійну за 2-нітрота 2-(етоксикарбоніл)фенілдіазонію, що пов'язано наявністю 3 них y внутрішньомолекулярних контактів О··· N між атомом Оксигену замісника в ортоположенні та внутрішнім атомом Нітрогену діазогрупи. Для трьох зазначених катіонів проведено детальний аналіз топологічних параметрів невалентних взаємодій О…N. Показано, що дані контакти відповідають взаємодії замкнених оболонок і загалом можуть бути класифіковані як орієнтаційні ван-дер-ваальсові зв'язки. Наявність даних зв'язків стабілізує конформаційне положення замісника в *орто*-положенні та зумовлює викривлення фрагменту CNN (відхилення від лінійності складає близько 9°).

Топологічний аналіз розподілу електронної густини за методом Бейдера для трикомпонентного комплексу $[CuCl_4]^{2-} \cdot 2PhN_2^+$ показав, що кожен з двох катіонів фенілдіазонію хімічно зв'язаний з аніоном $[CuCl_4]^{2-}$ трьома слабкими невалентними зв'язками. За знаком та величиною Лапласіану та електронної енергії в критичних точках, всі нековалентні зв'язки відповідають взаємодії замкнених оболонок, а хімічне зв'язування обумовлюється взаємною електростатичною поляризацією взаємодіючих атомів.

Аналіз ароматичності катіонів арендіазонію за магнітним критерієм доводить наявність в них діатропних кільцевих струмів за рахунок спряження по σ -скелету та π -електронному секстету. Розраховані значення NICS(0) та NICS(1) строго корелюють зі структурними параметрами діазокатіонів, тому встановлення природи електронноструктурних залежностей та взаємозв'язку «ароматичність-реакційна здатність» становить науковий інтерес для подальших досліджень.

Список використаної літератури

- 1. Zollinger H. Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds / H. Zollinger.— Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994. 453 p.
- Müller U. New insights about diazonium salts as cationic photoinitiators / U. Müller, A. Utterodt, W. Mörke [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A — 2001. — Vol. 140, N 1. — P. 53–66.
- 3. Pankratov A. N. Quantitative structure-property relationships for aryldiazonia / A. N. Pankratov, O. I. Zhelezko // Int. J. Mol. Sci. 2002. Vol. 3, N 7. P. 822–855.

- 4. Pankratov A. N. Quantitative Structure-Property Relationships in the Series of Diazonium Cations, Intermediate Products in the Synthesis of Analytical Forms and Dyes / A. N. Pankratov // J. Anal. Chem. 2005. Vol. 60, N 2. P. 130–136.
- Whetsel K. B. The Infrared Spectra of Aryldiazonium Salts / K. B. Whetsel, G. F. Hawkins, F. E. Johnson // J. Am. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78, N 14. — P. 3360–3363.
- Kazitsyna L. A. Correlation of the frequencies and intensities of the infrared bands of the diazonium group of aromatic diazonium compounds with substituent constants / L. A. Kazitsyna, L. D. Ashkinadze, O. A. Reutov // Russ. Chem. Bull. — 1967. — Vol. 16, N 3. — P. 685–686.
- 7. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. 1965. Vol. 140, N A 4. P. A1133–A1138.
- 8. Cook D. B. Handbook of Computational Chemistry / D. B. Cook. New York : Oxford University Press, 1998. 743 p.
- 9. Cramer Chr. J. Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models / Chr. J. Cramer; 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 596 p.
- 10. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, N 7. P. 5648–5652.
- 11. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, N 2. P. 785–789.
- 12. Gaussian 03, Revision D.01 [Електронний ресурс] / М. J. Frisch [et. al.] // Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2004. Режим доступу до програми: http://www.gaussian.com/.
- 13. Bader R. W. F. Atoms in molecules. A quantum theory / R. W. F. Bader. Oxford: Calendon Press, 1990. 436 p.
- Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. — 1998. — 285, N 3–4. — P. 170–173.
- 15. Keith T. A. AIMAll (Version 10.07.25), www.aim.tkgristmill.com, 2010.
- Minaev B. F. DFT study of electronic properties, structure and spectra of aryl diazonium cations / B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, M. A. Girţu // J. Mol. Struct. THEOCHEM. — 2009. — Vol. 904. — P. 14–20.
- 17. Firme C. L. Relation between bond order and delocalization index of QTAIM / C. L. Firme, O. A. C. Antunes, P. M. Esteves // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 468. N 4–6. P.129–133.
- Bondarchuk S. V. About possibility of the triplet mechanism of the Meerwein reaction / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Mol. Struct. THEOCHEM. — 2010. — Vol. 952. — P. 1–7.
- 19. Berisha A. Indirect Grafting of Acetonitrile-Derived Films on Metallic Substrates / A. Berisha, C. Combellas, F. Kanoufi et al. // Chem. Mater. 2010. Vol. 22, N 9. P. 2962–2969.
- Adenier A. Formation of Polyphenylene Films on Metal Electrodes by Electrochemical Reduction of Benzenediazonium Salts / A. Adenier, C. Combellas, F. Kanoufi et al. // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18, N 8. — P. 2021–2029.
- Adenier A. Grafting of nitrophenyl groups on carbon and metallic surfaces without electrochemical induction / A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chauss et al. // Chem. Mater. — 2005. — Vol. 17, N 3. — P. 491–501.
- 22. Adenier A. Attachment of Polymers to Organic Moieties Covalently Bonded to Iron Surfaces / A. Adenier, E. Cabet-Deliry, T. Lalot et al. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14, N 11. P. 4576–4585.
- Obushak M. D. Arenediazonium tetrachlorocuprates(II). Modification of the Meerwein and Sandmeyer reactions / M. D. Obushak, M. B. Lyakhovych, M. I. Ganushchak // Tetrahedron Lett. — 1998. — Vol. 39, N 51. — P. 9567–9570.
- 24. Minaev B. F. Structure and spectral properties of phenyldiazonium tetrachlorocuprate (II) / B. F. Minaev, S. V. Bondarchuk, A. Yu. Fesak // Russ. J. Appl. Chem. 2010. Vol. 83, N. 1. P. 36–43.
- Zhongfang C. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion / C. Zhongfang, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. Ragué Schleyer // Chem. Rev. — 2005. — Vol. 105, N 10. — P. 3842–3888.

| Одержано редакцією | 16.11.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Барышников Г. В., Бондарчук С. В., Минаев Б. Ф., Ковтун Л. В., Малахов А. М. Анализ ароматичности и функции распределения электронной плотности по методу Бейдера для замещенных катионов арилдиазония. Квантовохимическим методом B3LYP/6-311++G(d,p) проведен расчет собственных значений тензоров магнитного экранирования в приближении калибровочнонезависимых атомных орбиталей (GIAO) в позициях центра бензольного цикла и на расстоянии 3 Å от него с шагом 0.5 Å для серии замещенных катионов арилдиазония. На основе полученных данных исследованы ароматичность данных катионов и определена зависимость интенсивности кольцевых токов в ароматическом ядре от положения и природы заместителя. Для равновесной геометрии катионов арилдиазония и комплекса $[CuCl_4]^{2-} \cdot 2PhN_2^+$ (PhN₂⁺ – катион фенилдиазония) проведен топологический анализ функций распределения электронной плотности $\rho(r)$ по методу Бейдера и установлены новые аспекты внутримолекулярной стабилизации исследуемых систем. На основе критериев Бейдера и Кремера-Крака для классификации межатомных взаимодействий установлена природа невалентных взаимодействий типа $O \cdots N$ (для о-замещенных диазокатионов), $N \cdots Cl$ и $Cl \cdots H$ (для трехкомпонентного комплекса [$CuCl_4$]²⁻ · $2PhN_2^+$. Представленная работа начинает серию будущих публикаций, посвященных исследованиям электронно-структурных зависимостей для ароматических диазосоединений.

Ключевые слова: катионы арилдиазония, тензор магнитного экранирования, кольцевые токи, невалентные взаимодействия, ароматичность.

Summary. Baryshnikov G. V., Bondarchuk S. V., Minaev B. F., Kovtun L. V., Malachov A. M. Bader Analysis of the Aromaticity and Electron Density Distribution in Substituted Aryl Diazonium Cations. The eigenvalues of magnetic shielding tensors within the gauge independent atomic orbital approach (GIAO) at the benzene ring centers and at the 3 Å shifted positions with the increments of 0.5 Å have been calculated for a series of substituted aryl diazonium cations using the quantum-chemical method B3LYP/6-311++G(d,p). On the basis of the obtained data, the aromaticity of these cations has been studied. Also the correlations of the ring current intensities versus the nature and position of the substituents have been analyzed. For the stationary geometry of the aryl diazonium cations and the $[CuCl_4]^{2-} \cdot 2PhN_2^+$ complex $(PhN_2^+ - phenyl diazonium cation)$ the topological Bader analysis of electron density distribution $\rho(r)$ has been performed. New aspects of intramolecular stabilization of the studied systems have been revealed. On the basis of the Bader and Cremer-Kraka criteria of interatomic interaction classification the non-valence interactions viz. the $O \cdots N$ (for ortho-substituted diazonium cations), the $N \cdots Cl$ and $Cl \cdots H$ (for ternary complex $[CuCl_4]^{2-} \cdot 2PhN_2^+$) have been carried out. With the present work we start a series of further publications dedicated to study of the electronic-structural relationships of aromatic diazo compounds.

Keywords: *aryl diazonium cations, magnetic shielding tensor, ring currents, non-valence interactions, aromaticity.*

УДК 543.42:546-328:615.074:577.175.5

Ю. П. Бас, О. А. Запорожець

ЗМІШАНА МОЛІБДОФОСФОРНОСТИБІЄВА ГПК ЯК ТВЕРДОФАЗНИЙ АНАЛІТИЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КАТЕХОЛАМІНІВ

Визначення катехоламінів має важливе значення у клінічній діагностиці хвороб, оскільки зміна їх концентрації у біологічних рідинах є індикатором багатьох патологічних станів організму. Досить чутливими реагентами для визначення катехоламінів є гетерополікислоти. Однак, наявні спектрофотометричні методики з їх використанням характеризуються рядом недоліків, що пов'язані з псевдоколоїдним станом реагенту у розчині та низькою його стійкістю у часі. Більшості з них можна уникнути шляхом перенесення аналітичної реакції на межу розділу фаз «сорбент – розчин».

Розроблено новий окисно-відновний реагент на основі іонного асоціату аліфатичної «четвертинна амонієва сіль природи (HAC)змішана молібдофосфорностибієва гетерополікислота» для твердофазно-спектрофотометричного визначення катехоламінів. Як матрицю обрано мезопористий силікагель Твердофазний реагент отримано SG-60 фірми Merck. шляхом вилучення гетерополіаніону з водного розчину силікагелем, модифікованим ЧАС, впродовж 5 хв. Окисно-відновні властивості розробленого твердофазного реагенту було перевірено при взаємодії з розчином модельної сполуки – адреналіну. Лінійність градуювального графіку зберігається у межах 4.6–92.0 мг/л. Межа виявлення адреналіну, розрахована за 3s-критерієм, становить 1.7 мг/л. Розроблений твердофазний реагент було апробовано при аналізі фармацевтичних препаратів місцевих анестезій.

Ключові слова: *твердофазний реагент, гетерополікислоти, катехоламіни, адреналін, місцева анестезія.*

Вступ

Катехоламіни – фізіологічно-активні речовини, які виконують роль хімічних посередників, медіаторів і нейрогормонів у міжклітинних взаємодіях у тварин і людини. Катехоламіни є похідними пірокатехіну, що місятять такі нейромедіатори, як адреналін (епінефрин), норадреналін (норепінефрин), дофамін (допамін) та L-допа. Вони відіграють важливу біологічну роль в організмі людини, а саме: приймають участь у регулюванні серцево–судинної системи, вуглеводного та жирового обміну, функцій гладкої мускулатури, функцій згортання крові та мають судинозвужуючу дію [1]. Тому визначення катехоламінів у біологічних рідинах має важливе значення у клінічній діагностиці хвороб, оскільки зміна їхньої концентрації у сечі чи у крові є індикатором багатьох патологічних станів організму, зокрема інфаркту міокарду, атеросклерозу на різних стадіях, ферохромоцитоми [2].

Більшість методів визначення катехоламінів ґрунтуються на їхніх окисновідновних властивостях. Найбільш широко для визначення катехоламінів застосовуються хемілюмінесцентні [3], хроматографічні [4], електрохімічні [5] методи. Межа виявлення аналітів такими методами досить низька і коливається у межах 0.01 мкг/л – 1.4 мг/л. Втім вони є досить складними у виконанні, довготривалими, а інколи потребують застосування токсичних органічних розчинників. Не поступаються за чутливістю спектрофотометричні (СФ) методи визначення катехоламінів, що грунтуються на їх здатності за певних умов відновлювати молібдоарсенову гетерополікислоту (ГПК) [6]. ГПК структури Кеггіна мають унікальну здатність до зворотного відновлення, внаслідок чого утворюються інтенсивно забарвлені змішановалентні сполуки [7]. Завдяки цьому відновлені форми ГПК використовують як реагенти для визначення окисників, а реакції окиснених жовтих форм ГПК покладено в основу СФ методик визначення неорганічних та органічних відновників, зокрема сірководню: стануму (II), нітриту, аскорбінової кислоти [8], тощо. Однак наявні на сьогодні методики визначення відновників з використанням ГПК у розчині, як правило, характеризуються незадовільною відтворюваністю із-за псевдоколоїдного стану ГПК у розчині, вузького робочого діапазону рН та низької стабільності реагенту у часі. Одним із шляхів вирішення вказаних проблем є перенесення аналітичної реакції на межу розділу фаз «сорбент-розчин», що реалізується при застосуванні твердофазних окисно-відновних реагентів (ТР). Для визначення катехоламінів раніше було запропоновано ТР на основі іонного асоціату четвертинної амонієвої солі та реактиву Фоліна, який є сумішшю фосфорних ГПК молібдену та вольфраму [9]. Основним його недоліком є невідомий склад реагенту, який може змінюватися від партії до партії, що буде впливати на хіміко-аналітичні властивості розробленого ТР. Тому **метою даної роботи** була розробка ТР на основі іммобілізованого на кремнеземі (КЗ) іонного асоціату "четвертинна амонієва сіль – окиснена фосфорна ГПК" точно відомого складу для твердофазно-спектрофотометричного визначення катехоламінів у фармацевтичних препаратах та біологічних рідинах.

Метод дослідження

У роботі дослідження проводились методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ) шляхом реєстрації світлопоглинання сорбенту, обробленого розчином аналіту [10]. Суттєвим обмеженням методу є власне ("фонове") поглинання матриці та розсіювання світла високодисперсними сорбентами. На значення і відтворюваність аналітичного відгуку істотно впливає спосіб реєстрації світлопоглинання. Найбільш раціональним способом реєстрації поглинання сорбентів є гетерохроматична екстраполяція при двох довжинах хвиль та при максимальному наближенні кювети до віконця детектора приладу. Аналітичним сигналом у такому разі є ΔA , що розраховується за рівнянням:

 $\Delta A = (A'_{\max} - A'_{\min}) - (A''_{\max} - A''_{\min}),$

де A'_{max} і A''_{max} – поглинання модифікованого сорбенту при λ_{max} у присутності та за відсутності аналіту, A'_{min} і A''_{min} – поглинання при 995 нм у присутності та за відсутності аналіту відповідно. Метод гетерохроматичної екстраполяції дає змогу врахувати власне поглинання матриці та нівелювати похибки, пов'язані з вимірюванням поглинання у твердій фазі.

Реагенти

Використовували хлороформ, гексан, тетрадециламоній нітрат, кваліфікації ч.д.а; адреналін гідротартрат, кваліфікації фарм., боратний буферний розчин (рН 10.6), приготовлений відповідно [11], Як матрицю для іммобілізації аналітичних реагентів було використано мезопористий силікагель SG-60 (Merck, Німеччина) $S_{nur} = 490 \text{ m}^2/\text{г};$ d_{пор} = 6.0 нм; pH _{суспензії} = 6.5-7.5) з огляду на такі його специфічні властивості, як висока швидкість встановлення гетерогенної рівноваги, відсутність набухання, термічна та хімічна стійкість [12]. Для модифікації силікагелю обрано аліфатичну четвертинну амонієву сіль – тетрадециламонію нітрат (ТДАН). Вибір модифікатора обумовлений особливостями хімічної будови, відсутністю власного поглинання у діапазоні спектру здатністю міцно утримувати вилимому та на поверхні гетерополіаніон за рахунок взаємодії за іон-асоціативним механізмом та за участю активних груп матриці [13] Як окисно-відновний реагент обрали молібдофосфорностибієву гетерополікислоту (PSbMo). Модифікацію сорбенту ТДАН здійснювали з хлороформно-гексанової суміші відповідно до [14]. Ємність сорбенту (ТДАН-СГ) за модифікатором становила 25 мкмоль/г.

Результати та обговорення

Відомо, що молібденові ГПК фосфору є найбільш розповсюдженими аналітичними формами для визначення ряду відновників [8]. При заміщенні одного із атомів молібдену у молібдофосфорній ГПК структури Кеггіна на атом багатозарядного металу стійкість комплексу різко підвищується та збільшується інтервал кислотності утворення ГПК [15–17]. З огляду на це, при розробці твердофазного окисно-відновного реагенту аналітичною формою було обрано змішану PSbMo ГПК складу H₆PSbMo₁₁O₄₀. PSbMo швидко утворюється та відновлюється (5 хв.) при кімнатній температурі та є менш розчинною, порівняно із H₃PMo₁₂O₄₀, що особливо важливо у випадку вилучення ГПА у фазу сорбенту. Крім того, доступність реагентів та простота процедури отримання та відновлення PSbMo обумовили вибір даної аналітичної форми для розробки готової аналітичної форми на її основі для подальшої розробки методик TCФ й тест-визначення катехоламінів.

ТР на основі PSbMo ГПК отримували шляхом вилучення гетерополіаніону з водного розчину за оптимальних умов його існування, силікагелем, модифікованим ТДАН, відповідно до схеми 1.



Окисно-відновні властивості розробленого ТР було перевірено при взаємодії з органічними відновниками – катехоламінами. Як модельну сполуку для дослідження було обрано адреналін. З рис. 1 видно, що світлопоглинання сорбенту у тонкому шарі зростає пропорційно збільшенню концентрації адреналіну у розчині, що було використано для розробки методики твердофазно-спектрофотометричного визначення катехоламінів.



Рис. 1. Спектр поглинання ТР, оброблених розчином адреналіну з концентрацією, мг/л: 0 (1); 8 (2); 33 (3), 82 (4); *V/m* = 67 мл/г, pH=10.6, l=0.1см; $\Delta A = A - A_{xon}$.

Враховуючи, що в розчині відновлені гетерополікислоти існують у формі тризарядного аніону, взаємодію іммобілізованої PSbMo ГПК з адреналіном на межі розділу фаз можна представити схемою:

$$PSbO_{40}^{6-}$$
 + ne + n H₂O \Leftrightarrow H_nPSb^{III}Mo^V_nMo^{VI}_{11-n}O₄₀³⁻ + n OH⁻, де n = 2–4.
Жовта форма Синя форма

За оптимальних умов взаємодії ТР з адреналіном було побудовано градуювальний графік (ГГ) для визначення катехоламінів. Для побудови ГГ у стакан, ємністю 50.0 мл, вносили 0.13– 2.50 мл розчину адреналіну з концентрацією 0.182 г/л, додавали боратний буферний розчин до загального об'єму 5.0 мл, перемішували впродовж 10 хв з 0.15 г ТР, декантували та промивали сорбент буферним розчином. Поглинання сорбенту вимірювали в тонкому шарі (l = 0.1 см) при $\lambda = 730$ нм та 996 нм, відносно немодифікованого силікагелю. Паралельно вимірювали поглинання сорбенту, обробленого розчином, який не містить адреналіну при тих самих значеннях довжини хвилі.

Рівняння ГГ у координатах «ДА – С_{адреналіну}, мг/л» має вигляд:

 $\Delta A = (3.59 \pm 0.06) \cdot 10^{-3} \cdot C_{adpending}, \text{ MG/m} (P = 0.95, n = 7, R = 0.999).$

Діапазон лінійності зберігається у межах від 4.6 до 92.0 мг/л, межа виявлення, розрахована за 3*s*-критерієм, становить 1.7 мг/л.

Розроблений ТР було застосовано для оцінки вмісту адреналіну у препаратах місцевих анестезій: Бупінекаін М (ЗАТ НВЦ «Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод», м. Київ, Україна), Артифрін-Здоров'я (ТОВ «Фармацевтична компанія «Здоров'я», м. Харків, Україна), Ультракаїн Д-С (Авентіс фарма Дойчланд ГмбХ, Німеччина)

Визначення адреналіну у препаратах місцевих анестезій. У стакан ємністю 25.0 мл вносили розчин препарату (1.7-2.0 мл) та боратний буферний розчин з оптимальним значенням рН до загального об'єму 5.0 мл. До отриманого розчину додавали 0.10 г гідрофобного сорбенту Inerton AW (для вилучення основного препарату (артикаїн, бупінекаїн), компоненту які **V** Л**V**ЖНОМ**V** сереловищі перетворюються в емульсію і заважають ТСФ визначенню), та перемішували впродовж 3 хв. Після цього розчин центрифугували впродовж 3 хв, декантували, додавали 0.15 г ТР та перемішували впродовж 10 хв. Сорбент промивали дистильованою водою, додавали відповідний буферний розчин та вимірювали поглинання сорбенту у тонкому шарі при 730 нм та 996 нм відносно немодифікованого силікагелю. Концентрацію адреналіну у препараті визначали за ГГ.

Таблиця

| Фармацевтичний препарат | Зазначений | Визначенний | S _r |
|----------------------------|------------|-------------|----------------|
| Бупінекаін | 5 | 5+1 | 0.09 |
| Артифрін–Здоров'я | 6 | 6±1 | 0.09 |
| Ультракаїн Д–С | 6 | 6.1±0.9 | 0.07 |

Результати визначення адреналіну в фармацевтичних препаратах розробленою твердофазною спектрофотометричною методикою

З таблиці видно, що отримані результати характеризуються задовільними правильністю та відтворюваністю. Методика визначення проста та експресна, час аналізу однієї проби не перевищує 20 хв.

Основними перевагами розробленого ТР є можливість застосування його як готової аналітичної форми — індикаторного порошку, стабільного при зберіганні у формі суспензії понад 6 місяців. Взаємодія ТР з адреналіном супроводжується зміною забарвлення сорбенту від жовтого до синього ($\Delta\lambda$ =385 нм), що може бути покладено в основу розробки кольорової шкали для візуального тест-визначення катехоламінів. Розроблений ТР може бути перспективним для експрес-контролю якості фармацевтичних препаратів та вмісту катехоламінів у біологічних рідинах.

Список використаної літератури

- 1. Матлина Э.Ш. Обмен катехоламинов в гормональном и медиаторных звеньях симпато–адреналовой системы при стрессе / Э.Ш. Матлина // Успехи физиол. наук. 1972. Т. 3, № 4. С. 92–130.
- 2. Расак К. Феохромоцитома: клинические рекомендации 1-го международного симпозиума (ISP) / К. Расак, пер. с англ. Д. Г. Бельцевич // Эндокринная хирургия. 2007. № 1. С. 3–11.
- Yao H. Flow-injection chemiluminescence determination of catecholamines based on their enhancing effects on the luminol-potassium periodate system / H. Yao, Y. Y. Sun, X. Lin, J. Cheng, L. Huang // Luminescence. – 2006. – Vol. 21, Iss. 2. – P. 112–117.
- 4. Raj C. R. Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine / C. R. Raj, T. Okajima, T. Ohsaka // J. Electroanal. Chem. 2003. V. 543, № 2. P. 127–133.
- Leite O. D. Synergic effect studies of the bi-enzymatic system laccase-peroxidase in a voltammetric biosensor for catecholamines / O. D. Leite, K. O. Lupetti, O. Fatibello-Filho, I. C. Vieira, A. M. Barbosa // Talanta. – 2003. – Vol. 59, Iss. 5. – P. 889–896.
- 6. Манухин Б. Н. Адреналин и норадреналин / Б. Н. Манухин. М.: Наука, 1964. С. 297–300.
- 7. Поп М. Т. Гетерополи- и изополикислоты / М. Т. Поп, пер. с англ. Я. А. Мороз, Г. М, Рязанцева. Новосибирск: Наука. 1990. 312 с.
- Ткач В. І. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних та неорганічних сполук / В. І. Ткач, Н. І. Карандєєва, Л. П. Циганок, А. Б. Вишнікін. – Дніпропетровськ: УДХТУ/ – 2002. – 184 с.
- Качан I. А. Іммобілізовані на кремнеземі іонні асоціати молібденових гетерополікислот нові аналітичні форми для визначення P, Si, Sb, окисників та відновників: дис. кандидата хім. наук: 02.00.02 / І. А. Качан. – К. – 2008. – 160 с.
- 10. Брыкина Т. Д. Твердофазная спектрофотометрия / Т. Д. Брыкина, Л. С. Крысина, В. М. Иванов // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 9. С. 1547–1560.
- 11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии // Справ. изд. 6-е изд. перераб. и доп. М.: Химия. 1989. С. 274.
- 12. Запорожец О. А. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / О. А. Запорожец, О. М. Гааер, В. В. Сухан // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 703–712.
- Zaporozhets O. A. Interaction of molybdo-phosphoric and molybdo-antimono-phosphoric heteropoly acids with silica gels modified with aliphatic and heterocyclic quaternary ammonium salts / O. A. Zaporozhets, I. A. Kachan, L. S. Zinko, J. P. Bas, V. I. Davydov // Adsorpt. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 29, № 3. – P. – 319–330.
- Запорожец О. А. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде / О. А. Запорожец, Л. С. Зинько, И. А. Качан // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 12. – С. 1271–1275.
- Khan A. S. Phosphate determination by use of molybdoantimonylphosphoric acid and polyurethane foam / A. S. Khan, A. Chow // Talanta. – 1985. – Vol. 32, № 3. – P. 241–243.
- Цыганок Л. П. Гетерополианионы структуры Кеггина аналитические формы с регулируемыми свойствами в физико-химических методах анализа / Л. П. Цыганок // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, № 7. – С. 1184–1199.
- Вишникина Е. В. Определение фосфора реакцией умножения с использованием восстановленной формы 12-молибдофосфата в сталях и сплавах / Е. В. Вишникина, А. Б. Вишникин, Ф. А. Чмиленко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 1. – С. 14–18.

| Одержано редакцією | 16.11.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Бас Ю. П., Запорожець О. А. Смешанная молибдофосфорностибиевая ГПК как твердофазный аналитический реагент для определения катехоламинов.

Определение катехоламинов имеет большое значение в клинической диагностике болезней, поскольку изменение их концентрации в биологических жидкостях является индикатором многих патологических состояний организма. Весьма чувствительными реагентами для определения катехоламинов являются гетерополикислоты. Однако, имеющиеся спектрофотометрические методики с их использованием характеризуются рядом недостатков, связанных с псевдоколлоидным состоянием реагента в растворе и низкой его устойчивостью во времени. Большинства из них можно избежать путем переноса аналитической реакции на границу раздела фаз «сорбент – раствор».

Разработан новый окислительно-восстановительный реагент на основе ионного ассоциата «четвертичная аммониевая соль алифатической природы (ЧАС) смешанная молибдофосфорностибиевая гетерополикислота» для твердофазноспектрофотометрического определения катехоламинов. В качестве матрицы был выбран мезопористый силикагель SG-60 фирмы Merck. Твердофазный реагент получен путем извлечения гетерополианиона из водного раствора силикагелем, модифицированным ЧАС в течение 5 мин. Окислительно-восстановительные свойства разработанного твердофазного реагента были проверены при взаимодействии с раствором модельного вещества – адреналина. Линейность градуировочного графика сохраняется в пределах 4.6–92.0 мг/л. Предел обнаружения адреналина, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 1.7 мг/л. Разработанный твердофазный реагент был апробирован при анализе фармацевтических препаратов местных анестезий.

Ключевые слова: *твердофазный реагент, гетерополикислоты, катехоламины, адреналин, местная анестезия.*

Summary. Bas J. P., Zaporozhets O. A. Mixed molybdo-phosphorus-antimonic heteropoly acid using solid-phase analytical reagents for the determination of catecholamines. Determination of catecholamines is very important for clinical diagnostics of diseases, because the change of their concentrations in biological liquids is an indicator of many pathological states of the organism. The heteropolyacids are highly sensitive reagents for determining of catecholamines. However, the spectrophotometric methods using heteropolyacids are characterized by some disadvantages, related to pseudo colloidal condition of the reagent in solution and its low stability over the time. Most of them can be avoided by the transfer of analytical reactions on the phase boundary "sorbent - solution".

A new redox reagent based on the ion associate "aliphatic quaternary ammonium salt (QAS) – mixed molybdo-phosphorus-antimonic heteropoly acid" was developed for solid-phase spectrophotometric determination of catecholamines. The mesoporous silica gel SG-60 (Merck) was chosen as the matrix. The solid-phase reagent was created by adsorption of heteropolyanion from water solution onto silica gel modified QAS for 5 minutes. The redox properties of developed solid-phase reagent were tested by interaction with solution of model compound - adrenaline. The calibration curve in the concentration range of 4.6–92.0 mg/l of adrenaline was linear. The detection limit of adrenaline as calculated by the 3s-criterion was 1.7 mg/l. The new solid-phase reagent was tested in the analysis of pharmaceuticals local anesthesia.

Key words: *solid-phase reagent, heteropoly acid, catecholamines, adrenaline, local anesthesia.*

УДК [543.422.3-76:543.421:543.427.4:543.068.53] + 546.98

О. Б. Воловенко, О. А. Запорожець, В. В. Семашко, М. В. Іщенко, Я. С. Пилипюк

ВИЗНАЧЕННЯ ПАЛАДІЮ У ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ КОМБІНОВАНИМИ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Досліджено взаємодію PdCl₄²⁻ з нековалентно іммобілізованим на кремнеземі тетрадециламоній нітратом (ТДАН-СГ). На основі констант стійкості хлоридних

комплексів Pd(II) розраховано умови утворення аніону [PdCl₄]²⁻ в розчині при різній кислотності. Сорбцію паладію(ІІ) здійснювали в статичному режимі. Встановлено оптимальні умови вилучення паладію(ІІ) у формі його ацидокомплексу: pH 1.0; сорбційна рівновага встановлюється впродовж 10 хв. Встановлено, що кількісне вилучення паладію відбувається при співвідношенні V/т 1000 мл/г. Коефіцієнт розподілу становить 5.6 л/г. За оптимальних умов сорбції [PdCl₄]²⁻ досліджено вплив сторонніх іонів. Запропоновано методику для сорбційно-спектрофотометричного (ССФМ) та сорбційно-рентгено-флуоресцентного (СРФ) визначення паладію(ІІ) у відпрацьованих електролітах паладіювання. Величина анлітичного сигналу оцінювалася коефіцієнту дифузного відбиття при ССФМ визначенні вимірюванням та характеристичної інтенсивністю К_{а1}-лінії Паладію при $CP\Phi$ визначенні. Градуювальний графік лінійний в діапазоні концентрацій 0.05–0.5 та 0.06–1.15 мг/л відповідно. Межі визначення, розраховані за 3s критерієм, становлять 0.03 та сорбційно-спектрофотометричного 0.05 мг/л та сорбційно-рентгенодля флуоресцентного визначення паладію(ІІ) відповідно.

Ключові слова: сорбція, паладій(II), тетрадециламоній нітрат, твердофазна спектрофотометрія, сорбційно-рентгено-флуоресцентний аналіз.

Вступ

Паладій широко використовується у різних галузях промисловості, зокрема, у виробництві автокаталізаторів, де такі його властивості, як м'якість, пластичність і стійкість до корозії застосовують для усунення шкідливих викидів двигунів внутрішнього згоряння [1]. Завдяки стабільності та високій електропровідності Pd входить до складу багатьох електротехнічних пристроїв, що робить його альтернативою золота у гальванічних елементах. Pd широко використовується у виробництві ювелірних виробів, а також в ортопедичній стоматології, для виготовлення зубних протезів [2]. Перспективною галуззю використання Паладію є створення препаратів для лікування онкозахворювань [3].

У хімічній промисловості Паладій є невід'ємною складовою схеми переробки нітратної кислоти, широко застосовується у виробництві синтетичних полімерів, зокрема каучуків та нейлону. Сплави, що містять паладій, знайшли своє застосування у створені паливних елементів [3]. Викиди двигунів автомобілів та газів на підприємствах хімічної промисловості спричиняють найбільше накопичення і забруднення Паладієм придорожніх зон, повітря, ґрунтів. Водночас, Паладій належить до групи ксенобіотиків. Потрапляючи в організм людини, викликає алергічні реакції, мутації, зниження імунітету і порушення обміну речовин [4, 5]. Тому контроль вмісту Паладію у різноманітних об'єктах є актуальною задачею аналітичної хімії.

Низький вміст Паладію у різноманітних об'єктах вимагає застосування для його визначення високочутливих методів, таких, як атомно-абсорбційний аналіз з електротермічною чи полуменевою атомізацією, мас-спектрометричний та атомноемісійний з індуктивно-звязаною плазмою, нейтроноактиваційний та інші [6]. Однак, застосування їх для рутинного аналізу обмежене відносно високою вартістю обладнання та обслуговування, вимагає залучення висококваліфікованого персоналу. Перспективною у цьому плані вбачається розробка комбінованих спектроскопічних методик вилучення та визначення Паладію сорбентами, модифікованими органічними реагентами [7]. Перевагами таких методів є висока чутливість (за рахунок концентрування аналіту), простота виконання, екологічна безпечність, низька собівартість аналізу, відсутність необхідності у залученні висококваліфікованого персоналу [8]. Для вилучення платинових металів застосовують сорбенти різної природи – неорганічні та синтетичні іонообмінні матеріали [7], активоване вугілля [9] та кремнеземи, модифіковані органічними реагентами різної природи, що містять донорні атоми Нітрогену та (або) Сульфуру [10]. Аніонообмінні властивості сорбентів, модифікованих четвертинними амонійними солями (ЧАС), раніше було успішно застосовано для вилучення та визначення аніонних поверхнево-активних речовин Кобальту, Феруму, Бісмуту у формі ацидокомплексів [11, 12], а також для платини(II) та платини(IV) [13]. Однак, відомості щодо застосування таких сорбентів для визначення Паладію у літературі не відомі.

Метою даної роботи було розробити комбіновану сорбційно-СДВ та сорбційно-рентгено-флуоресцентну методики вилучення та подальшого визначення мікрокількостей паладію(ІІ) у формі хлоридного комплексу. Як твердофазний реагент було обрано силікагель, нековалентно іммобілізований тетрадециламоній нітратом (ТДАН-СГ), який характеризується фізичною та хімічною стійкістю, високою швидкістю седиментації та масообміну [14].

Реагенти та розчини

В роботі використовували гексан, хлороформ, тетрадециламоній нітрат (ТДАН) кваліфікації ч.д.а.; 5-(4-диметиламінобензиліден)-роданін, кваліфікації ч.д.а. (ДМАБР); ацетатну кислоту, кваліфікації х.ч.; НСІ, NaOH, кваліфікації ос.ч.; мезопористий силікагель (СГ) SG-60 (Merck, Німеччина) з характеристиками: $S_{nur} = 490 \text{ m}^2/\text{r}$; $d_{nop} = 6.0 \text{ нм}$; pH суспензії = 6.5–7.5. Розчини паладію(ІІ) вихідної концентрації готували розбавленням стандартного зразку концентрацією 1 мг/мл в 2М хлоридної кислоті; розчини потрібної концентрації готували розбавленням вихідного розчину безпосередньо перед початком аналізу. Методом спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) вимірювали аналітичний відгук СГ і ТДАН-СГ, необробленого та обробленого розчинами паладію(ІІ).

Апаратура та обладнання

Спектри поглинання розчинів реєстрували за допомогою спектрофотометра UNICO UV-VIS 2800 (США). Спектри поглинання сухих сорбентів вимірювали методом спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) за допомогою спектрофотометра SPECORD M40 (Carl Zeiss, Jena, Німеччина). Рентгенофлуоресцентні спектри сухих сорбентів вимірювали за допомогою рентгенівського спектрометра Elvax (Україна). Для атомно-абсорбційних вимірювань застосовували спектрофотометр AAS N1 (Carl Zeiss, Hімеччина). Кислотність розчинів контролювали скляним електродом за допомогою "Іонометра лабораторного И-160 М" (Білорусь). Зважування проводили на аналітичних терезах ABS 80-4 (Kern & Sohn GmbH, Німеччина). Розчини перемішували магнітною мішалкою MM-5 (Україна).

Процедури

Модифікацію сорбенту четвертинною амонійною сіллю здійснювали з хлороформно-гексанової суміші відповідно до [14]. Ємність сорбенту (ТДАН-СГ) за модифікатором становила 25 ± 1 мкмоль/г.

Сорбцію паладію(II) здійснювали у статичному режимі. Для цього 10.0-100.0 мл водного розчину солі металу певної концентрації та кислотності, 0.1 М відносно натрій хлориду, перемішували магнітною мішалкою впродовж 1–30 хв з 0.05–0.10 г сорбенту. Модифіковані таким чином сорбенти відділяли центрифугуванням і висушували на повітрі. Рівноважну концентрацію паладію(II) у розчині контролювали спектрофотометрично за поглинанням комплексу паладію(II) з реагентом ДМАБР при довжині хвилі 540 нм, відповідно до [15] та атомно-абсорбційним методом за найбільш чутливою резонансною лінією 247.6 нм.

Вміст Паладію на поверхні сорбенту (*a*, моль/г) та ступінь його вилучення (Г) розраховували за формулами:

$$a = (C - [C]) \cdot V/m,$$

$$\Gamma = (C - [C])/C,$$

де С та [С] – вихідна та рівноважна концентрації адсорбату в розчині відповідно, моль/л; *V* – об'єм розчину, л; *m* – маса сорбенту, г.

Результати та обговорення

Пробопідготовка при визначенні Pd в різноманітних об'єктах передбачає переведення його в ацидокомплекси [1, 7]. На основі констант стійкості хлоридних комплексів Pd(II) було розраховано умови утворення аніону $[PdCl_4]^{2-}$ в розчині при різній кислотності і показано, що при pH від 0.0 до 5.0 кількісне зв'язування у тетрахлоропаладат ($\geq 95\%$) досягається при концентрації Cl⁻ ≥ 0.08 моль/л, що добре корелює з даними літератури [10, 16]. Для подальших досліджень використовували концентрацію хлориду 0.1 моль/л.

Для встановлення оптимальних умов сорбції досліджували взаємодію паладію(ІІ) залежно від кислотності розчину, часу контакту фаз, концентрації іону металу у розчині, співвідношення об'єму проби до маси сорбента.

Дослідження ступеня вилучення паладію(II) залежно від кислотності розчину (рис. 1) показало, що останній кількісно вилучається у діапазоні pH від 0 до 5. Для подальших досліджень було обрано pH 1.0, оскільки при pH > 3 навіть при концентрації хлориду 0.1 моль/л утворюються малорозчинні продукти гідролізу та поліядерні комплекси паладію(II) [10, 16].



Рис. 1. Ступінь вилучення 10 мкмоль/л паладію(II) залежно від кислотності середовища. $C_{\text{NaCl}} = 0.1$ моль/л, t_{c} , хв.: 20, V/m = 200 мл/г

На рис. 2 наведено залежність ступеня вилучення паладію(II) від часу контакту фаз. Видно, що сорбційна рівновага за оптимальних умов встановлюється впродовж 10 хв, при цьому вилучення Pd(II) відбувається на 98%.

Дослідження ступеня вилучення паладію(II) залежно від співвідношення об'єму проби до маси сорбента показало, що кількісне вилучення $[PdCl_4]^{2-}$ ($\Gamma > 90\%$) досягається при співвідношенні $V/m = 1 \cdot 10^3$ мл/г. За цих умов максимальний

коефіцієнт розподілу становить 5.6·10³ мл/г. Тому для подальших досліджень було обрано масу сорбенту 0.100 г та об'єм проби 100.0 мл.

За оптимальних умов сорбції максимум поглинання при 284 нм у спектрах дифузного відбиття збільшується із зростанням концентрації паладію(II) у розчині, що було покладено в основу комбінованого сорбційно-спектрофотометричного (ССФМ) визначення [PdCl₄]²⁻. Рівняння градуювального графіка наведено в табл. 1. Межа визначення, розрахована за 3s критерієм, складає 0.03 мг/л.



Рис. 2. Ступінь вилучення паладію(II) залежно від часу контакту фаз. $C_{NaCl}=0.1$ моль/л, pH = 1.0 ± 0.1, V/m = 200 мл/г

Таблиця 1

Параметри градуювальних графіків (ГГ) сорбційно-спектрофотометричного (ССФМ), сорбційно-рентгено-флуоресцентного (СРФ) та атомно-абсорбційного (ААС) визначення [PdCl₄]²⁻. $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C$, мг/л. V/m = 1000 мл/г, pH = 1.0 ± 0.1 , $C_{\text{NaCl}} = 0.1$ моль/л, P = 0.95

| Матол | | | | | | Діапазон | MB |
|--------------|--------------------|------------------|------------------|---|----------------|----------------|-------|
| истод | У | $a \pm \Delta a$ | $b \pm \Delta b$ | п | \mathbf{R}^2 | лінійності ГГ, | (3s), |
| детектування | | | | | | мг/л | мг/л |
| ССФМ | | $0.176 \pm$ | $0.85 \pm$ | 6 | 0 000 | 0.05.0.5 | 0.02 |
| CCΨM | ΔA_{284} | 0.008 | 0.03 | 0 | 0.900 | 0.03-0.3 | 0.05 |
| СРФ | I _{відн.} | 267 ± 38 | 2488 ± 82 | 8 | 0.99 | 0.06-1.15 | 0.05 |
| AAC | Ι | -1.4 ± 1.1 | 14.6 ± 0.2 | 5 | 0.999 | 0–8 | 0.2 |

Для визначення благородних металів широко застосовується метод рентгенофлуоресцентної (РФ) спектрометрії [17, 18]. Інтенсивність аналітичної К_{а1}-лінії Паладію збільшується із зростанням концентрації паладію(ІІ) на сорбенті, що було покладено в основу його СРФ визначення. Рівняння градуювального графіка наведено в табл. 1. Межа визначення, розрахована за 3*s* критерієм, складає 0.05 мг/л. Дослідження інтенсивності К_{а1}-лінії залежно від наважки сорбента показало, що оптимальною є маса сорбента 0.100 г. Одержаний у такий спосіб сорбент не потребує пресування в таблетки і визначення проводиться безпосередньо в сухому концентраті після сорбції. Розрахунки проводили методом внутрішнього стандарту за характеристичною лінією Zr, який міститься у силікагелі.

Для встановлення можливості застосування розроблених комбінованих сорбційно-СФМ та сорбційно-РФ методик для визначення паладію(II) у різноманітних об'єктах вивчено вплив супутніх іонів на його вилучення з розчину. Встановлено, що

визначенню 1.5 мкмоль/л Паладію заважають кратні кількості Pt(II), Pt(IV), 2-кратний Ag(I) та Au(III), 10-ти кратні надлишки Fe(III) та Cu(II) при ССФМ визначенні. Видно, що методика не вирізняється вибірковістю щодо платинових та деяких перехідних металів. Тому розроблені методики можуть бути перспективними при визначенні Паладію в об'єктах з низьким вмістом цих металів.

Таблиця 2

Визначення паладію(II) у відпрацьованих електролітах атомно-абсорбційним (AAC), та комбінованими сорбційно-спектрофотометричним (ССФМ) та сорбційно-рентгенофлуоресцентним (СРФ) методами. *n* = 3, *P* = 0.95

| Метод | Вміст паладію(II), г/л | S _r |
|-------|------------------------|----------------|
| ПААС | 0.234 ± 0.009 | 0.038 |
| ССФМ | 0.224±0.011 | 0.049 |
| СРФ | 0.227 ± 0.007 | 0.031 |

Розроблені сорбційно-СФМ та сорбційно-РФ методики визначення було апробовано при визначенні паладію(II) в електролітах паладіювання, з високим вмістом Стануму. Для перевірки правильності визначення Паладію у відпрацьованих електролітах було застосовано метод атомно-абсорбційної спектроскопії. Результати визначення Рd сорбційно-спектроскопічними та ААС методами наведено в табл. 2. Методики характеризуються задовільною правильністю та відтворюваністю і можуть бути запропоновані для визначення паладію(II) в об'єктах з низьким вмістом Феруму та Купруму.

Список використаної літератури

- Jackowska D. Platinum Group Elements: A Challenge for Environmental Analytics / D. Jackowska, Ż. Polkowska, J. Namieśnik // Polish J. of Environ. Stud. – 2007. – Vol. 16., N 3. – P. 329–345.
- 2. Рытвин Е. И. Палладий в стоматологии / Е. И. Рытвин, И. Ю. Лебеденко, Д. С. Тикочинский, В. В. Васекин // Рос. хим. журн. 2006. Т. 40, № 4. С. 41–45.
- 3. Zereini F. Palladium Emissions in the Environment Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects / F. Zereini, F. Alt // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2006. 640 p.
- Ravindra K. Platinum group elements in the environment and their health risk / K. Ravindra, L. Bencs, R. V. Grieken // Sci. Total Environ. – 2004, Vol. 318, N 1-3. – P. 1–43.
- Zereini F. Anthropogenic Emission of Platinum-group Elements into the Environment Concentration, Distribution and Geochemical Behaviour in Soils / F. Zereini, B. Skerstupp, K. Rankenburg, F. Dirksen // J. Soils & Sediments. 2001. – Vol. 1, N 1. – P. 44–49.
- Barefoot R. R. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold / R. R. Barefoot, J. C. Van Loon // Talanta. – 1999, Vol. 49, N 1. – P. 1–14.
- 7. Моходоева О.Б. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов / О. Б. Моходоева, Г. В. Мясоедова, И. В. Кубракова // Журн. анал. химии. 2007. Т. 62, № 7. С. 679–695.
- Вода. Индикаторные системы / [В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будников, Н. М. Чернавская]; под ред. Ю. М. Арского. – М.: ВИНИТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 256 с.
- 9. Тарковская И. А. Сорбция ионов платиновых металлов из водных растворов углеродными материалами / И. А. Тарковская, Л. П. Тихонова, С. В. Росоха, Н. В. Кулик // Химия и технология воды. 2001. Т. 23, № 6. С. 565–582.
- Золотов Ю. А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС. – 2003. – 592 с.
- Zaporozhets O. A. Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water / O. A. Zaporozhets, O. Yu. Nadzhafova, V. V. Verba, N. M. Zinchenko, V. V. Sukhan // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 1999. – Vol. 74, N 1-4. – C. 243–254.
- Запорожець О. А. Застосування високомолекулярної четвертинної амонійної солі для концентрування важких металів у вигляді ацидокомплексів / О. А. Запорожець, О. Ю. Наджафова, О. І. Зубенко, В. Б. Іщенко, В. В. Трачевський, В. В. Сухан // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61, № 9. С. 64–69.

- Volovenko O. Tetradecylammonium nitrate immobylized onto silica gel for determination of Noble metals / O. Volovenko, O. Zaporozhets // Books of abstracts. The sixth international chemistry conference Toulouze-Kyiv. – Touloueze. – 30th May-1st June 2011. – P. 92.
- Запорожец О. А. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде / О. А. Запорожец, Л. С. Зинько, И. А. Качан // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 12. – С. 1271–1275.
- Gilbert H. Ayres. Spectrophotometric Determination of Palladium(II) with 5-(p-dimethylaminobenzylidene)-rhodanine / Gilbert H. Ayres, Banarasi D. Narang. // Anal. Chim. Acta. – 1961. – Vol. 24. – P. 241–249.
- 16. Гинзбург С. И. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, В. И. Шленская, Н. К. Бельский. М.: Наука. 1972. 615 с.
- Мясоедова Г. В. Сорбция платины, палладия и родия на хелатообразующем сорбенте Полиоргс XI и их рентгенофлуоресцентное определение в концентрате / Г. В Мясоедова, И. И. Антокольская, Г. А Дмитриева и др. // Журн. анал. химии. – 1988. – Т. 43, № 4. – С. 673–675.
- Шестаков В. А. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение платиновых металлов с использованием полимерного сорбента, содержащего третичный амин / В. А. Шестаков., Г. И. Малофеева., О. М. Петрухин и др. // Журн. анал. химии. – 1984. – Т. 34, № 2. – С. 311–316.

| Одержано редакцією | 16.11.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Воловенко О. Б., Запорожець О. А., Семашко В. В., Іщенко М. В., Пилипюк Я. С. Определение Палладия в отработанных электролитах комбинированными сорбционно-спектроскопическими методами. Исследовано взаимодействие $PdCl_4^{2-}$ с нековалентно иммобилизированным на кремнеземе тетрадеииламмоний нитратом (ТДАН-СГ). На основании констант стойкости хлоридных комплексов Pd(II) рассчитаны условия образования аниона $[PdCl_4]^{2-}$ в растворе при разных значениях pH. Сорбцию палладия(II) осуществляли в статическом режиме. Установлены оптимальные условия извлечения палладия(II) в форме его ацидокомплекса: pH 1.0; сорбционное равновесие устанавливается на протяжении 10 мин. Установлено, что количественное извлечение Палладия происходит при соотношении V/т 1000 мл/г. Коэффициент распределения составляет 5.6 л/г. В оптимальных условиях сорбции [PdCl4]²⁻ исследовано влияние мешающих ионов. Предложена методика для сорбиионно-спектрофотометрического (ССФМ) и сорбционно-рентгено-флуоресцентного $(CP\Phi)$ определения палладия(II) в отработанных электролитах палладирования. Величина аналитического сигнала оценивается измерением диффузного отражения при ССФМ определении, а также интенсивностью характеристической K_{a1} -линии Палладия при СРФ определении. Градуировочный график линейный в диапазоне концентраций 0.05–0.5, и 0.06–1.15 мг/л соответственно. Пределы обнаружения, рассчитанные за 3*о-критерием, составляют* 0.03 и 0.05 мг/л для сорбционно-спектрофотометрического и сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения палладия(II) соответственно.

Ключевые слова: сорбция, палладий(II), тетрадециламмоний нитрат, твердофазная спектрофотометрия, сорбционно-рентгено-флуоресцентный анализ.

Summary. Volovenko O. B., Zaporozhets O. A., Semashko V. V., Ishchenko M. V., Pylypyuk Ya. S. The determination of palladium in waste electrolyte by combined sorption-spectroscopic methods. The interaction of $PdCl_4^{2^-}$ with tetradecylammonium nitrate non-covalently immobilized onto silica surfase(TDAN-SG) was investigated. The conditions of the $[PdCl_4]^{2^-}$ anion formation in water solution at the different pH were calculated basing on the stability constants of the Pd(II) chloride complexes. The batch technique was used for the palladium(II) recoveries. The optimum conditions for recovery of Pd(II) in the form of acido complex were found: pH 1.0; the equilibrium of sorption was reached in 10 min. It was found that the quantitative recovery of palladium was at the V/m ratio been equal to 1000 ml/g. The coefficient of Pd(II) distribution was found to be 5.6 l/g. At the optimum [PdCl₄]²⁻ sorption conditions the influence of some ions was investigated. The sorption-spectrophotometric(SSPM) and the sorption-X-ray-fluorescent(SXRF) methods for Pd(II) determination in the waste palladation electrolyte were proposed. Analytical response was measured by diffuse reflection spectroscopy and by the characteristic $K_{\alpha l}$ -line of palladium. The calibration graph was linear in the range of 0.05 – 0.5, and 0.06-1.15 mg/l, respectively. The detection limits based on the 3σ criterion were equal to 0.03 mg/l for sorption-spectrophotometric determination and 0.05 mg/l for sorption-X-ray-fluorescent determination of palladium, respectively.

Key words: *sorption, palladium(II), tetradecylammonium nitrate, solid phase spectrophotometry, sorption-X-ray-fluorescent analysis.*

УДК 543.424.2

В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, Г. В. Баришніков, І. М. Озірна, М. Піттельков

ІЧ- ТА КР-СПЕКТРИ *N, N′-*ДИПРОПІЛ-ТЕТРА-*ТРЕТ*-БУТИЛДІАЗАДІОКСА[8]ЦИРКУЛЕНУ. DFT-РОЗРАХУНОК ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

На основі отриманих експериментальних даних і розрахунків методом ВЗLYP/6-31G(d) проведено детальне віднесення ліній в ІЧ- і КР-спектрах нещодавно синтезованого N, N'-дипропіл-тетра-трет-бутилдіазадіокса[8] циркулену. Розглянуті особливості будови досліджуваного циркулену на основі даних рентгеноструктурного аналізу і DFT-розрахунків. Встановлено, що в силу ароматичності поліконденсованої системи бензенових та фуранових циклів проходить вирівнювання довжин зв'язків у зовнішньому периметрі макроциклу, в той час як v внутрішньому циклооктатетраєновому циклі прослідковується строга альтернація довжин С–С зв'язків, яка вказує на його антиароматичний характер. Передбачено спонтанне порушення симетрії в орієнтації трет-бутильних замісників, а також у довжинах зв'язків бензенових і фуранових кілець у верхній і нижній частині макроциклу, що проявилось у зміні частот та інтенсивностей відповідних коливальних мод. Знайдені закономірності зміни геометричних параметрів бензенових, фуранових і пірольних циклів при утворенні макроциклу в порівнянні з вільними молекулами. Показано, що ІЧ-і КР-спектри макроииклу містять характеристичний набір ліній, частоти яких відрізняються від аналогічних ліній у спектрах бензену, піролу і фурану. Результати квантово-хімічних розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними як за частотами ліній, так і за інтенсивностями.

Ключові слова: азаокса[8]циркулени, ІЧ- і КР-спектр, теорія функціоналу густини, наближення B3LYP/6-31G(d), нормальне коливання.

Вступ

Азаокса[8]циркулени – новий клас поліароматичних сполук, які складаються з восьми конденсованих ароматичних циклів, одним чи двома з яких є пірольні цикли [1]. сьогодні ідентифіковані представники Ha синтезовані та два (рис. 1): *N*-пропіл-тетра-*трет*-бутилазатриокса[8]циркулен, азатриокса[8]циркуленів *N*-пропіл-ди-*трет*-бутилазатриокса[8]циркулен i один представник діазадіокса[8]циркуленів – N,N'-дипропіл-тетра-*тетра-трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулен.



Рис. 1. Будова молекул *N*-пропіл-тетра-*трет*-бутилазатриокса[8]циркулену (а), *N*-пропіл-ди-*трет*-бутилазатриокса[8]циркулену (б) і *N*,*N*'-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену (в)

Азаокса[8]циркулени, як і споріднені тетраокса[8]циркулени [2-10], становлять інтерес для застосування їх у якості електролюмінесцентного шару в технології органічних світловипромінюючих діодів [3]. Крім того, азаокса[8]циркулени можуть бути апробовані як матеріал для органічних польових транзисторів за аналогією з відомим спорідненим «сульфлавером» (октатіа[8]циркулен) [11].

Метою даної роботи було на основі результатів квантово-хімічних розрахунків і їх порівняння з експериментальними даними дати повне віднесення смуг в ІЧ- і КРспектрах досліджуваного *N,N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену, який надалі називається як діазадіокса[8]циркулен. Крім того, на основі наших розрахунків і даних рентгеноструктурного аналізу проаналізовано геометричну будову молекули. Застосування загальноприйнятих поправок на ангармонічність коливань і перерахунок активності нормальних коливань (НК) в інтенсивність ліній у спектрі КР дало можливість отримати добру збіжність розрахованих спектрів з експериментальними. Добре узгоджуються з експериментом і розраховані геометричні параметри сполуки. Все це дозволяє дати точну розшифровку будови і оптичних властивостей даної молекули.

Матеріали і методи

Досліджувана сполука була синтезована за методикою, яка описується в роботі [16], і ретельно очищена на колонці з силікагелем до повного видалення небажаних домішок, після чого речовина була перекристалізована і виділена в твердому стані.

IЧ-спектри були зняті за допомогою спектрометра Bruker Alpha-P (Bruker Optic GmbH, Ettlingen, Germany) для твердих (спресованих) зразків.

Спектри КР реєстрували на спектрометрі BRUKER IFS66 NIR-FT, який обладнаний модулем FRA106. У якості джерела збудження був використаний Nd : YAG-лазер, який випромінює на довжині хвилі 1064 нм з вихідною потужністю 300 мВт, у якості детектора використовували германієвий діод, охолоджений до температури рідкого азоту.

Структура молекули діазадіокса[8]циркулену оптимізована методом функціоналу густини B3LYP/6-31G(d) [12, 13] з використанням програмного пакету Gaussian 03 [14], застосовуючи контроль за максимально можливою симетрією. На основі цього методу розраховувались також частоти відповідних нормальних коливань. Розраховані частоти були скореговані за допомогою масштабуючого множника, щоб порівняти їх з експериментальними частотами. Для двох різних спектральних областей були використані різні масштабуючі множники: 0.950 – для високочастотної області і 0.969 – для іншої частини спектру. Масштабуючі множники були отримані як середнє значення

відношень експериментальних і розрахованих частот коливань всіх фрагментів у певній області спектру. Подібні значення масштабуючих множників є типовими для відповідних спектральних областей [15] і широко використовуються в сучасній квантовій теорії коливань молекул.

Розраховані методом функціоналу густини значення активностей нормальних коливань (НК) у спектрах КР (S_i) не ідентичні інтенсивностям комбінаційного розсіяння, що спостерігаються експериментально. Активність коливання при комбінаційному розсіянні світла, як відомо, розраховується через похідну від поляризованості електронної оболонки. Нагадаємо, що у використаній нами теорії функціоналу густини всі параметри електронних оболонок молекул розраховуються з перших принципів разом із мінімізацією повної енергії в рамках даного B3LYP функціоналу. Для перетворення активності КР у відповідну інтенсивність для *i*-тої нормальної моди (I_i) нами використана формула перерахунку, яка застосовується в роботі [16]:

$$I_{i} = \frac{f(\mathbf{v}_{0} - \mathbf{v}_{i})^{4} S_{i}}{\mathbf{v}_{i} \left[1 - exp\left(-\frac{hc_{0}\mathbf{v}_{i}}{kT} \right) \right]},$$
(1)

де $v_0 - 3$ буджуюча частота лазера (9398.5 см⁻¹), $v_i - частота i$ -тої нормальної моди (см⁻¹), $c_0 -$ швидкість світла у вакуумі (2.9979·10¹⁰ см/с), h -стала Планка (6.6261·10⁻²⁷ эрг·с), k -стала Больцмана (1.3806·10⁻¹⁶ эрг/К), f -довільно вибраний фактор перерахунку інтенсивності всіх піків (прийнятий рівним 1).

Розраховані значення *I_i* були виражені нами в частках від одиниці для порівняння з відповідними експериментальними спектрами.

Розраховані спектри досліджуваної молекули побудовані за допомогою програми SWizard [17] (напівширина лінії рівна 10 см⁻¹, функція розподілу Лоренца). Детальне віднесення ліній в експериментальних спектрах проведено на основі анімації НК за допомогою програми GaussViev 5.0. Нумерація всіх НК дана у відповідності зі зростанням частот коливань.

Результати та їх обговорення

Будова молекули N, N'- дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену

Структура молекули і прийняті позначення кілець наведені на рис. 2а, нумерація атомів – на рис. 2б. Для нумерації бензенових кілець нами використані римські цифри I-IV; гетероцикли позначені великими латинськими літерами.



Рис. 2. Структура молекули *N*, *N*'- дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену, позначення кілець (1a) та нумерація атомів (1б)

Геометричні параметри молекули порівняні з даними рентгеноструктурного аналізу і з результатами розрахунку тим же методом для вільних молекул бензену, фурану, піролу (табл. 1).

Порівняння геометричних параметрів пірольних фрагментів у молекулі *N*,*N*'-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену з геометричними параметрами молекули піролу показує, що довжина зв'язку С–N в молекулі діазадіокса[8]циркулену збільшується на 0.018 Å, а довжини конденсованих (бічних) зв'язків С=С в цій молекулі збільшуються на 0.037 Å. Це вказує на розширення пірольного циклу в молекулі діазадіокса[8]циркулену.

Довжини зв'язків С–О фуранових циклів у молекулі діазадіокса[8]циркулену збільшились на 0.023 Å, в порівнянні з молекулою фурану, а довжини конденсованих зв'язків С=С збільшилась на 0.047 Å, що свідчить про розширення фуранових циклів в досліджуваній молекулі.

Таким чином, в цілому спостерігається тенденція до розширення бензенових, фуранових і пірольних циклів у конденсованій циклічній системі в порівнянні з відповідними вільними молекулами, і до вирівнювання довжин зв'язків C=C, C-O і C-N у зовнішньому периметрі.

Вирівнювання довжин зв'язків у зовнішньому периметрі діазадіокса[8]циркулену є одним із доказів його ароматичного характеру, як і характерні сигнали «ароматичних» протонів у спектрах ПМР [1]. Однак, для центрального октатетраєнового циклу молекули прослідковується строга альтернація довжин зв'язків C=C, що свідчить про дуже слабке циклічне спряження. Як наслідок, октатетраєновий цикл, хоч і є пласким, але має антиароматичний характер. Про це свідчать також нещодавні розрахунки [1, 18, 19] незалежних від ядер хімічних зсувів у центрі октатетраєнового циклу в гетеро[8]циркуленах і на 1 Å вище центру, які мають позитивні значення і свідчать про наявність паратропних кільцевих струмів у циклі, тобто про антиароматичність октатетраєнового циклу.

Таблиця 1

Розраховані та експериментальні геометричні параметри макроциклу молекули *N*,*N*'-дипропілтетра-*тетра-трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену в порівнянні з розрахованими геометричними параметрами молекул бензену, фурану, піролу

| | Довжи- | | Довжи- | | Довжи- |
|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|
| Зв'зок | на | Зв'зок | на | Зв'язок | на |
| | зв'язку | | зв'язку | | зв'язку |
| N(1)-C(2) | 1.394 | C(14)-C(15) | 1.415 | C(7)-C(24) | 1.400 |
| | 1.376° | | 1.397 ^a | | 1.397 ^a |
| | 1.387 ^d | | 1.404 ^d | | 1.361 ^b |
| | | | | | 1.389 ^d |
| C(2)-C(3) | 1.402 | O(16)–C(17) | 1.387 | C(10)–C(25) | 1.413 |
| | 1.397 ^a | | 1.364 ^b | | 1.397 ^a |
| | 1.399 ^d | | 1.394 ^d | | 1.378° |
| | | | | | 1.406 ^d |
| C(3)-C(4) | 1.405 | C(17)-C(18) | 1.394 | C(12)–C(26) | 1.413 |
| | 1.397 ^a | | 1.376 ^c | | 1.397 ^a |
| | 1.391 ^d | | 1.384 ^d | | 1.378 ^c |
| | | | | | 1.404 ^d |
| C(4) - C(5) | 1.412 | C(18)–C(19) | 1.412 | C(15)–C(27) | 1.400 |
| | 1.397 ^a | | 1.397 ^a | | 1.397 ^a |
| | 1.404^{d} | | 1.411 ^d | | 1.361 ^b |
| | | | | | 1.391 ^d |

| C(5)–O(6) | 1.387 | C(19)–C(20) | 1.405 | C(27)–C(28) | 1.438 |
|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|
| | 1.364 ^b | | 1.397 ^a | | 1.436 ^b |
| | 1.399 ^d | | 1.396 ^d | | 1.435 ^d |
| O(6)–C(7) | 1.384 | C(20)–N(1) | 1.402 | C(28)–C(21) | 1.402 |
| | 1.364 ^b | | 1.397 ^a | | 1.397 ^a |
| | 1.393 ^d | | 1.402 ^d | | 1.402^{d} |
| C(7)–C(8) | 1.415 | C(21)–C(22) | 1.436 | C(10)–N(11) | 1.394 |
| | 1.397 ^a | | 1.426 ^c | | 1.376 ^c |
| | 1.411 ^d | | 1.423 ^d | | 1.384 ^d |
| C(8)–C(9) | 1.400 | C(22)–C(23) | 1.402 | C(12)–N(11) | 1.394 |
| | 1.397 ^a | | 1.397 ^a | | 1.376 ^c |
| | 1.396 ^d | | 1.404 ^d | | 1.387 ^d |
| C(9)–C(10) | 1.407 | C(23)–C(24) | 1.438 | C(2)–C(22) | 1.415 |
| | 1.397 ^a | | 1.436 ^b | | 1.397 ^a |
| | 1.402^{d} | | 1.435 ^d | | 1.378° |
| | | | | | 1.404^{d} |
| C(12)–C(13) | 1.407 | C(24)–C(25) | 1.404 | C(5)–C(23) | 1.408 |
| | 1.397 ^a | | 1.397 ^a | | 1.397 ^a |
| | 1.399 ^d | | 1.402 ^d | | 1.361 ^b |
| | | | | | 1.391 ^d |
| C(13)–C(14) | 1.400 | C(25)–C(26) | 1.433 | C(17)–C(28) | 1.408 |
| | 1.397 ^a | | 1.426° | | 1.397 ^a |
| | 1.391 ^d | | 1.423 ^d | | 1.361 ^b |
| | | | | | 1.389 ^d |
| C(15)–O(16) | 1.384 | C(26)–C(27) | 1.404 | C(20)–C(21) | 1.415 |
| | 1.364 ^b | | 1.397 ^a | | 1.397 ^a |
| | 1.399 ^d | | 1.404 ^d | | 1.378° |
| | | | | | 1.406^{d} |

^аB3LYP/6-31G(d) розрахунок для молекули бензену (точкова група симетрії D_{6h} , основний стан ${}^{1}A_{1g}$).

^bB3LYP/6-31G(d) розрахунок для молекули фурану (точкова група симетрії $C_{2\nu}$, основний стан ¹A_{1g}).

^с B3LYP/6-31G(d) розрахунок для молекули піролу (точкова група симметрії $C_{2\nu}$, основний стан ¹A_{1g}).

^d Експериментальні дані рентгеноструктурного аналізу.

Під час оптимізації геометрії молекули ми стартували із симетричної структури молекули, однак кінцевий розрахунок дав молекулу з невеликими відмінностями у валентних кутах (до 5°) *трет*-бутильних груп у верхніх і нижніх бензенових кільцях, а також спостерігається несиметричність довжин зв'язків бензенових і фуранових кілець у верхній і нижній частині макроциклу (табл. 1). Спонтанне порушення симетрії у розміщенні цих фрагментів обумовлено своєрідним псевдо-эфектом Яна-Теллера. Вібронні збурення за наявності надспряження *трет*-бутильних груп і ароматичності зовнішнього циклу суттєво деформують силове поле молекули діазадіокса[8]циркулену, що приводить до зміни силових сталих зв'язків і, відповідно, частот коливань.

ІЧ- та КР-спектри алкілзаміщеного діазадіокса[8]циркулену

У коливальному спектрі молекули алкілзаміщеного діазадіокса[8]циркулену, яка складається із 104 атомів, міститься 306 нормальних коливань, які в точковій групі C_s мають симетрію A' і A''. Майже всі НК, які дають лінії в спектрі КР, які можна
спостерігати, відбуваються у фазі і є повносиметричними (А'). У табл. 2 представлені форми коливань, розраховані частоти, інтенсивності ІЧ-поглинання і активності НК у спектрах КР, а також розраховані відносні інтенсивності ліній КР і дано віднесення ліній в експериментальних ІЧ- та КР-спектрах даної сполуки. Розраховані та експериментальні частоти ІЧ-ліній наведені на рис. 3, частоти ліній КР наведені на рис. 4.

Таблиця 2

| Коливан- | ν, | 7 | C | T | ν _{експ.} | T |
|------------------|------------------|-----------------|------------------|----------------------|--------------------|---|
| ня | CM ⁻¹ | I _{IЧ} | \mathfrak{Z}_i | $I_{\rm KP}$ | CM ⁻¹ | 1 ип коливання |
| V ₃₀₆ | 3072 | 14.7 | 163.6 | $2.1 \cdot 10^{-2}$ | 3089 КР 3070 ІЧ | ν _s (CH) III, IV у фазі |
| V ₃₀₅ | 3071 | 1.2 | 25.2 | $3.2 \cdot 10^{-3}$ | | v_{as} (CH) III, IV |
| v_{304} | 3048 | 28.6 | 161.0 | $2.1 \cdot 10^{-2}$ | 3049 KP | v _s (CH) I , II у фазі |
| V ₃₀₃ | 3048 | 5.6 | 23.6 | $3.0 \cdot 10^{-3}$ | | v_{as} (CH) I , II |
| V ₃₀₂ | 2998 | 51.1 | 176.5 | $2.4 \cdot 10^{-2}$ | 2997 КР 2988 ІЧ | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV у фазі |
| V ₃₀₁ | 2998 | 5.7 | 0.04 | $1.0 \cdot 10^{-5}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III, IV у протифазі |
| V ₃₀₀ | 2996 | 1.1 | 0.7 | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₂₉₉ | 2996 | 0.003 | 0.01 | $1.0.10^{-5}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₂₉₈ | 2993 | 45.5 | 80.4 | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | 2988 ІЧ | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у фазі |
| V ₂₉₇ | 2993 | 0.05 | 0.7 | $1.0.10^{-4}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II , у протифазі |
| V ₂₉₆ | 2969 | 105.2 | 250.7 | 3.5·10 ⁻² | 2955 КР 2952 ІЧ | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у фазі |
| V ₂₉₅ | 2969 | 42.5 | 37.6 | 5.2·10 ⁻² | 2955 КР 2952 ІЧ | v _{as} (СН ₃) <i>m</i> -бут при I , II у протифазі |
| V ₂₉₄ | 2968 | 5.5 | 76.9 | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | 2955 КР | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у протифазі |
| V ₂₉₃ | 2968 | 78.6 | 69.9 | 9.7·10 ⁻³ | 2955 КР 2952 ІЧ | v _{as} (СН ₃) <i>m</i> -бут при I , II у протифазі |
| V ₂₉₂ | 2965 | 33.5 | 111.8 | 1.6.10-2 | 2955 КР 2952 ГЧ | v _{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v _s (CH ₂) при А |
| v ₂₉₁ | 2965 | 31.4 | 122.7 | 1.7.10-2 | 2955 КР 2952 ІЧ | v _{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v _s (CH ₂) при С |
| V ₂₉₀ | 2964 | 19.2 | 37.0 | $5.2 \cdot 10^{-3}$ | 2955 КР | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у фазі |
| v ₂₈₉ | 2964 | 8.2 | 6.8 | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у протифазі |
| V ₂₈₈ | 2960 | 2.3 | 557.6 | $7.8 \cdot 10^{-2}$ | 2955 КР | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV у фазі |
| V ₂₈₇ | 2959 | 179.3 | 107.1 | $1.5 \cdot 10^{-2}$ | 2955 КР 2952 ГЧ | v _{as} (СН ₃) <i>m</i> -бут при III , IV у протифазі |
| V ₂₈₆ | 2957 | 19.3 | 19.3 | $2.7 \cdot 10^{-3}$ | 2955 КР | v _{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v _{as} (CH ₂), v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III . IV |
| V ₂₈₅ | 2957 | 76.5 | 83.4 | 1.2.10-2 | 2955 КР 2952 ІЧ | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у фазі |
| V ₂₈₄ | 2957 | 75.7 | 20.6 | 2.9·10 ⁻³ | 2955 КР 2952 ГЧ | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у протифазі |
| V ₂₈₃ | 2957 | 33.7 | 17.6 | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | 2955 КР 2952 ІЧ | v _{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v _s (CH ₂) при А |
| V ₂₈₂ | 2956 | 3.5 | 194.1 | $2.7 \cdot 10^{-2}$ | 2955 КР | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у фазі |
| v ₂₈₁ | 2956 | 91.3 | 182.5 | $2.6 \cdot 10^{-2}$ | 2955 КР 2952 ІЧ | v _{as} (СН ₃) <i>m</i> -бут при I , II у протифазі |
| v ₂₈₀ | 2952 | 12.3 | 13.4 | $1.9 \cdot 10^{-3}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| V ₂₇₉ | 2952 | 4.9 | 22.6 | $3.2 \cdot 10^{-3}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| V ₂₇₈ | 2951 | 0.4 | 90.2 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ | 2955 КР | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₂₇₇ | 2951 | 11.1 | 0.6 | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₂₇₆ | 2950 | 12.8 | 7.9 | $1.1 \cdot 10^{-3}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₂₇₅ | 2950 | 1.2 | 15.4 | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₂₇₄ | 2941 | 0.2 | 2.8 | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v _{as} (CH ₂) при С |
| V ₂₇₃ | 2941 | 0.3 | 3.6 | $5.0 \cdot 10^{-4}$ | | v _{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v _{as} (CH ₂) при А |
| V ₂₇₂ | 2923 | 0.1 | 88.0 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ | 2929 КР | v _{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v _{as} (CH ₂) при С |
| V ₂₇₁ | 2922 | 0.2 | 88.6 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ | 2929 КР | v _{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v _{as} (CH ₂) при А |

Розраховані дані ІЧ- та КР-активних нормальних коливань молекули *N*, *N*'-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену

| v_{270} | 2906 | 61.4 | 145.4 | $2.2 \cdot 10^{-2}$ | 2904 KP | v _s (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v _s (CH ₂) при C |
|--------------------------------------|------|-------|----------|--------------------------------|---------------------|--|
| New | 2006 | 18.5 | 632.1 | 9.4.10-2 | 2906 IY 2904 KP | V (CH.) m for upu III IV v dazi |
| V ₂₆₉ V ₂₆₈ | 2906 | 111.1 | 51.2 | 7.6·10 ⁻³ | 2904 KP | $v_{\rm s}$ (CH) as for the H, IV y was |
| - 200 | | | | 2 | 2906 ІЧ | V _s (CH ₃) <i>m</i> -оут при III , IV у протифазі |
| v_{267} | 2905 | 75.1 | 15.0 | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | 2904 KP | v _s (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v _s (CH ₂) при А |
| V266 | 2899 | 29.4 | 762.8 | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | 2900 I 4 2904 KP | у. (CH2) <i>т</i> -бут при Ш. IV у фазі |
| V265 | 2899 | 94.1 | 60.4 | $9.0.10^{-3}$ | 2904 КР | v_{s} (CH ₃) <i>m</i> -бут при Ш . IV у протифазі |
| v ₂₆₄ | 2896 | 0.6 | 99.2 | $1.5 \cdot 10^{-2}$ | | v _s (CH ₂) y ¢a3i |
| V ₂₆₃ | 2895 | 2.2 | 104.0 | $1.6 \cdot 10^{-2}$ | | v _s (CH ₂) у фазі |
| V ₂₆₂ | 2894 | 45.9 | 260.9 | $3.9 \cdot 10^{-2}$ | 2878 KP | v _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у фазі |
| v ₂₆₁ | 2894 | 15.5 | 35.4 | $5.3 \cdot 10^{-3}$ | | v _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у протифазі |
| V ₂₆₀ | 2893 | 59.9 | 15.7 | $2.3 \cdot 10^{-3}$ | | v _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV у фазі |
| V ₂₅₉ | 2893 | 0.1 | 14.2 | $2.1 \cdot 10^{-3}$ | A 0 = 0 1/D | v _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV у протифазі |
| V ₂₅₈ | 2891 | 23.0 | 116.0 | $1.7 \cdot 10^{-2}$ | 2878 KP 2860 IU | v _s (CH ₃) <i>н</i> -пропіл при С |
| V257 | 2891 | 29.9 | 74 3 | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | 2878 KP | у. (CH ₂) <i>н</i> -пропід при А |
| * 251 | 2071 | , | , 1.5 | | 2869 ІЧ | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| V ₂₅₆ | 2890 | 45.5 | 13.3 | $2.0 \cdot 10^{-3}$ | 2869 IY | v _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у фазі |
| V ₂₅₅ | 2890 | 0.1 | 14.6 | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | | v _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II у протифазі |
| V ₂₅₄ | 2890 | 22.0 | 14.2 | $2.1 \cdot 10^{-3}$ | 2869 IY | v _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV у фазі |
| V ₂₅₃ | 2890 | 9.8 | 0.9 | 1.0.10-4 | 1645 KD | $v_{\rm s}$ (CH ₃) <i>m</i> -бут при III, IV у фазі |
| V ₂₅₂ | 1625 | 1.7 | 1681.3 | 1.0 | 1645 KP | $v_{\rm s}$ (C=C) 6eH3 I-IV , y ϕ a31, v(C ^p -C ^p) mp, ϕ yp |
| V ₂₅₁ | 1622 | 17.1 | 489.3 | $2.9 \cdot 10^{-1}$ | 1632 IY | v_{s} (C=C) 6eH3 I-IV , $v(C^{p}-C^{p})$ mp y протифазі |
| V ₂₅₀ | 1613 | 35.2 | 0.1 | 1.0.10 | 1632 14 | v_s (C=C) beh3 I-IV, $v(C^r-C^r)$ ϕ yp B, D y |
| N | 1600 | 0.5 | 33 | $2.0.10^{-3}$ | | протифазі y (C-C) беца I II і III IV у протифазі |
| v ₂₄₉ | 1000 | 0.5 | 5.5 | 2.0 10 | | $V_{\rm s}$ (C=C) och s i , ii i iii , iv y hpotruquasi, |
| | 1580 | 0.1 | 1281.0 | 8 0.10 ⁻¹ | 1591 KP | $v_{as}(C - C) \phi y p \mathbf{B}, \mathbf{D}, v_{as}(C - N) \min$ |
| v ₂₄₈ | 1380 | 0.1 | 1201.0 | 0.010 | 1571 Ki | $V_{\rm s}$ (C=C) och i I-IV, y quasi, o (COC), o (CIVC), |
| No | 1576 | 57 | 28 | $1.7.10^{-3}$ | 1588 IU | $V(C-C)$ (ψ), ψ (φ), ψ (φ), ψ (φ), ψ (φ), ψ), |
| v 247 | 1570 | 5.7 | 2.0 | 1.7 10 | 150011 | v_s (C=C) 0eH3 I-IV, v_{as} (C =C') IIIP, v_s (C =C') dvm δ (COC) v unorudazi |
| V246 | 1564 | 4.9 | 21.1 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ | 1576 ІЧ | γ (C=C) Set 2 LIV γ (C ^{α} =C ^{β}) π in δ (CNC) |
| 240 | | | | | | v_{as} (с с) белз гах, v_s (с с) пр, б (сис) у протифазі |
| V ₂₄₅ | 1560 | 0.4 | 5.7 | 3.7.10-4 | | v_s (C=C) бенз I-IV , v_{as} (С ^{α} =С ^{β}) пір |
| v ₂₄₄ | 1507 | 4.0 | 13.9 | 9.5·10 ⁻³ | | δ _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| v ₂₄₃ | 1507 | 5.5 | 2.2 | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | | δ _{аs} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₂₄₂ | 1499 | 2.3 | 0.2 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | | δ _{аs} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| v ₂₄₁ | 1498 | 24.5 | 8.0 | $5.5 \cdot 10^{-3}$ | 1492 KP | δ _{аs} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| v_{240} | 1493 | 8.7 | 10.7 | $7.4 \cdot 10^{-3}$ | 1492 KP | δ_{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, $b(\mathrm{CH}_2)$ при С |
| v ₂₃₉ | 1493 | 6.7 | 7.2 | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | | δ _{аs} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, <i>b</i> (CH ₂) при A |
| V ₂₃₈ | 1491 | 2.6 | 10.4 | $7.3 \cdot 10^{-3}$ | | δ _{аs} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I-IV |
| V ₂₃₇ | 1491 | 0.04 | 0.6 | $4.0.10^{-4}$ | | δ _{аs} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I-IV |
| V ₂₃₆ | 1490 | 30.2 | 33.5 | $2.3 \cdot 10^{-2}$ | 1490 ІЧ | δ _{аs} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I-IV |
| V ₂₃₅ | 1488 | 0.05 | 54.2 | 3.9.10-2 | 1492 KP | δ _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I-IV |
| V ₂₃₄ | 1488 | 22.2 | 54.3 | $3.8 \cdot 10^{-2}$ | 1492 KP | δ _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| V ₂₃₃ | 1487 | 0.07 | 13.2 | $9.2 \cdot 10^{-3}$ | 1400 111 | ∂_{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| V ₂₃₂ | 1486 | 37.7 | 52.9 | $3.7 \cdot 10^{-2}$ | 1490 14 | δ_{as} (CH ₃) <i>m</i> -byt при III, IV |
| V ₂₃₁ | 1485 | 0.4 | 44.9 | 3.2.10 $2.0.10^{-4}$ | | δ_{as} (CH ₃) <i>m</i> -oyt при III, IV |
| V230 | 1403 | 0.15 | <u> </u> | 2.0.10 3 0.10 ⁻² | | δ_{as} (CH ₂) μ -mponin при A , C |
| V229 | 1487 | 38.9 | 176.5 | $1.2 \cdot 10^{-1}$ | 1492 КР | δ_{as} (CH) <i>m</i> for any L U $(C^{\alpha} - C^{\beta})$ rin C |
| * 228 | 1702 | 50.7 | 170.5 | 1.2 10 | 1480 IY | v_{as} (CH3) <i>m</i> -by input Fiv , v_s (C – C) inp C, |
| N | 1470 | 6.0 | 60 | 1 2.10 ⁻³ | | $b(CNC) C, b(C\Pi_2) C$ |
| V227 | 14/9 | 12 6 | 0.0 | 4.3.10 | 1470 111 | о _{аs} (СН ₃) <i>н</i> -пропіл, <i>b</i> (СН ₂) при A , C |
| V ₂₂₆ | 14/9 | 12.6 | 0.7 | 5.0.10 | 14/914 | δ _{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, <i>b</i> (CH ₂) при A , C |
| V ₂₂₅ | 1478 | 0.7 | 20.2 | $1.4 \cdot 10^{-2}$ | | δ _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III, IV |
| V ₂₂₄ | 1477 | 0.7 | 39.2 | 2.8.10 - | | ð _{as} (СН ₃) <i>m</i> -бут при III, IV |

| V ₂₂₃ | 1477 | 0.2 | 27.3 | $1.9 \cdot 10^{-2}$ | | δ _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
|------------------|------|-------------------|-------|-------------------------|---------|--|
| V ₂₂₂ | 1475 | 0.05 | 111.6 | $7.9 \cdot 10^{-2}$ | 1472 KP | δ _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₂₂₁ | 1474 | 87.6 | 97.0 | $6.9 \cdot 10^{-2}$ | 1472 KP | δ _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II , δ _{as} (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, |
| | | | | | 1459 ІЧ | $b(CH_2), \delta(CNC) \mathbf{A}, v_s(C^{\alpha} = C^{\beta}) \min \mathbf{A}$ |
| V ₂₂₀ | 1473 | 19.7 | 58.1 | $4.1 \cdot 10^{-2}$ | 1472 KP | δ_{as} (СН ₃) <i>н</i> -пропіл. <i>b</i> (СН ₂) при С |
| V219 | 1472 | 15.0 | 97.2 | 6.9·10 ⁻² | 1472 КР | δ (CH ₂) <i>m</i> -forming I II δ (CH ₂) <i>m</i> -montin |
| . 219 | | | | | | b_{as} (CH3) <i>m</i> -by r npu 1 , 1 , b_{as} (CH3) <i>n</i> -npoints, $b(CH) = \delta(CNC) \mathbf{A}_{as} + C^{\alpha} - C^{\beta}$ rin |
| | 1460 | 1.4 | 22.2 | $2.4.10^{-2}$ | 1472 KD | $b(CH_2), b(CNC) \mathbf{A}, v_s(C - C) inp$ |
| V ₂₁₈ | 1409 | 0.3 | 35.2 | $2.4^{\circ}10^{\circ}$ | 1472 Ki | δ_{as} (CH ₃) <i>m</i> -6yr при I , II |
| V217 | 1467 | $\frac{0.3}{2.4}$ | 16.1 | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | | δ_{as} (CH ₃) <i>m</i> -byt при I , II |
| V216 | 1466 | 2.4 | 24.5 | $1.2 \ 10^{-2}$ | | δ_{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| V215 | 1466 | 0.2 | 13.6 | $9.8 \cdot 10^{-3}$ | | δ_{as} (СН ₃) <i>m</i> бут при I , II |
| V214 | 1465 | 0.3 | 5.7 | $4.1 \cdot 10^{-3}$ | | δ_{as} (СН ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| V212 | 1465 | 0.03 | 6.5 | $4.7 \cdot 10^{-3}$ | | δ_{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III, IV |
| v_{211} | 1463 | 0.2 | 3.5 | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | | δ _{as} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III, IV |
| v ₂₁₀ | 1461 | 0.1 | 1.3 | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | | $v_{\alpha\beta}$ (C=C) $\delta e_{\beta\beta}$, $v_{\alpha\beta}$ (C ^{α} =C ^{β}) $\pi i p$ C, v (C ^{β} -C ^{β}) $\phi v p$ |
| V200 | 1450 | 0.005 | 1.6 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | | $v_{as} (c c) \delta \delta$ |
| V209 | 1/25 | 0.001 | 30.5 | $2.3 \cdot 10^{-2}$ | 1427 KP | v_{as} (C = C) beins, v_{as} (C = C) mp A, v (C = C) $\psi y p$ |
| ▼208 | 1723 | 0.001 | 50.5 | 2.5 10 | 1427 Ki | v_{as} (C C) beins, v_{as} (C-IV) inp A, C, t (CII ₂), δ_{as} (CH ₂) <i>m</i> -fort |
| V ₂₀₇ | 1423 | 22.5 | 0.1 | $1.0.10^{-4}$ | 1428 ІЧ | ν (CN) π in A C τ (CH ₂) ν (C ^{α} =C ^{β}) dvn |
| 207 | | | | | | $\delta(COC)$ $\delta_{c}(CH_{2})$ <i>m</i> -fyr |
| V206 | 1422 | 13.4 | 29.0 | $2.2 \cdot 10^{-2}$ | 1427 KP | v_{as} (C=C) 6eH ₃ , v_s (C=N) rip A . C , v dasi, ω (CH ₂). |
| • 200 | 1.22 | 1011 | _> | | | $V_{\alpha}(C^{\alpha}=C^{\beta})$ dyp $\delta(COC)$ y dazi $\delta(CH_{2})$ <i>m</i> -fyr |
| V205 | 1417 | 68.8 | 4 5 | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | 1418 ГЧ | δ_{48} (CH ₂) <i>m</i> -fyr |
| V204 | 1412 | 12.4 | 16.2 | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | 1418 ГЧ | δ_{s} (CH ₂) <i>m</i> -6yr v_{cs} (C–N) π ip A , τ (CH ₂) |
| V ₂₀₃ | 1407 | 12.5 | 5.5 | $4.2 \cdot 10^{-3}$ | 1418 ІЧ | $\delta_{\rm s}$ (CH ₃) <i>m</i> -6yr, $v_{\rm as}$ (C-N) nip C, τ (CH ₂) |
| 203 | | | | | | δ_{s} (CH ₃) <i>m</i> -бут, v_{s} (C–N) пір A , C y фазі, |
| V202 | 1407 | 10.4 | 58.0 | $7.5 \cdot 10^{-2}$ | 1427 KP | $(\Omega, (CH_2), v_\alpha, (C^\alpha = C^\beta) \pi i p v \phi a 3 i, v_\alpha, (C^\alpha = C^\beta) \phi v p.$ |
| 202 | | | | | 141819 | v _{as} (C=C) бенз |
| v ₂₀₁ | 1400 | 57.7 | 0.8 | 6.0·10 ⁻⁴ | 1418 ІЧ | δ _s (CH ₃) <i>н</i> -пропіл у протифазі |
| V ₂₀₀ | 1400 | 0.5 | 15.3 | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | | δ _s (CH ₃) <i>н</i> -пропіл у фазі |
| V ₁₉₉ | 1399 | 60.9 | 0.2 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | 1391 ІЧ | δ _s (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, ν _s (C–N) пір у протифазі, |
| | | | | | | $v_{as} (C^{\alpha} = C^{\beta}) фур, v_{as} (C = C) бенз$ |
| v_{198} | 1387 | 1.8 | 0.6 | $5.0 \cdot 10^{-4}$ | | δ _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| v ₁₉₇ | 1387 | 2.5 | 9.4 | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | | δ _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| v ₁₉₆ | 1382 | 4.7 | 5.0 | $4.0 \cdot 10^{-3}$ | | δ _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| V ₁₉₅ | 1382 | 0.4 | 3.1 | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | | δ _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| v_{194} | 1381 | 4.8 | 122.3 | $9.7 \cdot 10^{-2}$ | 1394 KP | $ δ_s (CH_3) m$ -бут при III, IV, $ν (C^{\alpha} = C^{\beta})$ фур у фазі, |
| | | | | | | v_s (C–O), v (C ^{α} =C ^{β}) nip y ϕ asi, ω (CH ₂), |
| | | | | | | коливання бенз кілець, as. |
| V ₁₉₃ | 1380 | 0.2 | 3.7 | $2.9 \cdot 10^{-3}$ | | δ _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₁₉₂ | 1380 | 9.8 | 1.5 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | | δ _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₁₉₁ | 1379 | 1.6 | 0.5 | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | | δ _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| ν_{190} | 1378 | 10.1 | 109.4 | 8.7·10 ⁻² | 1394 KP | $ δ_s (CH_3) m$ -бут при I , II , ν (С ^α =С ^β) пір, фур |
| | | | | | | у фазі, ω (CH ₂), ν (N-CH ₂), у фазі, |
| | | | | | | коливання бенз кілець, as. |
| V ₁₈₉ | 1376 | 0.1 | 246.9 | 2.0.10-1 | 1394 KP | ω (CH ₂), δ_s (CH ₃) <i>m</i> -бут при III, IV, ν (C ^{α} =C ^{β}) |
| | | | | 2 | | фур у фазі, коливання бенз. кілець, as. |
| v_{188} | 1375 | 98.3 | 3.3 | 2.7.10-3 | 1368 ГЧ | δ_{s} (CH ₃) <i>m</i> -бут при III, IV, ω (CH ₂), ν (N–CH ₂) |
| ν_{187} | 1360 | 293.9 | 0.6 | 5.0.10-4 | 1361 ІЧ | Коливання бенз кілець, as., v_s (C–O) у |
| | | | | | | протифазі, $v_{s} (C^{u} = C^{\beta}) \phi yp$, $v_{as} (C^{u} = C^{\beta}) \pi ip$, |
| | | | | | | τ (CH ₂), ν (C ^p –C ^p) фур у протифазі |
| ν_{186} | 1358 | 2.8 | 271.3 | $2.2 \cdot 10^{-1}$ | 1367 KP | Коливання бенз кілець, as., v_s (С–О), v (С ^{α} =С ^{β}) |
| | | | | | | фур у фазі, v_{as} (С ^{α} =С ^{β}) пір A , v (N–CH ₂) у фазі |
| v ₁₈₅ | 1347 | 0.05 | 263.4 | $2.2 \cdot 10^{-1}$ | 1348 КР | Коливання бенз. кілець, as., v _{as} (С-О), т (СН ₂), |
| | | | | | | ν _{as} (C–N), δ _s (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |

| ν_{184} | 1343 | 12.4 | 26.4 | $2.2 \cdot 10^{-1}$ | 1338 ІЧ | v_{as} (C=C) Кекуле бенз, v (N-CH ₂) у протифазі, |
|------------------|------|-------|-------|----------------------|--------------------|--|
| | | | | | | $v_{as} (C^{*}=C^{p}) \phi yp$ |
| $v_{183_{-}}$ | 1328 | 49.1 | 10.6 | 9.0·10 ⁻³ | 1328 ІЧ | Коливання бенз кілець, as., «дихання» пір в |
| | 1324 | 72.3 | 0.2 | 20.10^{-4} | 1328 IU | $V_{as}(C-O) = (OU) + $ |
| V ₁₈₂ | 1524 | 12.5 | 0.2 | 2.0.10 | 152611 | Коливання бенз. кілець, as., τ (CH ₂), v_s (C =C ^r) |
| | 1010 | 0.4 | 271.0 | 0.4.10- | 1000 100 | $\phi yp, \delta (COC), v_s (C = C') mp$ |
| v_{181} | 1312 | 0.4 | 271.8 | 2.4.10 | 1323 KP | «Дихання» пір в фазі, V (N–CH ₂) у фазі, ω |
| | 1200 | 0.5 | 217.1 | 1.0.10 ⁻¹ | 1222 I/D | (CH_2) , коливання оенз. кілець, s., v_s (C–O) |
| V ₁₈₀ | 1309 | 0.5 | 217.1 | 1.9.10 | 1323 KP | τ (CH ₂), v_{as} (C ⁻⁼ C ^{ϕ}) пір, коливання бенз кілець, as. |
| V ₁₇₉ | 1301 | 41.7 | 0.1 | $1.0.10^{-1}$ | 1000 L(D | τ (CH ₂) |
| V ₁₇₈ | 1300 | 9.0 | 10.3 | $9.1 \cdot 10^{-9}$ | 1298 KP | τ (CH ₂) |
| V ₁₇₇ | 1300 | 0.1 | 19.4 | 1.7.10- | 1298 KP | ω (CH ₂) |
| V ₁₇₆ | 12/6 | 1.0 | 8.8 | $8.0.10^{-4}$ | 1070 111 | τ (CH ₂) |
| V ₁₇₅ | 1265 | 35.0 | 0.7 | 0.0.10 | 1272 IA | τ (CH ₂), τ (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, ν (С _{бенз} –С _{<i>m</i>-бут}) |
| v_{174} | 1254 | 46.1 | 284.0 | 2.7.10 | 1255 КР 1257 IЧ | \circ (CH) I , II , \vee (С _{бенз} -С _{<i>m</i>-бут}) при I , II , \vee (N–CH ₂) A , \vee (С ^β –С ^β) пр A |
| v ₁₇₃ | 1252 | 0.1 | 0.2 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | | δ (CH), ν (C _{бенз} -C _{<i>m</i>-бут}), τ (CH ₂), <i>н</i> -пропіл C |
| v ₁₇₂ | 1250 | 26.7 | 143.6 | $1.4 \cdot 10^{-1}$ | 1255 KP | δ (CH) III, IV, ν (C _{бенз} -C _{<i>m</i>-бут}), ν (N-CH ₂), |
| | | | | | 1257 ІЧ | $\nu (C^{\beta}-C^{\beta}) \operatorname{mip} C$ |
| v ₁₇₁ | 1235 | 65.3 | 0.5 | $5.0.10^{-4}$ | 1238 ГЧ | δ (СН), τ (СН ₃) <i>m</i> -бут, τ (СН ₂), τ (СН ₃) <i>н</i> -пропіл |
| V ₁₇₀ | 1233 | 25.1 | 63.7 | $6.1 \cdot 10^{-2}$ | 1238 ГЧ | δ (CH) III , IV , v_{as} (C–(CH ₃)), v (C ^{β} –C ^{β}) nip |
| | | | | | | у протифазі, v _{as} (С-О) |
| V ₁₆₉ | 1226 | 5.4 | 0.9 | 9.0.10-4 | | δ(СН), τ (СН ₂), τ (СН ₃) <i>н</i> -пропіл, v _{as} (С–N) пір |
| V ₁₆₈ | 1219 | 34.5 | 7.3 | 7.1.10-3 | 1222 IY | δ (CH) III , IV , ν (C–O) напівкільця, ν (C–(CH ₃)) |
| v_{167} | 1214 | 3.2 | 176.6 | 1.7.10-2 | 1223 KP | δ (CH), «дихання» бенз кілець у фазі, v. (C-Q), v. (C-(CH ₂)) |
| Vice | 1209 | 64 | 2.1 | $2.1 \cdot 10^{-3}$ | | $\delta(CH) \vee (C-O)$ напівкільня |
| V165 | 1205 | 21.1 | 1.0 | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | | δ (CH) |
| V ₁₆₄ | 1201 | 51.5 | 21.0 | $2.1 \cdot 10^{-2}$ | 1196 ІЧ | δ (CH) III. IV |
| V ₁₆₃ | 1200 | 1.6 | 5.1 | $5.1 \cdot 10^{-3}$ | | δ (CH) III. IV. τ (CH ₃) <i>m</i> -бут |
| V ₁₆₂ | 1200 | 0.1 | 1.3 | $1.4 \cdot 10^{-3}$ | | δ (CH) I , II , τ (CH ₃) <i>m</i> -бут |
| V ₁₆₁ | 1198 | 15.8 | 9.8 | $9.9 \cdot 10^{-2}$ | | δ (CH) I , II , τ (CH ₃) <i>m</i> -бут |
| v ₁₆₀ | 1198 | 0.03 | 19.1 | $1.9 \cdot 10^{-2}$ | | δ (CH), τ (CH ₃) <i>m</i> -бут |
| V ₁₅₉ | 1196 | 6.5 | 1.9 | $1.9 \cdot 10^{-3}$ | | δ(CH) |
| ν_{158} | 1194 | 66.5 | 95.2 | 1.0.10-1 | 1188 КР 1196 ГЧ | δ (CH) Ι, ΙΙ |
| V157 | 1192 | 49.2 | 7.2 | 7.0·10 ⁻³ | 1196 ГЧ | δ(CH) |
| V156 | 1180 | 0.03 | 621.9 | 6.4·10 ⁻¹ | 1188 KP | δ (CH) v (N-CH ₂) v dagi v (C ^{α} =C ^{β}) π in |
| 150 | | | | | | δ (CNC) у фазі, v _s (C–O), деформація цт., s. |
| V ₁₅₅ | 1174 | 61.7 | 0.04 | $2.0 \cdot 10^{-5}$ | 1170 ІЧ | r (CH ₂), τ (CH ₃) μ -пропіл, ν (C ^{β} -C ^{β}) фур, |
| | | | | | | у протифазі |
| v_{154} | 1150 | 1.1 | 52.0 | 5.6·10 ⁻² | 1138 KP | δ (CH), r (CH ₂), τ (CH ₃) <i>μ</i> -пропіл, v _{as} (C–O) y dazi v (C–N) v dazi «πихання» бена кілець |
| V152 | 1136 | 2.1 | 0.004 | 4 0.10-6 | 1137 ГЧ | δ (CH) τ (CH ₂) τ (CH ₂) μ -monin ν (C–O) |
| * 153 | 1150 | 2.1 | 0.004 | 7.0 10 | 110/11 | v протифазі, v_{s} (C–N) |
| V152 | 1105 | 0.3 | 15.0 | $1.7 \cdot 10^{-2}$ | | v_{as} (C–O), v_{as} (C–N), nethonomating fields it as |
| • 152 | 1100 | 0.0 | 1010 | 11, 10 | | $v_{as} (C_{6eH3} - C_{m-6yT}), r (CH_2)$ |
| v ₁₅₁ | 1100 | 11.3 | 0.6 | $7.1 \cdot 10^{-4}$ | 1115 ІЧ | δ (СН ₂ –СН ₂ –СН ₃), ν (N–СН ₂), τ (СН ₃) <i>н</i> -пропіл |
| v_{150} | 1097 | 0.02 | 17.1 | $2.0 \cdot 10^{-2}$ | 1088 KP | δ (СН ₂ –СН ₂ –СН ₃), ω (СН ₂), τ (СН ₃) <i>н</i> -пропіл, |
| | | | | | | δ (CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) |
| v_{149} | 1093 | 3.4 | 0.8 | 9.0.10-4 | 1082 ІЧ | v (N–CH ₂) і v (CH ₂ –CH ₂) у протифазі, τ (CH ₃) |
| | 1057 | 16.0 | 0.00 | 1.0.10-4 | 1054 111 | |
| v_{148} | 1057 | 46.9 | 0.08 | 1.0.10 | 1054 14 | τ (CH ₂), τ (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, v_{as} (C–N) пір, v (C ^β –C ^β) фур у протифазі леформація цт |
| V147 | 1051 | 163.2 | 2.8 | 3.5.10-3 | 1052 ГЧ | δ (CH) I II v_{ac} (C–O) v (C ₄ -C ₄) |
| * 147 | 1001 | 100.2 | 2.0 | 5.5 10 | | ν (N–CH ₂), ν (C ^{β} –C ^{β}) nip A , τ (CH ₃) <i>m</i> -бут |
| v_{146} | 1044 | 63.7 | 23.2 | 2.9·10 ⁻² | 1047 KP | δ (CH) III, IV, v (C–O) напівкільця, v (C ^β –C ^β) |
| | | | | | 1054 ІЧ | пір С, v (С _{бенз} -С _{<i>m</i>-бут}), деформація бенз III , IV |

| V ₁₄₅ | 1034 | 0.01 | 4.7 | 6.0·10 ⁻³ | | τ (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
|------------------|------|-------|-------|----------------------------------|---------|--|
| V144 | 1034 | 0.08 | 0.8 | $1.1 \cdot 10^{-3}$ | | т (CH ₃) <i>m</i> -бут при III. IV |
| V143 | 1031 | 1.0 | 12.1 | $1.6 \cdot 10^{-2}$ | 1036 KP | т (CH ₃) <i>m</i> -бут при I . II |
| V142 | 1031 | 6.2 | 4.6 | $5.9 \cdot 10^{-3}$ | 1036 KP | |
| 142 | | | | ••• | 1022 ГЧ | τ (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| v_{141} | 1029 | 0.4 | 4.6 | $6.0 \cdot 10^{-3}$ | 1036 KP | τ (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| v_{140} | 1029 | 2.9 | 5.0 | $6.4 \cdot 10^{-3}$ | 1036 KP | τ (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| v_{139} | 1023 | 5.2 | 4.0 | $5.1 \cdot 10^{-3}$ | 1022 ІЧ | τ (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| v_{138} | 1022 | 0.000 | 8.4 | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | | τ (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| V ₁₃₇ | 1014 | 0.1 | 27.0 | $3.5 \cdot 10^{-2}$ | 1024 KP | v (CH ₂ –CH ₃), τ (CH ₃) |
| v ₁₃₆ | 1012 | 0.4 | 0.1 | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | | v_{as} (CH ₂ –CH ₂ –CH ₃) |
| v ₁₃₅ | 980 | 0.4 | 2.7 | $3.7 \cdot 10^{-3}$ | | ν (C _{6eH3} -C _{<i>m</i>-6yT}), ν _{as} (C-N) mip, τ (CH ₂), τ (CH ₃) |
| v_{134} | 949 | 0.4 | 82.9 | $1.2 \cdot 10^{-1}$ | 952 KP | «Дихання» цт, деформація бенз, as., r (CH ₃) |
| | | | | 4 | | <i>m</i> -бут, δ (СОС) у фазі, v (N–CH ₂), v (CH ₂ –CH ₂) |
| v ₁₃₃ | 947 | 0.05 | 0.6 | 9.0.10-4 | | <i>r</i> (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| v ₁₃₂ | 947 | 0.02 | 0.6 | $9.0 \cdot 10^{-4}$ | | <i>r</i> (CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV |
| v ₁₃₁ | 946 | 20.5 | 0.9 | 1.3.10-3 | 957 IЧ | <i>r</i> (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| V ₁₃₀ | 946 | 0.4 | 0.3 | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | | <i>r</i> (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| V ₁₂₉ | 945 | 22.6 | 0.4 | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | 957 IЧ | <i>r</i> (CH ₃) <i>m</i> -бут при I , II |
| V ₁₂₈ | 921 | 1.6 | 7.0 | 1.1.10-2 | 931 KP | v _{as} (С–(СН ₃)) при I , II |
| | 010 | 0.06 | 10.9 | $1 < 10^{-2}$ | 935 IY | |
| V ₁₂₇ | 919 | 0.00 | 10.8 | 1.0.10 | 931 KF | $V_{as} \left(C - (CH_3) \right)$ при I , II |
| V ₁₂₆ | 917 | 0.5 | 2.0 | $3.9^{\circ}10$ $2.0.10^{-2}$ | 031 KP | $V_{as}(C-(CH_3))$ |
| V125 | 917 | 2.9 | 19.5 | 5.0.10 | 935 IY | v_{as} (C–(CH ₃)) |
| V ₁₂₄ | 910 | 0.000 | 11.2 | $1.7 \cdot 10^{-2}$ | | v_{as} (C–(CH ₃)) |
| v ₁₂₃ | 910 | 1.1 | 3.0 | $4.7 \cdot 10^{-3}$ | | $v_{as} (C - (CH_3))$ |
| v ₁₂₂ | 906 | 1.1 | 13.7 | $2.1 \cdot 10^{-2}$ | | $v_{as} \left(C - (CH_3) \right)$ |
| v ₁₂₁ | 906 | 0.003 | 5.3 | 8.2·10 ⁻³ | | v_{as} (C–(CH ₃)) |
| v ₁₂₀ | 880 | 9.6 | 4.8 | $7.8 \cdot 10^{-3}$ | 897 IЧ | v (CH ₂ –CH ₂) <i>н</i> -пропіл, т (CH ₃) <i>н</i> -пропіл |
| v ₁₁₉ | 879 | 1.4 | 25.5 | $4.2 \cdot 10^{-2}$ | 872 KP | v (CH ₂ CH ₂) <i>н</i> -пропіл, т (CH ₃) <i>н</i> -пропіл |
| v ₁₁₈ | 872 | 0.2 | 0.7 | $1.1 \cdot 10^{-3}$ | | т (CH ₂), т (CH ₃) <i>н</i> -пропіл |
| v ₁₁₇ | 869 | 0.6 | 0.01 | $1.0 \cdot 10^{-5}$ | | τ (CH ₂), τ (CH ₃) <i>н</i> -пропіл |
| v ₁₁₆ | 860 | 74.0 | 0.7 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 875 ІЧ | δ (COC) у протифазі, деформація бенз, as. |
| v ₁₁₅ | 855 | 2.8 | 4.5 | $7.6 \cdot 10^{-3}$ | | ν (С _{бенз} С _{<i>m</i>-бут}) при III , IV у фазі, ν (СН ₂ СН ₂) |
| | | | | | | <i>н</i> -пропіл, «дихання» пір С |
| v_{114} | 853 | 0.8 | 24.5 | $4.2 \cdot 10^{-2}$ | 847 KP | v (С _{бенз} -С _{<i>m</i>-бут}) при I , II , у фазі, v (СН ₂ -СН ₂) |
| | | | | | | <i>н</i> -пропіл, «дихання» пір А |
| v ₁₁₃ | 836 | 0.6 | 3.2 | $6.7 \cdot 10^{-3}$ | | Деформація бенз, фур, пір, as., δ (СОС) B , D |
| v ₁₁₂ | 827 | 14.0 | 0.3 | 5.0.10-4 | | γ (CH) I , II y φα31 |
| v ₁₁₁ | 827 | 0.1 | 0.5 | $9.0.10^{-4}$ | 046 111 | γ (CH) I , II у протифазі |
| v_{110} | 826 | 28.5 | 0.5 | $9.0.10^{-7}$ | 846 14 | γ (CH) I-IV y ϕ a31 |
| V ₁₀₉ | 826 | 0.02 | 0.4 | 7.0·10 ⁻⁺ | 702 100 | γ (CH) III, IV у протифазі |
| V ₁₀₈ | 806 | 0.3 | 3.6 | $6./\cdot 10^{-3}$ | 193 KP | $V_{s}(U_{-}(UH_{3})) y \oplus a_{31}$ |
| V ₁₀₇ | /82 | 0.8 | 0.2 | 3.0.10 | 797 ІЧ | ν _s (C–(CH ₃)) y φa31 |
| v_{106} | 777 | 0.2 | 1.2 | $2.3 \cdot 10^{-3}$ | | «Дихання» пір А, С, у протифазі, |
| | | 0.02 | 1 7 1 | 2.0.10-2 | 760 100 | v_{s} (C-(CH ₃)), v (N-CH ₂) |
| V ₁₀₅ | 771 | 0.03 | 15.1 | 3.0.10 - | /68 KP | «Дихання» пір A , C у протифазі, v_s (C–(CH ₃)), v |
| | 750 | 0.02 | 27 | $7 < 10^{-3}$ | | $(N-CH_2)$ |
| v_{104} | /50 | 0.02 | 3.7 | /.6.10 | | <i>r</i> (CH ₂), <i>r</i> (CH ₃) <i>н</i> -пропіл, <i>r</i> (CH ₃) <i>m</i> -бут, |
| | 720 | 2.4 | 0.01 | 1 0 10 ⁻⁵ | 742 III | кручення бенз |
| v ₁₀₃ | 139 | 3.4 | 0.01 | 1.0.10 | 74214 | r (CH ₂), r (CH ₃) h -IIPOIIIJI, r (CH ₃) m -OYT, |
| v | 721 | 0.2 | 0.02 | 1 0.10 ⁻⁴ | | δ (СNC) ν (С-(СЦ)) веформонія боно ра |
| V ₁₀₂ | 731 | 0.3 | 0.03 | 1.0.10-4 | | $r(CH_1)$, $r(CH_2)$, $r(CH_3)$, $dcuopmann r(CH_3)$ as |
| v101 | 125 | 0.01 | 0.05 | 1.0.10 | | / (Сп2), / (Сп3) и-пропыт, / (Сп3) ///-Оут, кручения бенз |
| Vice | 712 | 0.001 | 03 | 8 0.10-4 | | χ (CH) 3 BHYOTOM STOMS C Genzie TROUBUR |
| v 100 | 112 | 0.001 | 0.5 | 0.0 10 | | γ (COC) |
| Vee | 709 | 4.6 | 0.07 | $2.0.10^{-4}$ | | у (СН) з вихолом атома С бена із плошини |
| * 99 | ,0, | 7.0 | 0.07 | 2.0 10 | | |

| v_{98} | 697 | 0.001 | 0.2 | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | | γ (CH) з виходом атома С бенз із площини |
|-----------------|------|-------|------------|--------------------------------|----------|--|
| V ₉₇ | 692 | 22.7 | 0.5 | $1.1 \cdot 10^{-3}$ | 697 ІЧ | δ (CNC), кручення фур, бенз, |
| | | | | | | δ (CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), δ (N _{nip} -CH ₂ -CH ₂) |
| V ₉₆ | 691 | 0.2 | 0.2 | $5.0 \cdot 10^{-4}$ | | γ (CH) з виходом атома С бенз із площини |
| V ₉₅ | 689 | 4.2 | 0.03 | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | 685 ІЧ | r (CH ₂) кручення пір, бенз |
| V94 | 684 | 1.4 | 0.02 | $2.0 \cdot 10^{-5}$ | | γ (CH) з виходом атома С бенз із плошини |
| V03 | 679 | 0.02 | 2.0 | $4.8 \cdot 10^{-3}$ | | $v_{\rm s}$ (C–(CH ₃)) леформація бенз. as. |
| V ₀₂ | 674 | 0.2 | 6.6 | $1.6 \cdot 10^{-2}$ | 656 KP | Непласке коливання пір. бенз. у. (С–(СН ₂). |
| . 92 | | | | | | δ (CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), δ (N _{nin} -CH ₂ -CH ₂), γ (CNC) |
| Voi | 670 | 3.1 | 1.4 | $3.5 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке коливання пір бенз v_{a} (С-(СН ₂)). |
| • 91 | 070 | 0.11 | | 0.0 10 | | δ (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), δ (N _{min} -CH ₂ -CH ₂), δ (CNC). |
| νω | 665 | 0.04 | 0.0001 | 0.0000 | | Непласке коливання пір. фур. бенз |
| V 80 | 660 | 0.1 | 6.8 | $1.7 \cdot 10^{-2}$ | 656 KP | Непласке коливання бенз пір δ (CH ₂ -CH ₂ - |
| . 05 | | | | | | CH_3 , γ (CNC) |
| V88 | 641 | 12.4 | 0.08 | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | 625 ІЧ | δ (N _{pyr} -CH ₂ -CH ₂). δ (CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) |
| V87 | 608 | 0.09 | 0.4 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | | γ (CH) з вихолом атома С бенз із плошини |
| V87 | 598 | 0.04 | 24.4 | $7.0 \cdot 10^{-2}$ | 598 KP | Леформація бенз аз |
| V 80 | 575 | 0.003 | 0.1 | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | | у (CH) з вихолом атома С бенз і атома О фур |
| * 85 | 575 | 0.005 | 0.1 | 1.0 10 | | із плошини |
| Ved | 568 | 3.1 | 0.003 | 0.0000 | 574 ІЧ | χ (CH) 2 puyo non atoma C feuz i atoma O dup iz |
| * 84 | 200 | 5.1 | 0.005 | 0.0000 | | у (СП) з виходом атома с оснотатома о фурто |
| | 566 | 0.001 | 2.2 | 1.0.10 ⁻² | | площини |
| V ₈₃ | 300 | 0.001 | 5.5 | 1.0.10 | | у (СП) з виходом атома С оенз гатома О фур |
| | 556 | 0.001 | 15.0 | 5 0.10 ⁻² | 561 V D | и (СП) а риманам адама С бана ја иданици |
| V ₈₂ | 550 | 0.001 | 13.9 | 0.0000 | 301 KI | у (СП) з виходом атома с оенз із площини |
| V ₈₁ | 531 | 0.2 | 0.003 | 0.0000 | | Деформація оенз, цт, аз. |
| V ₈₀ | 542 | 0.07 | 0.7 | 2.4.10 | 540 L/D | r (СH ₂), деформація оенз, as. |
| V ₇₉ | 539 | 0.002 | 5.6 | 1.8.10 - | 540 KP | Пласка деформація макроцикла, |
| | | | | | | $0 (CH_3 - C - CH_3), r (CH_2), 0 (N_{pyr} - CH_2 - CH_2),$ |
| | 507 | 0.1 | 4.7 | $1 < 10^{-2}$ | 501 KD | $0 (CH_2 - CH_2 - CH_3), r (CH_3) m$ -Oyt |
| V ₇₈ | 527 | 0.1 | 4./ | 1.6.10 | 521 KP | $r(CH_2), r(CH_3) m$ -Oyt |
| v_{77} | 506 | 0.5 | 0.1 | 5.0.10 | | Пласка деформація макроцикла, δ (CH ₃ -C-CH ₃), |
| | 400 | 0.1 | 0.01 | 1.0.10-5 | 500 IU | $0 (N_{pyr}-CH_2-CH_2), 0 (CH_2-CH_2-CH_3)$ |
| V ₇₆ | 499 | 9.1 | 0.01 | 1.0.10 | 50914 | $r(CH_2), r(CH_3)$ <i>m</i> -oyt, деформация оенз, |
| | 175 | 0.01 | 25.2 | 1.0.10 ⁻¹ | 404 KD | $(CH_3 - C - CH_3)$ |
| V ₇₅ | 475 | 0.01 | 23.5 | 1.0.10 | 474 KI | $\langle \mathcal{L}$ ихання» макроциклу, о (СП ₃ –С–СП ₃), δ (N СЧ СЧ) δ (СЧ СЧ СЧ) |
| | 461 | 0.000 | 1.0 | 4 2.10-3 | | 0 (N_{pyr} -CH ₂ -CH ₂), 0 (CH ₂ -CH ₂ -CH ₃) |
| V ₇₄ | 401 | 0.000 | 1.0 | 4.2.10 1.1.10 ⁻³ | 463 IU | Пепласка деформація пір, бенз |
| V ₇₃ | 451 | 0.35 | 0.3 | 1.1.10 | 403 19 | Непласка деформація пір |
| V ₇₂ | 451 | 0.000 | 0.2 | 7.0.10 | | Непласка деформація оенз |
| V ₇₁ | 431 | 0.7 | 0.2 | $1.1 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке скелетне коливання фур, пр |
| V ₇₀ | 426 | 0.03 | 1.5 | $0.2 \cdot 10^{-3}$ | 400 1/10 | Скелегне коливання СН ₃ <i>m</i> -оут |
| V ₆₉ | 420 | 0.02 | 2.1 | $9.9 \cdot 10^{-3}$ | 409 KP | непласке скелетне коливання фур, пір |
| V ₆₈ | 412 | 0.2 | 3.2 | 1.0.10- | 409 KP | непласке скелетне коливання пір |
| V ₆₇ | 404 | 0.6 | 0.5 | $2.4 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке скелетне коливання бенз, пір |
| V ₆₆ | 395 | 0.6 | 0.3 | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | | Скелетне коливання СН ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₆₅ | 384 | 0.3 | 1.1 | $6.1 \cdot 10^{-3}$ | 000 MD | Скелетне коливання СН ₃ <i>m</i> -бут |
| ν_{64} | 383 | 0.8 | 3.1 | $1.7 \cdot 10^{-2}$ | 393 KP | Скелетне коливання $CH_3 m$ -бут, пласке |
| | | | | 3 | | гойдання бенз |
| v_{63} | 381 | 0.1 | 1.2 | $6.6 \cdot 10^{-5}$ | | δ (CH ₃ –C–CH ₃) <i>m</i> -бут, скелетне коливання |
| | | | | • • • • • • • • | 050 KD | СН ₃ <i>m</i> -бут |
| v_{62} | 373 | 0.2 | 3.5 | $2.0 \cdot 10^{-2}$ | 373 KP | δ (CH ₃ –C–CH ₃) <i>m</i> -бут, скелетне коливання |
| | | | . . | 2 0 1 0- ³ | | CH ₃ <i>m</i> -byt |
| v_{61} | 372 | 0.1 | 0.5 | $2.9 \cdot 10^{-5}$ | | δ (CH ₃ –C–CH ₃) <i>m</i> -бут, скелетне коливання |
| | 2.62 | 0.07 | 0.1 | E O 10- ⁴ | | CH ₃ <i>m</i> -OyT |
| ν ₆₀ | 362 | 0.05 | 0.1 | 5.0.10 | | Непласке скелетне коливання бенз, фур, пір |
| V ₅₉ | 355 | 0.4 | 0.5 | $2.8 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке скелетне коливання бенз, пір |
| V ₅₈ | 343 | 0.4 | 0.8 | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке скелетне коливання бенз, |
| | | 0.07 | 0.07 | ¹ | | скелетне коливання СН ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₅₇ | 341 | 0.03 | 0.09 | $6.0 \cdot 10^{-4}$ | | Непласке скелетне коливання бенз, фур |

| v_{56} | 336 | 0.1 | 0.04 | $3.0 \cdot 10^{-4}$ | | δ (CH ₃ –C–CH ₃) <i>m</i> -бут при III , IV , скелетне |
|-----------------|------|-------|--------|----------------------|--------|--|
| | | | | | | коливання CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V55 | 333 | 1.2 | 0.5 | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | | Скелетне коливання СН ₃ <i>m</i> -бут |
| V54 | 330 | 0.6 | 0.3 | $2.3 \cdot 10^{-3}$ | | Скелетне коливання СН ₃ <i>m</i> -бут |
| V53 | 327 | 0.5 | 0.7 | $4.8 \cdot 10^{-3}$ | | Скелетне коливання СН ₃ <i>m</i> -бут |
| V52 | 323 | 0.04 | 0.2 | $1.1 \cdot 10^{-3}$ | | Скелетне коливання СН ₃ <i>m</i> -бут |
| V51 | 319 | 0.006 | 0.05 | $4.0.10^{-4}$ | | Скелетне коливання СН ₂ <i>m</i> -бут |
| V50 | 314 | 3.8 | 0.2 | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке скелетне коливання бенз. фур. пір |
| V ₄₀ | 309 | 0.2 | 0.4 | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | | Торсійне коливання СН2 СН2 <i>н</i> -пропіл |
| • 49 | 0.07 | 0.12 | 0 | 011 10 | | СН ₃ <i>m</i> -бут |
| v_{48} | 294 | 2.2 | 0.7 | $6.1 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке скелетне коливання бенз, фур, пір |
| v_{47} | 286 | 0.06 | 1.5 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ | 285 КР | Непласке скелетне коливання бенз, фур, пір |
| v_{46} | 285 | 0.01 | 0.2 | $1.5 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке скелетне коливання пір |
| v_{45} | 281 | 0.000 | 0.4 | $3.6 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке скелетне коливання пір |
| v_{44} | 281 | 0.4 | 0.9 | $7.9 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке скелетне коливання бенз, фур, пір, цт. |
| v_{43} | 272 | 0.003 | 3.4 | $3.2 \cdot 10^{-2}$ | 274 КР | Гойдання CH ₂ ,CH ₃ <i>н</i> -пропіл, CH ₃ <i>m</i> -бут |
| v_{42} | 270 | 0.95 | 0.3 | $3.2 \cdot 10^{-3}$ | | Гойдання CH ₂ ,CH ₃ <i>н</i> -пропіл, CH ₃ <i>m</i> -бут |
| v_{41} | 261 | 0.2 | 0.5 | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | | Неплаский вигин цт., гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут |
| v_{40} | 259 | 0.2 | 0.4 | $4.5 \cdot 10^{-3}$ | | Гойдання CH ₂ ,CH ₃ <i>н</i> -пропіл, CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₃₉ | 258 | 0.09 | 0.3 | $3.1 \cdot 10^{-3}$ | | Гойдання CH ₂ ,CH ₃ <i>н</i> -пропіл, CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₃₈ | 253 | 0.03 | 0.9 | 9.1·10 ⁻³ | | Гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₃₇ | 252 | 0.03 | 0.8 | $8.7 \cdot 10^{-3}$ | | Гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₃₆ | 248 | 1.3 | 0.2 | $2.1 \cdot 10^{-3}$ | | Гойдання CH ₂ , CH ₃ <i>н</i> -пропіл, CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₃₅ | 238 | 0.003 | 3.4 | $3.9 \cdot 10^{-2}$ | | Непласке скелетне коливання цт., |
| | | | | | | гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₃₄ | 232 | 0.02 | 9.6 | $1.2 \cdot 10^{-1}$ | | Гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₃₃ | 230 | 0.03 | 0.8 | $1.0 \cdot 10^{-1}$ | | Гойдання CH ₃ <i>н</i> -пропіл |
| V ₃₂ | 227 | 0.2 | 0.1 | $1.8 \cdot 10^{-3}$ | | Гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₃₁ | 221 | 0.7 | 0.06 | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | | Гойдання CH ₃ <i>н</i> -пропіл |
| V ₃₀ | 221 | 0.04 | 0.6 | $7.4 \cdot 10^{-3}$ | | Гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₂₉ | 220 | 0.000 | 0.004 | 0.0000 | | Гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут |
| V ₂₈ | 218 | 0.02 | 0.03 | $4.0 \cdot 10^{-4}$ | | Гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут, непласке скелетне |
| | | | | | | коливання пір А |
| V ₂₇ | 217 | 0.006 | 4.9 | $6.5 \cdot 10^{-2}$ | 220 КР | Гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут, непласке скелетне |
| | | | | | | коливання пір С |
| V ₂₆ | 210 | 0.2 | 0.3 | $4.5 \cdot 10^{-3}$ | | Гойдання CH ₃ <i>m</i> -бут, деформація макроциклу, s. |
| V ₂₅ | 196 | 0.01 | 5.3 | 8.4·10 ⁻² | 208 KP | Пласка деформація макроциклу, s. |
| v_{24} | 195 | 0.000 | 6.5 | $1.1 \cdot 10^{-1}$ | 208 KP | Пласке скелетне коливання макроциклу, |
| | | | | | | торсійне коливання <i>m</i> -бут і <i>н</i> -пропільних груп |
| V ₂₃ | 184 | 0.000 | 0.7 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ | | Непласке скелетне коливання бенз, фур |
| v ₂₂ | 166 | 0.17 | 3.5 | $7.4 \cdot 10^{-2}$ | 164 KP | Торсійне коливання <i>т</i> -бут груп |
| v ₂₁ | 166 | 0.03 | 0.4 | $7.7 \cdot 10^{-3}$ | | Непласке скелетне коливання бенз, пір |
| V ₂₀ | 146 | 0.007 | 0.02 | $5.0 \cdot 10^{-4}$ | | Непласке скелетне коливання бенз, фур, цт. |
| V ₁₉ | 123 | 0.8 | 0.04 | 1.6.10-3 | | Торсійне коливання <i>m</i> -бут груп при I-IV |
| v_{18} | 113 | 0.000 | 0.04 | $1.6 \cdot 10^{-3}$ | | Неплаский вигин макроциклу |
| v ₁₇ | 110 | 0.01 | 0.04 | $1.7 \cdot 10^{-3}$ | 116700 | Торсійне коливання <i>m</i> -бут груп при I-IV |
| v ₁₆ | 107 | 0.08 | 0.5 | $2.2 \cdot 10^{-2}$ | 116 KP | Торсійне коливання <i>m</i> -бут груп при I-IV |
| V ₁₅ | 91 | 0.5 | 0.01 | 8.0.10-4 | | Неплаский вигин макроциклу |
| v ₁₄ | 83 | 0.000 | 0.08 | $5.9 \cdot 10^{-3}$ | | Торсійне гойдання <i>н</i> -пропільних груп при I-IV |
| v ₁₃ | 82 | 0.001 | 0.005 | 4.0.10-4 | 00 105 | Торсійне гойдання <i>н</i> -пропільних груп при I-IV |
| v ₁₂ | 75 | 0.000 | 1.5 | 1.3.10 | 83 KP | Неплаский вигин макроциклу |
| v ₁₁ | 63 | 0.01 | 0.6 | 7.6.10-2 | | 1 орсійне гойдання СН ₃ <i>m</i> -бут при III, IV |
| v ₁₀ | 60 | 0.000 | 0.1 | 1.8.10-2 | FO 105 | Торсійне гойдання СН ₃ <i>m</i> -бут при III , IV |
| ν ₉ | 47 | 0.000 | 1.2 | $2.5 \cdot 10^{-1}$ | 58 KP | Непласке скелетне коливання макроциклу |
| ν ₈ | 32 | 0.4 | 0.003 | 1.5.10-3 | | Неплаский вигин макроциклу |
| ν ₇ | 32 | 0.000 | 1.3 | 5.8.10 | 58 KP | Торсійне коливання <i>н</i> -пропільних груп |
| ν ₆ | 31 | 0.05 | 0.03 | 1.3.10-2 | | Торсійне коливання <i>н</i> -пропільних груп |
| V ₅ | 26 | 0.002 | 0.7 | 4.5.10 | | Неплаский вигин макроциклу |
| V. | 25 | 0.01 | 0.0009 | 7.0.10-4 | | Непласке скелетне коливання макроциклу |

| v ₃ | 20 | 0.5 | 0.006 | $6.5 \cdot 10^{-3}$ | Торсійне коливання <i>m</i> -бут груп при I-IV |
|----------------|----|-------|--------|----------------------|---|
| v ₂ | 14 | 0.000 | 0.0003 | $7.0 \cdot 10^{-4}$ | Торсійне гойдання <i>m</i> -бут груп при I, II |
| ν_1 | 13 | 0.1 | 0.25 | 6.3·10 ⁻¹ | Торсійне гойдання <i>т</i> -бут груп при I, II |

Примітка: I_{IY} – інтенсивність IV поглинання, км/моль; S_i – активність нормального коливання, Å⁴/а.о.м.; I_{KP} – відносна інтенсивність лінії KP; *m*-бут – *трет*-бутил; бенз – бензеновий цикл; пір – пірольний цикл; фур – фурановий цикл; цт – октатетраєновий цикл; s – симетричне коливання; аs – асиметричне коливання; v – валентне, δ – пласке деформаційне, γ – непласке коливання.

Деформаційні коливання метиленових груп: *b* – ножичне коливання (зміна кута); ω – віяльне; τ – крутильне; *r* – маятникове.

Коливання ароматичних циклів

Коливання С-Н ароматичних циклів. Коливання СН ароматичних сполук можуть бути ідентифіковані в області 3080–3010 см⁻¹ (валентні коливання С-Н), 1290– 950 см⁻¹ (пласкі деформаційні коливання) і нижче 900 см⁻¹ (непласкі деформаційні коливання) [20].

Валентні коливання С–Н ароматичних циклів, v (СН). Валентні коливання зв'язків С–Н конденсованих бензенових кілець у молекулі діазадіокса[8]циркулену у відповідності з нашими DFT розрахунками повинні виникати в області 3072–3048 см⁻¹ ($v_{306}-v_{303}$). Розраховані НК v_{306} і v_{304} симетрії A' з частотами 3072 і 3048 см⁻¹ належать симетричним коливанням. НК v_{305} і v_{303} симетрії A'' з частотами 3071 і 3048 см⁻¹ належать асиметричним коливанням, які дають малу інтенсивність IЧ поглинання і комбінаційного розсіяння (табл. 2).

В експериментальних і теоретично розрахованих ІЧ- і КР-спектрах валентні коливання зв'язків С–Н конденсованих бензенових кілець спостерігаються у вигляді слабкого дублету (рис. 3, 4) смуг (розр. 3072 і 3048 см⁻¹, експ. ІЧ: 3070 і 3048 см⁻¹; КР: 3089 і 3049 см⁻¹), утворених симетричними коливаннями С–Н у бензенових кільцях ІІІ, ІV і І, ІІ відповідно.

Валентні коливання С–Н у зовнішньому циклі виявились дуже чутливими до деформації силового поля молекули, що призвело до відмінності силових сталих верхніх (6.60 мДин/Å) і нижніх (6.70 мДин/Å) С–Н зв'язків бензенових кілець і до вказаного розщеплення частот коливань.

У розрахованому IЧ спектрі бензену (точкова група симетрії D_{6h}) асиметричні коливання С–Н передбачені нами за однакової частоти (3041 см⁻¹) з однаковою інтенсивністю поглинання (51.9 км/моль); у спектрі КР бензену – за частоти 3051 см⁻¹ (симетричні коливання) і 3026 см⁻¹ (асиметричні коливання). Таким чином, при утворенні молекули досліджуваного азациркулену спостерігається невеликий зсув у сторону більших частот, що є наслідком посилення С–Н зв'язків при конденсації бензенових кілець.

Пласкі деформаційні коливання СН ароматичних циклів, δ (СН). Такі коливання в молекулі діазадіокса[8]циркулену у відповідності з нашими розрахунками повинні виникати в області 1254–1044 см⁻¹ (табл. 2). В експериментальному ІЧ спектрі діазадіокса[8]циркулену (рис. 3) вклад коливань δ (СН _{бенз}) мають смуги 1257 см⁻¹ (розр. 1254 см⁻¹), 1238 см⁻¹ (розр. 1235 см⁻¹), 1222 см⁻¹ (розр. 1219 см⁻¹), 1196 см⁻¹ (розр. 1194 см⁻¹), дуже слабка смуга 1137 см⁻¹ (розр. 1136 см⁻¹) і дуже сильна смуга 1054 см⁻¹ (розр. 1051 см⁻¹). У спектрі КР (рис. 4) вклад коливань δ (СН _{бенз}) мають експериментальні лінії 1255 см⁻¹ (розр. 1254 см⁻¹), 1223 см⁻¹ (розр. 1214 см⁻¹), 1188 см⁻¹ (розр. 1194 і 1180 см⁻¹), 1138 см⁻¹ (розр. 1150 см⁻¹) і 1047 см⁻¹ (розр. 1044 см⁻¹). Суміжні лінії 1180 і 1194 см⁻¹ у спектрі КР накладаються і утворюють в експериментальному спектрі сильну лінію 1188 см⁻¹ (рис. 4). Як правило, коливання δ (СН) змішані з валентними коливаннями С–О, С–N, С–С і пласкими коливаннями кілець. НК v₁₅₈ і v₁₅₇ з розрахованими частотами 1194 см⁻¹ і 1192 см⁻¹ належать тільки планарним деформаціям СН _{бенз} (не мають вкладів інших коливань) і демонструють сильний зсув у сторону більших частот (\approx на 25 см⁻¹) у порівнянні з відповідною лінією 1171 см⁻¹ у КР спектрі бензену (експ. 1178 см⁻¹ [21]). В ІЧ спектрі бензену пласкі деформаційні коливання СН ароматичних циклів розраховані нами при 1036 см⁻¹ (рис. 3).

Непласкі деформаційні коливання СН ароматичних циклів, γ (СН). У спектрі КР молекули діазадіокса[8]циркулену непласкі СН деформації розраховані при 827 і 826 см⁻¹, але вони малоактивні і в спектрі КР не спостерігаються. В ІЧ спектрі γ (СН) розраховані при 826 см⁻¹, що відповідає, на нашу думку, експериментальній лінії з максимумом при 846 см⁻¹ (рис. 3, спектр 5).



Рис. 3. Розраховані (1, 2, 3, 4) та експериментальний (5) ІЧ спектри сполук: бензену (1), фурану (2), піролу (3), *N*,*N*'-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену (4, 5)

Непласкі СН деформації з виходом із площини атомів Карбону бензенових кілець у досліджуваному азациркулені розраховані в області 712–556 см⁻¹, але вони також малоактивні в ІЧ- і КР-спектрах, за винятком НК v_{82} , яке в розрахованому спектрі КР діазадіокса[8]циркулену дає слабку лінію 556 см⁻¹ (експ. 561 см⁻¹).

Коливання γ (CH) симетрії E_{1g} в IЧ спектрі молекули бензену, згідно наших розрахунків, повинні спостерігатися при 672 см⁻¹, у спектрі КР – при 837 см⁻¹ (рис. 3, 4, спектр 1).

Валентні коливання C=C зв'язків ароматичних циклів, v (C=C). Даний тип коливань спостерігається в експериментальних спектрах в області 1625–1430 см⁻¹ [20]. В ІЧ спектрі бензену коливання v_{as} (C=C) симетрії E_{1u} повинні відбуватися, згідно наших розрахунків, при 1484 см⁻¹, в спектрі КР коливання v_s (C=C) симетрії E_{2g} розраховані нами при 1603 см⁻¹ (рис. 3, 4, крива 1).



Рис. 4. Розраховані (1, 2, 3, 4) та експериментальний (5) спектри КР сполук: бензену (1), фурану (2), піролу (3), *N*,*N*'-дипропіл-тетра-*тетра-трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену (4, 5)

У коливальному спектрі молекули діазадіокса[8]циркулену коливання v (C=C) розраховані нами в області частот 1625–1343 см⁻¹ (табл. 2). В експериментальному IЧ спектрі (рис. 3, спектр 5) вони утворюють три слабкі смуги з максимумами при 1632, 1588 і 1576 см⁻¹ (розр. v_s (C=C) 1613, 1576 см⁻¹ і v_{as} (C=C) 1564 см⁻¹, рис. 3, спектр 4), а також дають внесок асиметричних коливань зв'язків C=C у лінії 1418 см⁻¹ (розр. 1422 і 1407 см⁻¹), 1391 см⁻¹ (розр. 1399 см⁻¹), 1338 см⁻¹ (розр. 1343 см⁻¹, коливання Кекуле). Коливання Кекуле – це скелетні коливання бензенових кілець з чергуванням розтягування і стиснення C=C зв'язків з великою амплітудою (рис. 5, мода v_{184}). В IЧ- і КР-спектрі бензену коливання Кекуле заборонені за симетрією. Асиметричні коливання C=C зв'язків бензенових кілець, розраховані в області 1461–1425 см⁻¹ (табл. 2), дають слабке поглинання в IЧ спектрі діазадіокса[8]циркулену (0.1–0.001 км/моль) і тому не дають відповідних смуг в IЧ спектрі.



Рис. 5. Деякі форми нормальних коливань молекули *N*, *N*'-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену

В експериментальному спектрі КР (рис. 4, спектр 5) коливання v_s (C=C) утворюють дві сильні лінії 1645 см⁻¹ (розр. 1625 і 1622 см⁻¹) і 1591 см⁻¹ (розр. 1580 см⁻¹), а також має місце внесок асиметричних коливань зв'язків C=C у слабку лінію 1427 см⁻¹ (розр. 1425 см⁻¹). Форма нормального коливання v_{252} з розрахованою частотою 1625 см⁻¹ показана на рис. 5. НК v_{202} з частотою 1407 см⁻¹, яке має внесок v_{as} (C=C), у теоретично розрахованому і експериментальному спектрах не дає самостійної лінії, оскільки вона перекривається більш сильною лінією (табл. 2, рис. 4, спектр 4, 5).

Коливанням v_{as} (C=C) Кекуле молекули діазадіокса[8]циркулену, відповідає НК з частотою 1343 см⁻¹, але відповідна йому лінія в спектрі КР слабка і перекривається уширеною лінією коливань v_{185} і v_{186} з розрахованими частотами 1347 і 1358 см⁻¹ (рис. 4).

Коливання зв'язків C=C проходять одночасно в кільцях I-IV, однак амплітуда розтягування зв'язків у кільцях I, II і III, IV у модах v_{252} з частотою 1625 см⁻¹ і v_{251} з частотою 1622 см⁻¹ неоднакова. У моді v_{252} амплітуда розтягування зв'язків C=C більша в кільцях III, IV, а в моді v_{251} – у кільцях I, II, що також є наслідком деформації силового поля молекули.

Деформаційні коливання ароматичних циклів. Пласкі скелетні деформаційні коливання бензенових фрагментів спостерігаються у вигляді «дихання», коливань кілець і їх деформацій (табл. 2). Багато з них змішуються з іншими типами коливань. Необхідно зазначити, що «дихання» – це симетричний рух всіх ядер в кільці; коливання кільця включає одночасний рух, але не обов'язково симетричне для всіх ядер в кільці.

«Дихання» всіх бензенових кілець у фазі розраховано при 1214 см⁻¹, у протифазі – при 1150 см⁻¹. В експериментальному спектрі КР ці НК дають лінію 1223 см⁻¹ з інтенсивністю, близькою до середньої, і слабку лінію 1138 см⁻¹. У розрахованому спектрі КР молекули бензену «дихання» кільця дає сильну лінію 988 см⁻¹ (симетрія A_{1g}), в ІЧ спектрі воно неактивне. Як бачимо з отриманих даних, «дихаюче» НК у великій мірі зазнає частотного зсуву і зміну активності в спектрі КР при утворенні молекули діазадіокса[8]циркулену, що пов'язано зі специфікою π -спряження в макроциклі. «Дихання» всього макроциклу в фазі (рис. 5, мода v₇₅) спостерігається при 475 см⁻¹ (експ. 494 см⁻¹). В ІЧ спектрі діазадіокса[8]циркулену «дихаючі» моди слабкоактивні.

Пласкі коливання бензенових кілець у коливальному спектрі молекули діазадіокса[8]циркулену розраховані при 1381 см⁻¹ і нижче. Як правило, вони змішуються з коливаннями v (С–О). В експериментальному ІЧ спектрі вони дають внесок у сильну смугу 1361 см⁻¹ (розр. 1360 см⁻¹) і слабку смугу 1328 см⁻¹ (розр. 1328 і 1324 см⁻¹), у спектрі КР – у сильну лінію 1394 см⁻¹ (розр. 1381 і 1376 см⁻¹) і лінії середньої інтенсивності 1367, 1348 см⁻¹ (розр. 1358, 1347 см⁻¹) і 1323 см⁻¹ (розр. 1312 і 1309 см⁻¹) (табл. 2, рис. 3, 4).

Непласкі деформаційні коливання спостерігаються у вигляді деформацій окремих фрагментів і у вигляді гойдання скелета всієї молекули. Непласкі скелетні коливання бензенових і пірольних кілець розраховані при 461 см⁻¹ і нижче, згинання скелету макроциклу – при 113, 91 см⁻¹ і нижче. Форма нормального коливання v₁₅ з розрахованою частотою 91 см⁻¹ показана на рис. 5. Всі ці НК малоактивні в ІЧ- і КР-спектрах.

Коливання п'ятичленних ароматичних гетероциклів

Наявність пірольних фрагментів відрізняє сполуку діазадіокса[8]циркулену від вивчених раніше тетраокса[8]циркуленів [6-10], тому коливання пірольних фрагментів заслуговують спеціального аналізу.

Коливання пірольних кілець. Гетероароматичні сполуки типу пірол і фуран зазвичай мають три лінії в ІЧ- і КР-спектрах, які належать валентним коливанням зв'язків СС: 1580, 1490 і 1400 см⁻¹ [22].

НК зв'язку $C^{\beta}-C^{\beta'}$, розраховане в молекулі піролу при 1394 см⁻¹ (експ. 1382 см⁻¹ [22]), в ІЧ- і КР- спектрі молекули діазадіокса[8]циркулену дає два нормальних коливання: v₁₉₄ і v₁₉₀ з частотами 1381 і 1378 см⁻¹ відповідно, які мають складну природу (табл. 2). Відповідні лінії середньої інтенсивності в КР спектрі накладаються з лінією 1376 см⁻¹, яка належить віяльним коливанням метиленових груп, коливанню зв'язку $C^{\beta}-C^{\beta'}$ у фуранових фрагментах, коливанням бензенових кілець і алкільних замісників, і в експериментальному спектрі дають сильну лінію 1394 см⁻¹. В ІЧ спектрі НК v₁₉₄ і v₁₉₀ слабко активні (I = 4.8 і 10.1 км/моль, відповідно) і самостійних ліній не утворюють.

Коливання зв'язку $C^{\beta}-C^{\beta}$ пірольних кілець в спектрі КР дають внесок також у першу лінію v (C=C) бензенових фрагментів (розр. 1625 і 1622 см⁻¹, експ. 1645 см⁻¹, табл. 2), а також у сильну експериментальну лінію 1255 см⁻¹ (розр. 1254 і 1250 см⁻¹) і лінію 1233 см⁻¹, яка в спектрі КР перекривається більш сильною лінією 1223 см⁻¹ (розр. 1214 см⁻¹), яка належить «диханню» бензенових фрагментів. В експериментальному ІЧ спектрі коливання v ($C^{\beta}-C^{\beta'}$) дають внесок у слабкі смуги з максимумами 1632 і 1257 см⁻¹, смугу середньої інтенсивності 1238 см⁻¹ і дуже сильну смугу 1054 см⁻¹. Коливання v ($C^{\beta}-C^{\beta'}$) в області 1600, 1200 і 1000 см⁻¹, на нашу думку, не належать коливанням піролу, а обумовлені особливостями коливання макроциклу.

Асиметричні коливання зв'язків С^{α}=С^{β} малоактивні в КР спектрі вільної молекули піролу (розр. 1549 см⁻¹), однак в ІЧ спектрі дають слабку смугу, яка добре спостерігається (рис. 3, спектр 3). В ІЧ і КР спектрах молекули діазадіокса[8]циркулену v_{as} (С^{α}=С^{β}) також малоактивні, за винятком смуги в ІЧ спектрі з максимумом 1360 см⁻¹ (експ. 1361 см⁻¹) і лінії 1358 см⁻¹ в КР спектрі (експ. 1367 см⁻¹), які мають внесок v_{as} (С^{α}=С^{β}). Симетричні коливання зв'язків С^{α}=С^{β} більш активні в ІЧ і КР спектрі. В експериментальному ІЧ спектрі вони дають внесок у смуги 1480 см⁻¹ (розр. 1482 см⁻¹), 1459 см⁻¹ (розр. 1474 см⁻¹), 1418 см⁻¹ (розр. 1407 см⁻¹), 1328 см⁻¹ (розр. 1324 см⁻¹); в КР-спектрі – у лінії 1591 см⁻¹ (розр. 1580 см⁻¹), 1488 см⁻¹ (розр. 1482 см⁻¹), 1472 см⁻¹ (плече праворуч на лінії 1488 см⁻¹; розр. 1472 см⁻¹), 1427 см⁻¹ (розр. 1407 см⁻¹), 1188 см⁻¹ (розр. 1180 см⁻¹). У макроциклі молекули діазадіокса[8]циркулену зв'язки С^{α}=С^{β} пірольних (а також фуранових) фрагментів є одночасно С=С зв'язками бензенових кілець, тому часто неможливо розглядати окремо ці коливання.

Симетрична і асиметрична зміна довжин зв'язків С–N у пірольних фрагментах проходить при коливанні С=С зв'язків бензенових кілець, а також при маятникових і крутильних коливаннях метиленових груп *н*-пропільного замісника (табл. 2).

«Дихання» кільця в спектрі КР піролу дає дуже сильну лінію 1145 см⁻¹ (експ. 1142 см⁻¹ [22]) і слабку смугу в ІЧ спектрі за тієї ж частоти. «Дихання» пірольного фрагменту в молекулі діазадіокса[8]циркулену присутнє в модах v_{181} з частотою 1312 см⁻¹ («дихання» в кільцях А і С у фазі) (експ. 1323 см⁻¹, КР) і v_{183} з частотою 1328 см⁻¹ («дихання» у кільцях А і С у протифазі). Останнє коливання слабкоактивне в спектрі КР, але добре спостерігається в ІЧ спектрі (експ. також 1328 см⁻¹). Крім того, «дихання» пірольних фрагментів у спектрі КР (рис. 4, спектр 4) дає слабкі лінії 853 і 771 см⁻¹ (експ. 847 і 768 см⁻¹, спектр 5).

Коливання фуранових кілець. НК зв'язку $C^{\beta}-C^{\beta}$ у вільному фурані, активне в ІЧі КР-спектрі, розраховане нами за частоти 1387 см⁻¹ (експ. 1380 см⁻¹ [23]); внесок v ($C^{\beta}-C^{\beta}$) має також НК v_s (CO) з частотою 1065 см⁻¹. Ці коливання в ІЧ- і КР-спектрі діазадіокса[8]циркулену розщеплюються і змішуються в області 1381–1358 см⁻¹ з коливаннями бензенових кілець, v (CO) та іншими типами коливань. НК v₁₄₈ з розрахованою частотою 1057 см⁻¹ близьке до розрахованої частоти v ($C^{\beta}-C^{\beta}$) у вільному фурані. Коливання v ($C^{\beta}-C^{\beta'}$) фуранових кілець в області 1625–1580 см⁻¹, на нашу думку, не належать коливанням фурану, а обумовлені, також як і в пірольних фрагментах, особливостями коливання макроциклу.

Асиметричне коливання зв'язків $C^{\alpha}=C^{\beta}$ розраховане у вільній молекулі фурану при 1565 см⁻¹, однак воно малоактивне і в ІЧ- та КР-спектрі молекули фурану не спостерігається. У спектрі КР діазадіокса[8]циркулену аналогічні коливання із-за слабкої інтенсивності не дають видимих ліній; в ІЧ спектрі дають внесок в експериментальні смуги 1391 і 1338 см⁻¹.

Симетричні коливання зв'язків $C^{\alpha}=C^{\beta}$ у вільній молекулі фурану дають у КРспектрі сильну лінію при 1483 см⁻¹ (експ. 1485 см⁻¹ [23]) і смугу середньої інтенсивності в ІЧ спектрі при тій же частоті. В КР-спектрі коливання v_s ($C^{\alpha}=C^{\beta}$) дають внесок у слабку лінію 1427 см⁻¹; в ІЧ- спектрі – у сильні смуги 1418 і 1361 см⁻¹ і у слабку смугу 1328 см⁻¹.

Симетричні коливання зв'язків С–О симетрії A_1 і асиметричні коливання симетрії B_2 , активні в ІЧ- і КР-спектрі вільної молекули фурану, розраховані нами при 1065 і 992 см⁻¹ (v_s (CO)), 1184 і 1040 см⁻¹ (v_{as}(CO)). У коливальному спектрі діазадіокса[8]циркулену ці коливання розщеплюються і змішуються з δ (CH), пласкими деформаціями циклів та іншими типами коливань в області 1381–1044 см⁻¹. В експериментальному ІЧ спектрі діазадіокса[8]циркулену внесок коливань v(CO) мають сильні смуги 1361, 1054 см⁻¹ і слабкі смуги 1328 і 1222 см⁻¹; у спектрі КР – лінії середньої інтенсивності 1394, 1367, 1348, 1323, 1188 см⁻¹ і слабкі лінії 1138, 1088, 1047 см⁻¹. Нерівноцінність довжин зв'язків С^α–О у молекулі діазадіокса[8]циркулену (табл. 1) приводить до того, що деякі валентні коливання зв'язків С^α–О виникають тільки в напівкільцях фуранових фрагментів. До них відносяться НК v₁₆₈ (розр. 1219 см⁻¹, експ. ІЧ 1222 см⁻¹), v₁₆₆ (розр. 1209 см⁻¹), v₁₄₆ (розр. 1044 см⁻¹, експ. ІЧ 1054 см⁻¹, КР 1047 см⁻¹, табл. 2).

Пласкі коливання валентних кутів СОС, розраховані в ІЧ спектрі фурану при 860 см⁻¹, в ІЧ-спектрі досліджуваної молекули не зазнають частотного зсуву (розр. 860 см⁻¹, експ. 875 см⁻¹). У спектрі КР коливання б (СОС) не дають видимих ліній.

У спектрі КР вільної молекули фурану «дихання» кільця дає сильну лінію при 1139 см⁻¹. У розрахованих НК молекули діазадіокса[8]циркулену чітко оформленого «дихання» кілець В і D нами не виявлено, а спостерігаються тільки в'ялі деформації кілець. Така зміна форми коливання пов'язана з порушенням симетрії фуранових кілець при утворенні макроциклу діазадіокса[8]циркулену (табл. 1).

Коливання алкільних замісників

Для термінальних алкільних груп спостерігається чотири типи коливань: валентні і деформаційні коливання С–Н і С–С зв'язків [20]. Вони детально розшифровані в табл. 2. Ця розшифровка важлива тільки тому, що алкільні коливання загромаджують характерні лінії ІЧ і лінії КР макроциклу в спектрах.

Валентні коливання С–Н метильних і метиленових груп алкільних замісників. Трет-бутильні СН₃-групи в спектрі КР молекули діазадіокса[8]циркулену, відповідно розрахунку (табл. 2), повинні давати три лінії 2998, 2969 і 2960 см⁻¹ асиметричних валентних коливань зв'язків С–Н, але останні дві лінії накладаються (рис. 4, спектр 4). В експериментальному КР спектрі останнім двом лініям відповідає лінія 2955 см⁻¹ і уширене плече зліва (2997 см⁻¹), яке відповідає розрахованій лінії 2998 см⁻¹. В ІЧ спектрі цей тип коливань утворює дві смуги з розрахованими частотами 2998 см⁻¹ (експ. 2888 см⁻¹) і 2959 см⁻¹ (експ. 2952 см⁻¹). Остання смуга дуже сильна в ІЧ спектрі.

н-Пропільна група дає вісім НК асиметричних коливань зв'язків С–Н метильних груп з асиметричними (або симетричними) коливаннями метиленових груп в області 2965–2922 см⁻¹. Однак тільки дві з них (v₂₇₂ і v₂₇₁, табл. 2) з розрахованими частотами

2923 і 2922 см⁻¹ і однаковою інтенсивністю дають в експериментальному спектрі КР чітко виражену лінію 2929 см⁻¹. Лінія v_{270} з розрахованою частотою 2906 см⁻¹ і більш слабка лінія v_{267} з розрахованою частотою 2905 см⁻¹ (табл. 2), які належать симетричним коливанням зв'язків С-Н в СН₃- і СН₂-групах *н*-пропільних фрагментів у кільцях А і С відповідно, в експериментальному КР-спектрі перекриваються більш сильною лінією 2904 см⁻¹ симетричних коливань *трет*-бутильних СН₃-груп. НК v_{258} і v_{257} (табл. 2), які належать симетричним коливанням зв'язків С–Н метильних груп *н*-пропільних фрагментів, в експериментальному КР спектрі (рис. 3, спектр 5) утворюють лінію 2878 см⁻¹. В експериментальному ІЧ спектрі коливання С–Н зв'язків *н*-пропільної групи дають внесок у смуги 2952, 2906, 2869 см⁻¹.

Деформаційні коливання СН метильних і метиленових груп алкільних замісників. Асиметричним деформаційним коливанням *трет*-бутильних і *н*-пропільних СН₃-груп, δ_{as} (СН₃), в молекулі діазадіокса[8]циркулену належать нормальні коливання в області 1507–1463 см⁻¹. Коливання δ_{as} (СН₃) *н*-пропільного замісника змішуються з ножичними коливаннями метиленових груп, *b*(СН₂). У розрахованому ІЧ спектрі δ_{as} (СН₃) *трет*-бутильних і *н*-пропільних груп і ножичні коливання метиленових груп утворюють дублетну смугу з максимумами 1486 і 1474 см⁻¹. В експериментальному ІЧ спектрі їй відповідають смуги з максимумами 1490, 1480 і 1459 см⁻¹ середньої інтенсивності. Останні дві смуги мають також внесок валентних коливань v(СС) пірольного фрагменту (табл. 2). В експериментальному КР-спектрі ці коливання утворюють лінії 1492 і 1472 см⁻¹, які накладаються (розр. 1482 см⁻¹).

Симетричні деформаційні коливання метильних груп, δ_s (CH₃), розраховані в області частот 1425–1347 см⁻¹. НК v₂₀₅ і v₂₀₁ (табл. 2), які належать відповідно симетричним коливанням *трет*-бутильних і *н*-пропільних метильних груп, що не змішуються з іншими типами коливань, утворюють в експериментальному IЧ спектрі сильну смугу з максимумом при 1418 см⁻¹. Плече зліва на цій смузі (експ. 1428 см⁻¹), а також плече зліва на смузі 1361 см⁻¹ (експ. 1368 см⁻¹) і слабка смуга 1391 см⁻¹, крім симетричних деформаційних коливань метильних груп, мають внески віяльних коливань метиленових груп, валентних коливань зв'язків гетероциклів і бензенових кілець. У КР-спектрі δ_s (CH₃) *трет*-бутильних груп і віяльні (чи крутильні) коливання метиленових груп *н*-пропільного замісника дають внесок в експериментальні лінії 1427, 1394 і 1348 см⁻¹. Крутильні коливання метиленових груп, τ (CH₃), – в області 1265–869 см⁻¹, маятникові коливання метиленових груп, *r* (CH₂), – при 750 см⁻¹ і нижче. В експериментальному КР спектрі маятниковим коливанням метиленових і метиленових груп, *r* (CH₂), слабка см⁻¹.

Скелетні коливання алкільних замісників. Коливання v (С–(СН₃)₃) третбутильних груп розраховані нами в областях 1233–1214, 921–906, 806–771 см⁻¹ і дають внесок в експериментальному ІЧ спектрі в смуги 1238, 1222 см⁻¹, в спектрі КР – в лінії 1223 і 768 см⁻¹. Смуги 935 і 797 см⁻¹ в ІЧ спектрі (рис. 3, спектр 5) і лінії 931 і 793 см⁻¹ у спектрі КР (рис. 4, спектр 5) належать виключно коливанням v (С–(СН₃)₃) і не мають внесків інших коливань. Коливання С_{бенз}–С_{тбут} розраховані в області 1265–853 см⁻¹ і дають внесок в ІЧ спектрі в експериментальні смуги 1273, 1257, 1054 см⁻¹, у спектрі КР – в лінії 1255, 1047 і 847 см⁻¹.

Коливання v (CH₂–CH₃) *н*-пропільних груп мають частоту 1024 см⁻¹ і спостерігаються тільки в спектрі КР (розр. 1014 см⁻¹). Коливанню v (CH₂–CH₂) в IU спектрі відповідає слабка смуга 897 см⁻¹, у спектрі КР – слабкі лінії 872 і 847 см⁻¹.

Коливання зв'язку N-CH₂ розраховані нами в області 1378-771 см⁻¹. В експериментальному IU спектрі коливання v (N-CH₂) дають внесок у дуже сильну експериментальну смугу 1054 см⁻¹, плече 1368 см⁻¹ на сильній смузі 1361 см⁻¹, смугу

1338 см⁻¹ середньої інтенсивності і слабку смугу 1257 см⁻¹. У спектрі КР цей тип коливань дає внесок в експериментальні лінії 1394, 1367, 1323 і 1188 см⁻¹ із середньою інтенсивністю і слабкі лінії 1255, 952 і 768 см⁻¹. Експериментальна лінія 1255 см⁻¹ (в ІЧ спектрі 1257 см⁻¹) відповідає розрахованому нами НК з частотою 1254 см⁻¹ у коливальних спектрах молекул *N*-пропіл-тетра-*трет*-бутилазатриокса[8]циркулену, *N*-пропіл-ди-*трет*-бутилазатриокса[8]циркулену і *N*,*N'*-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену, а також молекули ди-*трет*-бутил-диметоксикарбазолу. Ця лінія коливання зв'язку N–C поблизу 1285 см⁻¹ характерна для 1-алкілзаміщених піролів [19].

Деформації кутів N–CH₂–CH₂, CH₂–CH₂–CH₃ і CH₃–C–CH₃ у коливальному спектрі молекули діазадіокса[8]циркулену розраховані в області 692–336 см⁻¹ (табл. 2).

Торсійні коливання *трет*-бутильних і *н*-пропільних груп дуже інтенсивні в спектрі КР (експ. 208, 164, 116, 58 см⁻¹). Торсійне коливання *н*-пропільних груп у розрахованому спектрі КР дає найбільш низькочастотну лінію 32 см⁻¹ (рис. 4, спектр 4).

Висновки

На основі аналізу розрахованих частот, інтенсивностей і форм НК молекули *N*, *N*'-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену і їх порівняння з експериментальними ІЧ- і КР-спектрами, а також аналізу геометричної будови досліджуваного азаокса[8]циркулену нами зроблені наступні висновки:

1. Циклічне спряження в молекулі *N,N'*-дипропіл-тетра-*тетра-трет*бутилдіазадіокса[8]циркулену обумовлює його ароматичні властивості, при цьому довжини зв'язків у макроциклі, в основному, помітно збільшуються в порівнянні з вільними молекулами бензену, фурану, піролу. Отже, частоти і форми нормальних коливань у макроциклі повинні помітно відрізнятися від аналогічних нормальних коливань у вільних молекулах, що і спостерігається на досліді і за результатами наших розрахунків.

2. В оптимізованій структурі молекули *N*, *N'*-дипропіл-тетра-*тетра*

3. Вперше проведено віднесення всіх смуг в експериментальних ІЧ- і КРспектрах сполуки *N*, *N*'-дипропіл-тетра-*трет*-бутилдіазадіокса[8]циркулену і встановлено, що частоти та інтенсивності більшості смуг є суто індивідуальними для макроциклу і не співпадають із відповідними смугами для вільних молекул бензену, фурану і піролу.

Список використаної літератури

- Nielsen C. B. Azatrioxa[8]circulenes: planar antiaromatic cyclooctatetraenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, P. Hammershøj, T. K. Reenberg, M. Schau-Magnussen, D. Trpcevski, T. Hensel, R. Salcedo, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow // Chem. Eur. J. – 2012. – Submitted for publication.
- Erdtman H. Tetranaphthocyclo-octatetraene tetra-oxide, a cyclisation product from α-naphthoquinone / H. Erdtman, H. E. Högberg // Chem. Commun. – 1968. – N 14. – P. 773–774.
- Nielsen C. B. Organic light-emitting diodes from symmetrical and unsymmetrical π-extended tetraoxa[8]circulenes / C. B. Nielsen, T. Brock-Nannestad, T. K. Reenberg, P. Hammershøj, J. B. Christensen, J. W. Stouwdam, M. Pittelkow // Chem. Eur. J. – 2010. – Vol. 16, N 44. – P. 13030–13034.
- Eskildsen J. Substituted tetraoxa[8]circulenes new members of the liquid crystal family / J. Eskildsen, T. Reenberg, J. B. Christensen // Eur. J. Org. Chem. – 2000. – Vol. 2000, N 8. – P. 1637–1640.

- Brock-Nannestad T. Tetra-tert-butyltetraoxa[8]circulene and its unusual aggregation behaviour / T. Brock-Nannestad, C. B. Nielsen, M. Schau-Magnussen, P. Hammershøj, T. K. Reenberg, A. B. Petersen, D. Trpcevski, M. Pittelkow // Eur. J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 2011, N 31. – P. 6320–6325.
- Minaev B. F. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // Comp. Theor. Chem. – 2011. – Vol. 972, N 1-3. – P. 68–74.
- Minaeva V. A. Experimental and theoretical study of IR and Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, H. Agren, M. Pittelkow // Vib. Spectrosc. - 2012. -Vol. 61. - P. 156-166.
- Baryshnikov G. V. DFT and QTAIM study of the tetra-tert-butyltetraoxa[8]circulene regioisomers structure / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Baryshnikova // J. Mol. Struct. – 2012. – Vol. 1026. – P. 127–132.
- Мінаєва В. О. Дослідження IЧ спектрів незаміщеного та заміщеного тетраокса[8]циркулена парадинафтіленодифеніленотетрафурану методом функціоналу густини / В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, Г. В. Баришніков, О. М. Ромейко, М. Піттельков // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2012. – № 14 (227). – С. 39–59.
- Минаева В. А. Спектры КР тетраокса[8]циркулена пара-динафтиленодифениленотетрафурана и его тетраалкилпроизводных (DFT-расчет и эксперимент) / В. А. Минаева, Б. Ф. Минаев, Г. В. Барышников, О. Н. Ромейко, М. Питтельков // Ж. Прикл. Спектроск. – 2012. – Т. 79, № 5. – С. 709–720.
- Dadvand A. Heterocirculenes as a new class of organic semiconductors / A. Dadvand, F. Cicoira, K. Yu. Chernichenko, E. S. Balenkova, R. M. Osuna, F. Rosei, V. G. Nenajdenko, D. F. Perepichka // Chem. Commun. – 2008. – N 42. – P. 5354–5356.
- Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98, N. 7. – P. 5648–5652.
- 13. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. 1988. 37, N 2. P. 785–789.
- M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, J. Montgomery, J. Vreven, K. Kudin, J. Burant, J. Millam, S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, R.J. Knox, H. Hratchian, J. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P. Ayala, K. Morokuma, G. Voth, P. Salvador, J. Dannenberg, V. Zakrzewski, S. Dapprich, A. Daniels, M. Strain, O. Farkas, D. Malick, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. Foresman, J. Ortiz, Q. Cui, A. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Martin, D. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. Wong, C. Gonzalez, J. Pople, Gaussian 03, revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- Scott A. P. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors / A. P. Scott, L. Radom // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, N 41. – P. 16502–16513.
- Polavarapu P. L. Ab initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra / P. L. Polavarapu // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94. – N 21. – P. 8106–8112.
- 17. Gorelsky S. I., SWizard program, http://www.sg-chem.net/, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2010.
- Baryshnikov G. V. Nucleus-independent chemical shift criterion for aromaticity in π-extended tetraoxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow, C. B. Nielsen, R. Salcedo // J. Mol. Model. – J. Mol. Model. – 2013. – Vol.19, N 2. – P. 847–850.
- Radenkovic S. Comparative Study of Aromaticity in Tetraoxa[8]circulenes / S. Radenkovic, I. Gutman, P. Bultinck // J. Phys. Chem A. – 2012. – Vol. 116, N 37. – P. 9421–9430.
- 20. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts, 3rd edn. // G. Socrates. J. Wiley & Sons, Chichester, 2001. 347 p.
- 21. Goodman L. A. Benchmark vibrational potential surface: ground-state benzene / L. Goodman, A. G. Ozkabak, S. N. Thakur // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95, N 23. P. 9044–9058.
- 22. Giedel E. Vibrational spectroscopic study of pyrrole and its deuterated derivatives: comparison of the quality of the applicability of the DFT/Becke3P86 and the DFT/Becke3LYP functionals / E. Giedel, F. Billes // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2000. Vol. 507, N 1–3. P. 75–87.
- 23. The official web site of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Research Information Database (RIO-DB), http://riodb.ibase.aist.go.jp/riohomee.html.

Одержано редакцією 12.11.2012 Прийнято до публікації 18.01.2013

Аннотация. Минаева В. А., Минаев Б. Ф., Барышников Г. В., Озирна И. М., ИК- и КР-спектры *N*, *N* '-дипропил-тетра-*трет*-бутилдиазади-Питтельков М. DFT-расчет эксперимент. основании окса[8]циркулена. И Ha полученных экспериментальных данных и расчетов методом B3LYP/6-31G(d) проведено детальное отнесение линий в ИК- и КР-спектрах недавно синтезированного N,N'-дипропил-тетратрет-бутилдиазадиокса[8] циркулена. Рассмотрены особенности строения исследуемого циркулена на основании данных рентгеноструктурного анализа и DFT-расчетов. Установлено, что в силу ароматичности поликонденсированной системы бензольных и фурановых циклов происходит усреднение длин связей во внешнем периметре макроцикла, в то время как во внутреннем октатетраеновом цикле наблюдается строгая алтернация длин С-С связей, указывающая на его антиароматический характер. Предсказано спонтанное нарушение симметрии в ориентации третбутильных заместителей, а также в длинах связей бензольных и фурановых колец в верхней и нижней части макроцикла, что проявилось в изменении частот и интенсивностей соответствующих колебательных мод. Найдены закономерности изменения геометрических параметров бензольных, фурановых и пиррольных циклов при образовании макроцикла по сравнению со свободными молекулами. Показано, что ИК- и КР-спектры макроцикла содержат характеристичный набор линий, частоты которых отличаются от аналогичных линий в спектрах бензола, пиррола и фурана. Результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, как по частотам линий, так и по интенсивностям.

Ключевые слова: азаокса[8]циркулены, ИК- и КР-спектр, теория функционала плотности, приближение B3LYP/6-31G(d), нормальное колебание.

Summary. Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Ozyrna I. M., Pittelkov M. IR- and Raman spectra of N, N'-dipropyl-tetra-tert-butyldiazadioxa[8]circulene. DFT calculation and experiment. On the ground of obtained experimental data and calculations by the B3LYP/6-31G(d) method the detailed assignment of all lines in IR- and Raman spectra of the recently synthesized N, N'-dipropyl-tetra-tert-butyldiazadioxa[8]circulene has been performed. Electronic structure peculiarities of the studied circulene on the ground of the X-ray analysis and DFT calculations are considered. Because of aromaticity of the polycondensed system of benzene and furan cycles an averaging of the bond lengths in the outer macrocycle perimeter occurs, while in the inner octatetraene cycle a strong alternation of the C-C bond lengths is observed, which indicates its antiaromatic character. The spontaneous symmetry bracking in the tert-butyl substituents orientation is predicted as well as in the bond lengths in benzene and furan rings in the upper and lower parts of the macrocycle, which leads to the changes of frequencies and intensities of the corresponding vibrational modes. Appropriateness in the changes of geometry paramenters of benzene, furan and pyrrole cycles during the macrocyle formation are found in comparison with free molecules. It is shown that the IR- and Raman spectra of the macrocyle contain the characteristic set of lines which frequencies differ from the analogous lines in benzene, furan and pyrrole spectra. The results of quantum chemical calculations are in a good agreement with experimental frequencies and intensities of vibrational modes.

Key words: *azaoxa*[8]*circulenes, IR- and Raman spectrum, density functional theory, B3LYP/6-31G(d) approximation, normal mode.*

УДК 543.553.+543.551.4+547.992.2

Л. П. Шепетун, В. А. Литвин, Р. Л. Галаган

АМПЕРОМЕТРИЯ С ДВУМЯ ПОЛЯРИЗУЕМЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ В КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФУЛЬВОКИСЛОТ

Метод амперометрии с двумя поляризуемыми электродами в сочетании с амперостатической кулонометрией не применялся ранее для изучения кислотно-основных свойств гуминовых веществ (ГВ), и, в частности, такой их разновидности, как фульвокислоты (ФК). В представленной работе рассмотрена возможность определения общей кислотности синтетических ФК алкалиметрическим титрованием с кулонометрической генерацией титранта. Для определения конечной точки титрования используется временная зависимость тока в амперометрической цепи с двумя поляризуемыми электродами. При этом ток в цепи генерации должен оставаться постоянным с хорошей точностью в течении всего титрования.

Особенностью предложенной методики является образование одного из компонентов редокс-пар, участвующих в реакциях на индикаторных электродах, на рабочем электроде в цепи генерации титранта.

Исследовано поведение в условиях данного метода титрования ряда органических и неорганических кислот разной силы. Показано, что точка минимума на кривой титрования, построенной в координатах: количество вещества титранта – сила тока в цепи индикации, соответствует точке эквивалентности.

Фульвокислоты, как природные, так и синтетические, представляют собой полиэлектролиты, имеющие набор кислотных груп, рК которых образует весьма широкое распределение. Это распределение (рК-спектр) является характеристическим свойством полиэлектролита в конкретных условиях, включающих концентрацию и ионную силу раствора. Поэтому одним из преимуществ кулонометрии в исследовании полиэлектролитов является присутствие в растворе значительной концентрации вещества, из которого генерируется титрант, и это же вещество обеспечивает постоянную ионную силу раствора.

Кривые потенциометрического титрования полиэлектролитов не имеют резких скачков, как в случае низкомолекулярных электролитов. В данной работе мы показываем, что наличие резкой конечной точки на кривой кулонометрического титрования синтетических фульвокислот может быть использовано для определения молярной массы условной субъединицы фульвокислот, наряду с построением их рК- спектров.

Ключевые слова: амперометрия, кулонометрия, ионная сила, синтетические фульвокислоты, pK-спектр, условная субъединица фульвокислоты, поляризуемые электроды.

Введение

Несмотря на большое количество методов, предложенных для характеристики кислотно-основных свойств природных гуминовых веществ (ГВ) и их синтетических аналогов, эта проблема сегодня еще далека от своего окончательного решения [1]. Среди электрометрических методов, применявшихся ранее, главная роль отводится потенциометрическому титрованию, поскольку этот метод имеет хорошо развитую теорию и использует стеклянный рН-метрический электрод, высокие метрологические характеристики которого хорошо известны [2].

Потенциометрия хорошо сочетается с другими электрохимическими методами, в частности, с кулонометрией. Особенно удобным такое сочетание оказывается при

проведении алкалиметрического титрования, поскольку исчезают проблемы, связанные с приготовлением, стандартизацией и хранением рабочих растворов щелочи и влиянием CO₂ воздуха. Это обстоятельство позволило авторам [3] провести успешное кулонометрическое титрование гуминовых кислот, как разновидности ГВ, с целью определения их общей кислотности. Первичные данные, получаемые при потенциометрическом титровании полиэлектролитов, в дальнейшем могут быть использованы для расчета распределения кислотных групп полиэлектролита по их рК.

Фульвокислоты (ФК) представляют собой типичные полиэлектролиты, поэтому кривые их потенциометрического титрования не имеют четко выраженных скачков титрования, так как Δ pK их кислотных групп существенно меньше четырех, и группы с большим pK начинают реагировать раньше чем произойдет полная ионизация групп с меньшим значением pK.

Сущность метода амперометрического титрования с двумя поляризуемыми электродами, предложеного в 1926 году Фоулком и Боуденом [4], состоит в подаче на электроды, имеющие одинаковую площадь, очень небольшого напряжения (10–50 мВ) и регистрации зависимости силы тока в цепи электродов от объема добавленного раствора титранта.

Особенностью этого способа титрования является резкое изменение силы тока в точке эквивалентности, благодаря чему во многих случаях отпадает необходимость в построении кривой титрования. Сами авторы не смогли дать правильного объяснения этому явлению, считая его причиной адсорбцию на электродах газообразных продуктов электролиза [5]. Так же как и потенциометрия, амперометрия с двумя поляризуемыми электродами может быть использована для индикации точки эквивалентности в кулонометрическом титровании [6].

Цель работы заключалась в изучении возможности использования амперометрии с двумя поляризуемыми электродами в кулонометрическом титровании синтетических ФК.

Материалы и методика исследования

Для проведения кулонометрического титрования использовались растворы синтетических фульвокислот, синтезированных окислением двухатомных фенолов пирокатехина и гидрохинона, по методике, описанной в [7]. Схема кулонометрической установки представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема установки для амперостатической кулонометрии

Электрохимическая ячейка состоит из двух коаксиально расположенных цилиндрических сосудов. Внутренний сосуд имеет дно, выполненное из пористой стеклянной пластины, поры которой заполнены агаровым гелем, приготовленным на 10 % растворе натрий нитрата. Наружный сосуд заполнен рабочим электролитом, в качестве которого используется 10 % раствор натрий хлорида. Электролит во внутреннем сосуде – 10 % раствор натрий гидрогенкарбоната. Все использованные реактивы имели квалификацию «ч.д.а.». Массовая концентрация растворов исследуемых фульвокислот заранее определялась гравиметрически, путем испарения воды из аликвоты раствора и высушивания сухого остатка до постоянной массы при t = 115 °C.

В типичном эксперименте аликвота раствора ФК объемом 5 мл вносится в катодное пространство ячейки. Также к католиту добавляли 5 мл 0.1 М раствора HCl. Отсчет времени начинается автоматически, одновременно с включением тока в цепи генерации титранта. Сила тока во всех опытах равнялась 0.3 А.

Титрование является алкалиметрическим, поскольку генераторный электрод работает как катод. Наряду с образованием щелочи, на катоде имеет место выделение водорода:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$
,

который препятствует поглощению титруемым раствором СО₂ из воздуха.

Индикаторная цепь образована двумя платиновыми игольчатыми электродами, соединенными через микроамперметр с источником постоянного напряжения 40 мВ.

Перед каждым титрованием генераторный электрод и электроды цепи индикации погружались на 10 секунд в хромовую смесь и далее промывались дистиллированной водой. Измерение силы тока в индикаторной цепи проводили с постоянным шагом по времени, равным десяти секундам. Кривые титрования строились в координатах: количество вещества титранта – сила тока.

В литературе нам не удалось найти описание применения амперометрии с двумя поляризуемыми электродами в кислотно-основном кулонометрическом титровании. Имеющиеся многочисленные публикации относятся к случаю редокс-титрований, главным образом на основе обратимых систем $I_2/2\Gamma$ и Fe³⁺/ Fe²⁺.

В этой связи возникла необходимость исследовать в данных экспериментальных условиях титрования поведение низкомолекулярных органических и неорганических кислот разной силы. В качестве таковых нами были выбраны хлоридная, цитратная, Использовались растворы кислот с точно ацетатная и ортоборатная кислоты. установленной концентрацией, для которой рассчитывался объем аликвоты. содержащий 1 ммоль вещества эквивалента каждой из кислот. Фактор эквивалентности для боратной кислоты принимали равным 1, для цитратной – 1/3. Аликвоту вводили в электролитическую ячейку, содержащую такой объем раствора рабочего электролита, чтобы суммарный объем католита в каждом опыте был равен 50 см³.

Результаты и их обсуждение

Все кривые титрования, приведённые на рис. 2, выходят из начала координат, имеют резкий подъем силы тока, в самом начале которого фиксируется небольшая задержка. Далее, после прохождения максимума следует участок спада тока, характер которого различается для разных кислот. Точка минимума кривых во всех случаях соответствует эквивалентному количеству сгенерированного титранта.

Как известно, условием протекания тока в цепи при титровании с двумя поляризуемыми электродами является наличие в титруемом растворе компонентов обратимой окислительно-восстановительной пары [4].



Рис. 2. Кривые титрования 1 ммоль эквивалента кислот разной силы: 1. HCl; 2. цитратная; 3. CH₃COOH; 4. H₃BO₃

В рассматриваемом случае присутствующая в растворе кислота является источником гидроген-ионов, способных обеспечить катодный процесс, но второй компонент редокс-пары – H₂, до момента включения тока генерации в системе отсутствует, и индикаторный ток равен нулю. В ходе титрования на генераторном электроде образуется водород, который быстро насыщает раствор и адсорбируется на электродах цепи индикации. Процессы на поляризуемых индикаторных электродах до точки эквивалентности можно выразить следующими уравнениями:

Анод:
$$H_2 - 2e^- \longrightarrow 2H^+$$

Катод: $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2^{\uparrow}$

При достижении точки эквивалентности в растворе практически исчезает первый компонент редокс-пары $2H^+/H_2$ – ионы H^+ , обеспечивающий катодный процесс. В этих условиях изменяется характер токообразующей реакции на катоде. Процессы на индикаторных электродах после точки эквивалентности можно выразить следующими уравнениями:

Анод:
$$H_2 + 2OH^- - 2e^- \longrightarrow 2H_2O$$

Катод: $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

При титровании фульвокислот, полученных окислением двухатомных фенолов гидрохинона и пирокатехина, в исходный раствор вводили 0.5 ммоль 0.1 М раствора HCl, чтобы максимально приблизить условия опыта к условиям потенциометрического титрования фульвокислот для построения их рК-спектров. Кривые титрования, показанные на рис.3, демонстрируют существенно различную общую кислотность образцов ФК, полученных при использовании разных прекурсоров. При массовой концентрации ФК из пирокатехина (ФКП) 19.4 г/л, а ФК из гидрохинона (ФКГ) 20.2 г/л разность расхода титранта составляет 0.3 ммоль.

Полученные данные позволяют рассчитать молярную массу условных субъединиц исследованых фульвокислот. Для понятия «молярная масса условной субъединицы ГВ» мы предлагаем следующее определение: «масса ГВ в граммах, содержащая 1 моль

эквивалента кислотных групп» и обозначение $M_{su}(X)$, где X-обозначает вид ГВ, а индекс su – от англ. subunit – субъединица.



Рис. 3. Кривые кулонометрического титрования синтетических ФК. 1. ФК из пирокатехина; 2. ФК из гидрохинона

Известно, что в состав молекул ФК входят два вида протоногенных групп, а именно карбокси- и гидрокси-группы, что может быть представлено в общем виде следующей формулой: R(COOH)_x(OH)_y, где x + y = 1.



Рис. 4. рК-спектры синтетических фульвокислот, синтезированных: *а* – из гидрохинона, *б* – из пирокатехина

Таким образом, если количество вещества израсходованного титранта составляет в случае ФКГ 0.0012 моль, а в случае ФКП 0.00091 моль, то:

$$M_{\rm su}(\Phi {\rm K} \Gamma) = \frac{C_m \cdot V^a}{n} = \frac{20 \cdot 0.005}{0.0012} = 83.3 \, \Gamma/\text{моль}$$
$$M_{\rm su}(\Phi {\rm K} \Pi) = \frac{C_m \cdot V^a}{n} = \frac{20 \cdot 0.005}{0.00091} = 109.9 \, \Gamma/\text{моль}$$

Рассчитанные в [8] рК-спектры исследуемых фульвокислот (рис. 4) позволяют оценить отношение x/y, которое для $\Phi K\Gamma = 4.2$:1, а для $\Phi K\Pi = 11.4$:1.

Выводы

Разработана кулонометрическая методика определения общей кислотности синтетических фульвокислот, использующая амперометрию с двумя поляризованными электродами для индикации конечной точки титрования. Установлено, что точка эквивалентности надежно фиксируется даже при титровании весьма слабых кислот. Из полученных данных рассчитаны молярные массы условных субъединиц синтетических фульвокислот, полученных окислением пирокатехина и гидрохинона в качестве прекурсоров.

Список использованной литературы

- 1. Братская С. Ю. Ионогенные свойства природных полиэлектролитов и их производных: Автореф. дис.док. хим. наук: 02.00.04/С. Ю. Братская. Владивосток, 2009. 50 с.
- 2. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика / Р. Бейтс. 2-е изд. Л.: Химия, 1992. 400 с.
- Palladino G. Potentiometric determination of the total acidity of humic acids by constant-current coulometry / G. Palladino, D. Ferri, C. Manfredi, E. Vasca // Anal. Chim. Acta. – 2007. – Vol.582. – P. 164–173.
- 4. Сонгина О. А. Амперометрическое титрование / О. А. Сонгина, В. А. Захаров. 3-е изд. М.: Химия, 1979. 304 с.
- 5. Foulk C.W. A new type of end-point in electrometric titration and its application to iodymetry / C.W. Foulk, A. T. Bawden // J. Am. Chem. Soc. 1926. Vol. 48. P. 2045–2051.
- 6. Зозуля А. П. Кулонометрический анализ / А. П. Зозуля. Л: Химия, 1969. 320 с.
- 7. Патент Украины № 78162, МПК⁶ С07С 37/00 /Способ получения синтетических фульвватов / Галаган Р. Л.; заявл. 02.12.2005, опубл.15.02.2007, Бюл. №2.
- Литвин В. А. Потенциометрический анализ синтетических гуминовых веществ методом pK-спектроскопии / В. А. Литвин, Р. Л. Галаган // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2012. – № 14 (227). – С. 21–28.

| Одержано редакцією | 04.12.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Анотація. Шепетун Л. П., Литвин В. А., Галаган Р. Л. Амперометрія з двома поляризованими електродами в кулонометричному титруванні синтетичних фульвокислот. Метод амперометрії з двома поляризованими електродами в поєднанні з амперостатичною кулонометрією не застосовувався раніше для вивчення кислотно-основних властивостей гумінових речовин (ГР), і, зокрема, такого їх різновиду, як фульвокислоти (ФК). У представленій роботі розглянута можливість визначення загальної кислотності синтетичних ФК алкаліметричним титруванням з кулонометричною генерацією титранту. Для визначення кінцевої точки титруванняя використовується залежність струму від часу в амперометричному колі з двома поляризованими електродами. При цьому, струм у колі генерації повинен залишатися постійним з достатньою точністю протягом всього титрування.

Особливістю запропонованої методики є утворення на робочому електроді у колі генерації титранту одного з компонентів обох редокс-пар, що беруть участь в реакціях на індикаторних електродах.

Досліджено поведінку в умовах даного методу титрування ряду органічних і неорганічних кислот різної сили. Показано, що точка мінімуму на кривій титрування, побудованій в координатах кількість речовини титранту – сила струму у колі індикації, відповідає точці еквівалентності.

Фульвокислоти, як природні, так і синтетичні, являють собою поліелектроліти, що мають набір кислотних груп, рК яких утворює вельми широкий розподіл. Цей розподіл (pK-спектр) є характерною властивістю поліелектроліту в конкретних умовах, що включають концентрацію та іонну силу розчину. Тому однією з переваг кулонометрії в дослідженні поліелектролітів є присутність у розчині значної концентрації речовини, з якої генерується титрант і ця ж речовина забезпечує постійну іонну силу розчину.

Криві потенціометричного титрування поліелектролітів не мають різких стрибків, як у випадку низькомолекулярних електролітів. У даній роботі ми показуємо, що наявність різкої кінцевої точки на кривій кулонометричного титрування синтетичних фульвокислот може бути використана для визначення молярної маси умовної субодиниці фульвокислот поряд з побудовою їх рК-спектрів.

Ключові слова: амперометрія, кулонометрія, іонна сила, синтетичні фульвокислоти, *рК-спектр, умовна субодиниця фульвокислоти, поляризовані електроди.*

Summary. Shepetun L. P., Litvin V. A., Galagan R. L. Amperometry with two polarized electrodes in coulometric titration by synthetic fulvic acid. The amperometry method with two polarized electrodes in combination with an amperostatic coulometry have not been previously used to study the acid-base properties of humic substances (HS), and in particular, of such type of HS as fulvic acids (FA). In the present paper we have examined the possibility of determining the total acidity of synthetic FA by the alkalimetric titration, with the coulometric generation of the titrant. To determine the end point the time dependence of the current in the amperometric circuit with two polarizable electrodes have been used. At the same time this current in circuit of generation should remain constant with a good enough accuracy throughout the titration time.

The main feature of the proposed method is the formation of one of the components of the redox couples at the working electrode in the circuit generating the titrant involved in the reactions at the indicator electrodes.

The behavior of a number of organic and inorganic acids of varying strength in this titration method have been studied. It is shown that at the minimum point in the titration curve, constructed in the coordinates of "amount the titrant - current in the indication circuit", corresponds to the point of equivalence.

Fulvic acids, both natural and synthetic, represent the polyelectrolytes, which have available sets of acidic groups, pK of which forms a very broad distribution. This distribution (pK spectrum) is a characterization property of polyelectrolyte in a specific context, including concentration and ionic strength of the solution. Therefore, one of the advantages of coulometry in the study of polyelectrolytes is the presence in the solution of a significant concentration of the substance from which the titrant is generated and the same substance provides a constant ionic strength of the solution.

The potentiometric titration curves of polyelectrolytes have no spikes as in the case of the low molecular weight electrolytes. In this paper we show that the presence of a sharp curve at the end point of coulometric titration of the synthetic fulvic acids can be used to determine the molar mass of conventional subunit of fulvic acids along with the construction of their pK spectra.

Key words: Amperometry, coulometry, ionic streng, synthetic fulvic acid, pK-spectrum, conventional subunit of fulvic acid, polarized electrodes.

УДК 546.35:536.495

Г. І. Каричковська

ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ НЕРОЗЧИННОГО У ВОДІ КАЛІЙ ПОЛІФОСФАТУ

У вивченні конденсованих фосфатів важливе місце відводиться калій поліфосфату (КРО₃)_n. Способи одержання поліфосфатів базуються на нагріванні калій дигідрогенортофосфату (КН₂PO₄) при високій температурі. Склад продуктів поліконденсації залежить від температури і часу нагрівання. Термографічні дослідження підтвердили, що утворення калій поліфосфату починається при температурі 200 °C з утворенням $K_2H_2P_2O_7$ як проміжного продукту. В температурному інтервалі 225–250 °C проходить плавлення кристалів КН₂PO₄, що приводить до зменшення поверхні і утворення щільної плівки, яка сповільнює процес виділення води і утворення поліфосфатів.

Встановлено, що одержання поліфосфатів проходить під час нагрівання калій дигідрогенортофосфату при температурі 225 °С та додаванні до нього карбаміду в різних співвідношеннях. Швидкість процесу конденсації KH_2PO_4 зростає з підвищенням температури, в результаті чого утворюються трифосфати, тетрафосфати і інші високомолекулярні олігофосфати, розчинні у воді, що не містять атомів Нітрогену, так як при високій температурі вони розкладаються з виділенням CO_2 , H_2O и NH_3 . Із збільшенням маси доданого карбаміду в продуктах реакції зростає кількість нерозчинного у воді калій поліфосфату (KPO_3)_п і зменшується кількість інших фосфатів.

Ключові слова: калій поліфосфат, карбамід, температура і час нагрівання, конденсовані фосфати.

Вступ

Процес конденсації КН₂РО₄ досить складний і з підвищенням температури його швидкість зростає. Він починається при температурі 166 °С з утворення калій дифосфату; при підвищенні температури до 200 °С утворюються трифосфати, тетрафосфати і інші високомолекулярні поліфосфати. За даними різних авторів процес дегідратації починається при різних температурах. Нашими дослідженнями встановлено, що при 200 °С чистий КН₂РО₄ перетворюється на (КРО₃)_n [1]. Протягом 2.5 годин утворюється 2.5%, а за 75 годин – 34% нерозчинного у воді калій поліфосфату.

Важливе значення у дослідженні процесу конденсації KH_2PO_4 має виявлення впливу різних добавок на його термічну дегідратацію. Досліджено вплив $NH_4H_2PO_4$ на термічну дегідратацію калій дигідрогенортофосфату [1–3].

При взаємодії карбаміду з калій дигідрогенфосфатом у різних співвідношеннях утворюються сполуки, до складу яких входить Нітроген, Фосфор і Калій [2]. Такі сполуки можна використовувати як мінеральні добрива.

Метою досліджень є вивчення кінетики взаємодії карбаміду з КH₂PO₄ у різних співвідношеннях і визначення складу продуктів реакції при температурі 225 °C.

Методика досліджень

Методом гравіметричного аналізу визначили процентний вміст нерозчинного калій поліфосфату у зразках. З допомогою хроматографічного аналізу визначали якісний склад розчинних поліфосфатів у зразках після нагрівання при 225 °C.

Для проведення досліджень використовували двічі перекристалізований КН₂РО₄ і карбамід марки ч.д.а.

Розраховані кількості калій дигідрогенортофосфату і карбаміду, розчиняли в мінімальній кількості води, яку потім випаровували з розчину, а одержані кристали висушували при 120 °C. Після охолодження зразки кристалічної речовини подрібнювали, пропускали через сито з розміром отворів 0.25 мм і зберігали над Р₂O₅.

Для досліджень брали зразки чистого КН₂PO₄ та КН₂PO₄ з додаванням карбаміду в таких співвідношеннях:

1) KH₂PO₄;

2) 99.5 мол.% КН₂РО₄ і 0.5 мол.% СО(NH₂)₂;

3) 99 мол. % КН₂РО₄ і 1 мол.% СО(NH₂)₂;

4) 97 мол.% КН₂РО₄ і 3 мол.% СО(NH₂)₂;

5) 95 мол.% КН₂РО₄ і 5 мол.% СО(NH₂)₂;

6) 50 мол.% КН₂РО₄ і 50 мол.% СО(NH₂)₂.

Для встановлення початку і кінця процесу конденсації зразків KH_2PO_4 з карбамідом їх поміщали в піч при 225 °C і в ході термічного розкладу зважували. Зміна маси зразків проходила до повного їх розкладу і виділення CO_2 , NH_3 і H_2O . Після закінчення процесу конденсації зразок діставали з печі, охолоджували, подрібнювали і проводили гравіметричний і хроматографічний аналізи. Для гравіметричного дослідження відбирали зразок масою 3 г, клали в тигель і поміщали в муфельну піч, температура якої становила 225 °C з коливанням ± 1 °C. Тигель з досліджуваним зразком підвішували до аналітичних терезів і в процесі розкладу зважували до постійної маси, що вказувало на кінець виділення CO_2 , NH_3 і H_2O , а значить, і припинення реакції. Нагрівання зразка проводили протягом 50 год. При цих умовах реакція проходила за такою схемою:

$$nCO(NH_2)_2 + nKH_2PO_4 = (KPO_3)_n + nNH_3 + nCO_2.$$

Результати та їх обговорення

У табл. 1 наводяться результати виділення газоподібних продуктів реакції між калій дигідрогенортофосфатом і карбамідом при температурі 225 °С протягом п'яти годин. За результатами досліджень встановлено, що процес термічного розкладу зразків найактивніше проходить протягом перших двох годин, при подальшому нагріванні цей процес сповільнюється.

Таблиця 1

| Час, год | KH ₂ PO ₄ | 99.5% KH ₂ PO ₄ i 0.5% CO(NH ₂) ₂ | 99% KH ₂ PO ₄ i 1% CO(NH ₂) ₂ | 97% KH ₂ PO ₄ i 3% CO(NH ₂) ₂ | 95% KH ₂ PO ₄ i 5% CO(NH ₂) ₂ | 50% KH ₂ PO ₄ i 50% CO(NH ₂) ₂ |
|-------------|---------------------------------|---|---|---|---|--|
| 1 | 20 | 30 | 33 | 36 | 50 | 84 |
| 2 | 27 | 35 | 35 | 60 | 63 | 89 |
| 3.3 | 27 | 35 | 35 | 62 | 64 | 90 |
| 5 | 27 | 35 | 35 | 62 | 64 | 95 |

Масова частка виділеного CO2, NH3 і H2O при 225 °C, %

Найбільше газоподібних продуктів за цей час виділяється із суміші калій дигідрогенортофосфату і карбаміду у співвідношенні, що складається з 50% KH_2PO_4 і 50% $CO(NH_2)_2$, найменше їх виділяється із суміші з 99.5% KH_2PO_4 і 0.5% $CO(NH_2)_2$.

Таблиця 2

| Час нагрівання, год. | KH ₂ PO ₄ | 99.5% KH ₂ PO ₄ i 0.5% CO(NH ₂) ₂ | 99% KH ₂ PO ₄ i 1% CO(NH ₂) ₂ | 97% KH ₂ PO ₄ i 3% CO(NH ₂) ₂ | 95% KH ₂ PO ₄ i 5% CO(NH ₂) ₂ | 50% KH ₂ PO ₄ i 50% CO(NH ₂) ₂ |
|----------------------------|---------------------------------|---|---|---|---|--|
| 1/3 | немає | немає | немає | немає | сліди | 2.4 |
| 2/3 | немає | немає | немає | 2.0 | 5.7 | 41.5 |
| 1 | сліди | немає | немає | 9.0 | 13.5 | 61.2 |
| 2 | 7.9 | сліди | 3.4 | 50.8 | 51.4 | 70.5 |
| 3 | 13.6 | 2.0 | 7.5 | 58.0 | 56.3 | 70.8 |
| 5 | 25.6 | 10.8 | 19.1 | 66.3 | 61.2 | 71.5 |
| 7 | 29.1 | 14.3 | 23.0 | 67.0 | 63.9 | 75.1 |
| 13 | 31.2 | 22.1 | 27.6 | 69.0 | 66.5 | 78.1 |
| 24 | 31.9 | 22.3 | 30.9 | 70.8 | 73.2 | 79.2 |
| 48 | 31.9 | 39.7 | 34.7 | 72.5 | 74.6 | 81.9 |

Утворення нерозчинного калій поліфосфату із зразків чистого КH₂PO₄ та з додаванням карбаміду при температурі 225 °C, %

Кількість нерозчинних поліфосфатів залежить від часу нагрівання і кількості доданого карбаміду (табл. 2). Найбільше нерозчинного поліфосфату утворилося у зразках з додаванням 3; 5 і 50 мол. % карбаміду. За 48 годин утворюється 72,5; 74.6 і 81.9% нерозчинного калій поліфосфату, а у зразках з чистого KH_2PO_4 та з додаванням 0.5 і 1.0 мол. % карбаміду за цей же проміжок часу утворилося, відповідно 31.9; 39; 34.7 % $(KPO_3)_n$. Це можна пояснити тим, що при нагріванні калій дигідрогенортофосфату з додаванням 0.5 і 1.0 мол.% карбаміду проходить спікання, яке сповільнює швидкість процесу термічного розкладу, а у зразках з 3; 5 і 50 мол. % $CO(NH_2)_2$ виділяється велика кількість газоподібних речовин (CO₂, NH₃ і H₂O), які перешкоджають спіканню.

Для визначення складу продуктів термічного перетворення одержані зразки поміщали в муфельну піч при 225 °C, витримуючи відповідний проміжок часу, потім діставали з печі, охолоджували, подрібнювали, зважували, розчиняли у воді, фільтрували на фільтрі Гуча і визначали вміст нерозчинного поліфосфату. Якісний склад розчинних фосфатів визначали хроматографічним методом, за результатами якого встановлено, що склад зразків, одержаних із чистого КН₂РО₄ та КН₂РО₄ з додаванням карбаміду, нагрітих при 225 °C, різний. Так, поліконденсація чистого КН₂РО₄ проходить з утворенням проміжних продуктів ди-, три і тетраметафосфатів, які утворюються уже за 40 хвилин нагрівання і зникають протягом 12 годин. Через 2 години нагрівання утворюються високомолекулярні олігофосфати, розчинні у воді. Склад продуктів нагрівання, сумішей калій дигідрогенортофосфату з додаванням 0.5-3 мол. % одержаних із карбаміду, майже однаковий за 5, 7 і 48 годин нагрівання. В продуктах реакцій містяться ди-, три-, і тетраметафосфати, але відсутні олігофосфати. У зразку з додаванням 5 мол. % карбаміду ди- і трифосфати існують протягом 3-х годин, а у зразку з 50 мол.% карбаміду низькомолекулярні поліфосфати існують протягом 1 години, а олігомери присутні протягом 48 годин нагрівання.

Висновки

Склад продуктів поліконденсації залежить від кількості доданого карбаміду та часу нагрівання, що підтверджено хроматографічними та гравіметричними дослідженнями.

Із збільшенням маси доданого карбаміду до калій дигідрогенортофосфату в результаті реакції зростає кількість одержаного нерозчинного у воді калій поліфосфату (КРО₃)_n, який утворюється при дегідратації КН₂РО₄ і поліконденсації його з карбамідом.

Продукти розкладу КH₂PO₄ при додаванні карбаміду не містять атомів Нітрогену, так як при високій температурі суміш розкладається з утворенням CO₂, H₂O, NH₃ і (KPO₃)_n.

Список використаної літератури

- 1. Коваль В. А. Влияние добавки аммоний диводородфосфата на процесс поликонденсации калий диводородфосфата при 200 °С / В. А. Коваль // Ж. неорг. хим. 1989. Т. 34, № 7. С. 1727–1731.
- 2. Домбровський Н. М. Влияние различных факторов на процесс полимеризации триметафосфата калия в твердом состоянии / Н. М. Домбровский, В. А. Коваль // Неорг. матер. – 1976. – Т. 12, № 4. – С. 738–741.
- Домбровський Н. М. О влиянии различных факторов на процесс поликонденсации монокалий фосфата в растворе / Н. М. Домбровский, В. А. Коваль // Ж. прикл. хим. – 1975. – Т. XLVIII, Вып. 3. – С. 561–565.

| Одержано редакцією | 10.12.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Каричковская Г. И. Влияние различных факторов на процесс образования нерастворимого воде полифосфата калия. В В изучении конденсированных фосфатов важное место занимает полифосфат калия (КРО₃)_n. получения полифосфатов базируются нагревании Способы на калий дигидрогенортофосфата (*КН*₂*PO*₄) при высокой температуре. Состав продуктов поликонденсации зависит от температуры и времени нагревания. Термографические исследования подтвердили, что образование полифосфата калия начинается при температуре 200 °C с образованием K₂H₂P₂O₇ как промежуточного продукта. В температурном интервале 225–250 °C проходит плавление кристаллов КH₂PO₄, что приводит к уменьшению поверхности и образованию твердой пленки, которая замедляет процесс выделения воды и образование полифосфатов.

Установлено, что получение полифосфатов происходит при нагревании калий дигидрогенортофосфата при температуре 225 °C и добавлении к нему карбамида в различных соотношениях. Скорость процесса конденсации KH_2PO_4 возрастает с повышением температуры, в результате чего образуются трифосфаты, тетрафосфаты и другие высокомолекулярные олигофосфаты, растворимые в воде, не содержащие атомов азота, так как при высокой температуре эти соединения разлагаются с выделением CO_2 , H_2O и NH_3 . С увеличением массы добавленного карбамида в продуктах реакции возрастает количество нерастворимого в воде полифосфата калия (KPO_3)_n и уменьшается количество других фосфатов.

Ключевые слова: полифосфат калия, карбамид, температура и время нагревания, конденсированные фосфаты.

Summary. Karychkovska G. I. Influence of different factors on the process of waterinsoluble potassium polyphosphate formation. Potassium polyphosphate $(KPO_3)_n$ plays an important role in the study of condensed phosphates. The preparation methods of polyphosphates are based on high-temperature heating of potassium dihydrogen orthophosphate. The composition of the polycondensation products depends on the temperature and heating time. The thermographic studies proved that the formation of potassium polyphosphate begins at the temperature of 200 °C with the formation of $K_2H_2P_2O_7$ as the reaction intermediate. In the temperature range of 225–250 °C the melting of KH_2PO_4 occurs, which leads to decrease of the surface and solid film formation with subsequent inhibition of the process of water removal and polyphosphates formation.

It has been found out that the preparation of polyphosphates is proceeding under the heating of potassium dehydrogenorthophosphate at 225 °C and addition of carbamide in different ratios. The rate of KH_2PO_4 condensation increases with the temperature rising. As a result the triphosphates, tetraphosphate and others high molecular oligophosphates are formed. They are water-soluble and nitrogen-free species because of their high-temperature decomposition with subsequent evolution of CO_2 , H_2O and NH_3 . As the amount of added carbamide rises, the quantity of water-insoluble potassium phosphates (KPO_3)_n in the reaction products increases too, while the amounts of others phosphates are decreased. **Keywords:** potassium phosphates, carbamide, temperature and heating time, condensation, phosphates.

УДК 547.73

Г. В. Баришніков, О. Ю. Микитюк, Б. П. Мінаєв, В. О. Мінаєва

ДОСЛІДЖЕННЯ АРОМАТИЧНОСТІ ТІА[n]ЦИРКУЛЕНІВ (n = 5–10) НА ОСНОВІ КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ НЕЗАЛЕЖНИХ ВІД ЯДЕР ХІМІЧНИХ ЗСУВІВ

Квантово-хімічним методом B3LYP/6-311++G(d,p) проведено оптимізацію геометричних параметрів та коливальних частот молекул тіа[n]циркуленів (n = 5–10). На основі топологічного аналізу електронної густини за методом Бейдера встановлено положення центрів тіофенових та внутрішніх [n]ануленових циклів, як координат відповідних критичних точок електронної густини ($\nabla \rho = 0$ за означенням) типу (3, +1). На основі розрахованих координат критичних точок циклів проведено розрахунки незалежних від ядер власних значень тензора магнітного екранування (NICS) в наближенні незалежно-калібрувальних орбіталей (GIAO) [1] в даних точках та на відстані до 3 Å (з кроком 0.5 Å) вздовж вісі, перпендикулярної площині [n]ануленових циклів. Показано, що магнітний критерій ароматичності у застосуванні до тіа[n]циркуленів дозволяє достовірно визначити наявність циклічного спряження та кільцевих струмів у цих молекулах та передбачити їх ароматично спласку будову та задовольняють структурному та реакційному критеріям ароматичності.

Ключові слова: *піридин, азапохідні піридину, тіа[n]*циркулени, незалежні від ядер хімічні зсуви, кільцеві струми, ароматичність.

Вступ

Незалежні від ядер хімічні зсуви (Nucleus-Independent Chemical Shifts, NICS) останнім часом [2] широко використовують для дослідження ароматичності органічних

сполук. Відповідно до концепції ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) показники NICS відповідають значенню негативного магнітного екранування, яке обчислюється в обраних точках в області молекули. Індекси NICS зазвичай обчислюються в центрі досліджуваного циклу (NICS(0)), а також в точках вище центру з певним кроком n, зазвичай кратним 0.5 Å (NICS(n)). Істотно негативне значення NICS в точці центру циклу вказує на наявність індукованих діатропних кільцевих струмів, тобто «ароматичності», в той час як позитивні значення в такій точці вказують на наявність паратропних кільцевих струмів або «антиароматичності» [2].

Цікавими з точки зору аналізу ароматичності є молекули високосиметричних тіа[n]циркуленів. При n = 8-9 тіа[n]циркулени за всіма ознаками задовольняють більшість критеріїв ароматичності і зокрема структурному критерію (молекули мають пласку будову, довжини зв'язків усереднені по всій молекулі) та критерію реакційної здатності (тіа[n]циркулени є хімічно інертними до реакцій приєднання по кратних зв'язках, що є типовою характеристикою ароматичності сполук). Однак вирішальним є магнітний критерій ароматичності, згідно якого будь-яка ароматична молекула має містити циклічну спряжену електронну систему, в якій можлива генерація кільцевих струмів при дії зовнішнього магнітного поля.

Метою даної роботи є теоретичний аналіз ароматичності тіа[n]циркуленів (n = 5–10) на основі квантово-хімічних розрахунків незалежних від ядер хімічних зсувів («магнітна проба ароматичності»).

Метод дослідження

Як об'єкт дослідження нами були обрані молекули тіа[n]циркуленів (n = 5–10) (рис. 3), для яких розраховані значення NICS(0) та NICS(1). Нами запропонована оригінальна методика розрахунку NICS(0) та NICS(n) на основі пошуку центру циклу в рамках теорії Бейдера «Атоми в молекулах» (AIM). Координати центру циклу відповідають положенню критичної точки циклу типу (3, +1), тобто мінімуму електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ циклу (градієнт $\rho(\mathbf{r})$ дорівнює нулю) [3]. Суттєво негативні значення NICS вказують на ароматичний характер системи, позитивні значення NICS характеризують антиароматичну систему.

Попередня оптимізація молекул тіа[n]циркуленів (n = 5–10) (рис. 1) проведена нами в рамках програмного комплексу HyperChem 7.51 [4]. Максимально можлива симетрія та початкові координати молекули визначені за допомогою програми Chemcraft 1.6 [5]. Остаточна оптимізація досліджуваних молекул проведена в рамках методу DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) з використанням програмного комплексу Gaussian03 [6].

Топологічний аналіз розподілу електронної густини за методом Бейдера проведено з використанням програми AIMQB, реалізованої в рамках програмного комплексу AIMAII.

Результати та їх обговорення

Апробація методики розрахунку NICS на азапохідних піридину. Для порівняння ароматичності досліджуваних азапіридинів нами було взято за еталон розраховане значення NICS(0) для молекули бензену, яке рівне -8.03 м. ч. [2]. Для молекули піридину розраховане нами значення NICS(0) дещо більше і становить -6.85 м. ч. (табл. 1), що свідчить про зменшення ароматичних властивостей. З табл. 1 видно, що в найменшій мірі ароматичними властивостями володіє пентаазапіридин. Це пов'язано з тим, що пентаазапіридин (NICS(0) = 1.85 м. ч.) має в площині циклу шість неподілених sp²-гібридизованих пар електронів, які сильно взаємовідштовхуються, розпушуючи тим самим цикл (довжина N=N зв'язків становить 1.319 Å). Внаслідок цього делокалізація електронів з утворенням π -системи відбувається в меншій мірі (електрони локалізовані

на атомах Нітрогену), що і спричиняє відсутність ароматичних властивостей пентаазапіридину за критерієм знаку NICS(0).



2,3,5-тріазапіридин 2,4,5-тріазапіридин 2,3,4,5-тетраазапіридин пентаазапіридин

Рис. 1. Структурні формули азапохідних піридину

Таблиця 1

Значення незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS(n), м. ч.), розраховані методом DFT/B3LYP/6-311++G(d, p) (у дужках наведені значення NICS, розраховані авторами роботи [2])

| Сполука | NICS(0) | NICS(1) | Сполука | NICS(0) | NICS(1) | |
|--------------|---------|----------|---------------------|---------|----------|--|
| Піридин | -6.85 | -10.16 | 3,5-діазапіридин | -3.74 | -10.35 | |
| | (-6.82) | (-10.17) | | (-4.04) | (-9.65) | |
| 2-азапіридин | -5.36 | -10.51 | 2,3,4-тріазапіридин | -2.67 | -10.77 | |
| | (-5.33) | (-10.53) | | (-2.67) | (-10.78) | |
| 3-азапіридин | -5.52 | -9.98 | 2,3,5-тріазапіридин | -2.77 | -10.38 | |
| | (-5.51) | (-9.99) | | (-2.37) | (-10.36) | |
| 4-азапіридин | -5.33 | -10.24 | 2,4,5-тріазапіридин | -1.79 | -10.58 | |
| | (-5.30) | (-10.24) | | (-1.80) | (-10.58) | |
| 2,3- | -4.32 | -10.80 | 2,3,4,5- | -0.58 | -10.64 | |
| діазапіридин | (-4.32) | (-10.80) | тетраазапіридин | (-0.62) | (-10.64) | |
| 2,4- | -3.81 | -10.36 | пентаазапіридин | 1.85 | -10.23 | |
| діазапіридин | (-3.77) | (-10.36) | | (1.86) | (-10.24) | |

Порівняння розрахованих нами значень NICS(0) та NICS(1) для молекул азапіридинів з тими, які наведені у роботі [2], вказує, що вони добре співпадають (табл. 1). Середнє відхилення для NICS(0) складає приблизно 0.02–0.03 м. ч., а для NICS(1) дещо менше – 0.01–0.02 м. ч. Винятком є лише 3,5-діазапіридин, для якого значення NICS суттєво відрізняються від даних роботи [2] (табл. 1).

При наявності в скелеті атомів Карбону, відштовхування сусідніх sp^2 -гібридизованих пар електронів атома Нітрогену частково зменшується, що відповідає монотонному наростанню ароматичності при збільшенні кількості атомів Карбону в циклі (рис. 2). Дана залежність може бути апроксимована лінійним рівнянням NICS(0) = aN + b, де a і b відповідні параметри. За нашими розрахунками коефіцієнт достовірності апроксимації склав 0.9747 (рис. 2).



Рис. 2. Залежність значення незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS(0)) від кількості атомів N в циклах азапіридинів

Таким чином, використавши квантово-хімічні методи розрахунку на рівні теорії функціоналу густини, встановлено, що ароматичність азапіридинів може бути кількісно визначена на основі індексів NICS(0), значення яких повністю співпадають з розрахунками в роботі [2]. Нами запропонована методика визначення центрів циклів на основі пошуку критичних точок електронної густини, яка є дуже корисною для розрахунку ароматичності сильно несиметричних циклів, наприклад боропіридинів.

Аналіз ароматичності тіа[n] циркуленів (n=5-10). Для дослідження ароматичності циркуленів нами були обрані молекули тіа[n] циркуленів (n=5-10).

Аналіз ароматичності тіа[5]циркулену передбачає, що для даної молекули реалізується концепція «анулен в анулені», тобто центральний пентадієнільний цикл оточений системою [14]анулену. Внесок такої резонансної структури в електронну будову тіа[5]циркулену є настільки вагомим, що обумовлює ароматичність центрального п'ятичленного циклу (рис. 3а). З точки зору просторової будови тіа[5]циркуленів, суттєво негативне значення NICS(1) = -7.80 м. ч. може бути обумовлено нахилом π -електронної системи політіофенової «стрічки» всередину конусу молекули, що в свою чергу викликає зосередження електронної густини всередині конусу.

Для тіа[6]циркулену (рис. 3б) спряження по σ -системі не викликає появи суттєвих кільцевих струмів. Однак NICS(1) = -6.78 м. ч. вказує на суттєву π -ароматичність центрального бензенового циклу. Для тіа[7]циркулену (рис. 3в) спряження по π -системі обумовлює незначну присутність діатропних кільцевих струмів по π -системі, значно меншу ніж для тіа[6]циркулену (NICS(1) = -1.41 м. ч.).

Ароматичність тіа[8]циркулену (рис. 3г) раніше вже пояснена на основі ізоелектронного тетраокса[8]циркулену [7]. В даній роботі показано, що тетраокса[8]циркулен містить дві циклічно спряжені системи, одна з яких типово антиароматична (плоский циклооктатетраєн), а друга – поліароматична (політіофенова стрічка). Розраховані нами значення NICS(1) для тіа[8]циркулену (NICS(1) = 2.07 м. ч.) добре узгоджуються iз раніше розрахованим значенням NICS(1)лля тетраокса[8]циркулену (NICS(1) = 2.4 м. ч.) [7].



Рис. 3. Значення NICS(0) та NICS(1) в молекулах тіа[n]циркуленів: 3 a (n = 5); 3 б (n = 6); 3 в (n = 7); 3 г (n = 8); 3 д (n = 9); 3 е (n = 10)

Нами передбачено, що тіа[9]циркулен (рис. 3 д) за електронною будовою повинен бути схожий на тіа[7]циркулен. Однак, в силу того, що тіа[9]циркулен є абсолютно пласким (група симетрії (D_{9h})) внесок нахиленої π -електронної системи у величину NICS(1) нівелюється, і внесок «паратропних» антиароматичних струмів є переважаючим над діатропною складовою.

Молекула тіа[10]циркулену (рис. 3е) є єдиною з досліджуваної серії, яка має гофровану будову в силу секторної кутової недостачі (рис. 3). Таким чином очевидно, що за структурним критерієм 10-електронний внутрішній цикл не може бути ароматичним, хоча у випадку плоскої гіпотетичної структури тіа[10]циркулену така ароматичність можлива. Викривлення політіофенової циклічної системи суттєво не впливає на ароматичні властивості тіофенових ланок.

Висновки

На основі топологічного аналізу функції розподілу електронної густини за методом Бейдера встановлено положення центрів тіофенових та внутрішніх [n]ануленових циклів. За розрахованими координатами критичних точок циклів проведено розрахунки незалежних від ядер хімічних зсувів (NICS) в наближенні незалежно-калібрувальних орбіталей (GIAO). Виходячи з розрахункових даних, магнітний критерій ароматичності у застосуванні до тіа[n]циркуленів дозволяє достовірно визначити наявність циклічного спряження та кільцевих струмів у цих молекулах та передбачити їх ароматичні властивості. Встановлено, що при n = 8-9 тіа[n]циркулени мають абсолютно пласку будову та задовольняють структурному та реакційному критеріям ароматичності. Ароматичність тіа[5]циркулену можна розглядати як систему з двох концентричних кіл – центрального пентадієнільного системою [14]анулену. n = 7 - 10циклу, оточеного При внутрішній шикл тіа[n]циркуленів є антиароматичним за магнітним критерієм з незначними відхиленнями для тіа[7]циркулену.

Список використаної літератури

- London F. Theorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques / F. London // J. Phys. Radium. – 1937. – Vol. 8, N 10. – P. 409.
- Zhongfang C. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion / C. Zhongfang, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. Rague Schleyer // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105, N 10. – P. 3842–3888.
- 3. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. М.: Мир, 2001. 532 с.
- 4. HyperChem(TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- 5. Режим доступу до програми: http://www.chemcraftprog.com.
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et. al. Gaussian 03, revision C. 02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- Baryshnikov G. V. Nucleus-independent chemical shift criterion for aromaticity in π-extended tetraoxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, M. Pittelkow, Christian B. Nielsen, Roberto Salcedo // J. Mol. Mod. – 2013. – Vol. 19, N 2. – P. 847–850.
- Bukalov S. S. Two modifications formed by "sulflower" C₁₆S₈ molecules, their study by XRD and optical spectroscopy (Raman, IR, UV–Vis) methods / S. S. Bukalov, L. A. Leites, K. A. Lyssenko, R. R. Aysin, A. A. Korlyukov, J. V. Zubavichus, K. Y. Chernichenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, M. Y. Antipin // J. Phys. Chem A. 2008. Vol. 112, N 43. P. 10949–10961.

| Одержано редакцією | 10.12.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Барышников Г. В., Мыкытюк О. Ю., Минаев Б. Ф., Минаева В. А. Исследование ароматичности тиа[n]циркуленов (n = 5-10) на основе квантовохимических расчетов независимых от ядер химических сдвигов. Квантовохимическим методом B3LYP/6-311++G (d, p) проведена оптимизация геометрических параметров и колебательных частот молекул тиа[n]циркуленов (n = 5–10). На основе топологического анализа электронной плотности по методу Бейдера установлено положение центров тиофеновых и внутренних [n]аннуленовых циклов, как координат соответствующих критических точек электронной плотности (по определению $\nabla \rho = 0$) типа (3, +1). На основе рассчитанных координат критических точек циклов проведены расчеты независимых от ядер собственных значений тензора магнитного экранирования (NICS) в приближении независимо-калибровочных орбиталей (GIAO) [1] в данных точках и на расстоянии до 3 Å (с шагом 0.5 Å) вдоль оси, перпендикулярной [п]аннуленових циклов. Показано, что магнитный плоскости критерий

ароматичности в применении к тиа[n]циркуленам позволяет достоверно определить наличие циклического сопряжения и кольцевых токов в этих молекулах и предусмотреть их ароматические свойства. Также установлено, что при n = 8–9 тиа[n]циркулены имеют абсолютно плоское строение и удовлетворяют структурному и реакционному критериям ароматичности.

Ключевые слова: *пиридин, азапроизводные пиридина, тиа[n] циркулены, независимые от ядер химические сдвиги, кольцевые токи, ароматичность.*

Summary. Baryshnikov G. V., Mykytyuk O. Yu., Minaev B. F., Minaeva V. A. Investigation of thia[n]circulenes (n = 5-10) on the basis of quantum-chemical calculations of the nucleus-independent chemical shifts. The optimization of geometric parameters and calculation of vibrational frequencies of the thia[n]circulenes molecules (where n = 5-10) was carried out by the B3LYP/6-311++G(d,p) quantum-chemical method. *The position of the centres of thiophene and inner[n]anulenes cycles being the coordinates of* the appropriate critical points of the electronic density (by definition) of the type (3, +1) was determined on the basis of the topological analysis of the electronic density according to the Bader's method. Calculations of the eigenvalues of magnetic shielding tensor based on GIAO approximation at the (3, +1) critical points and at a distance up to 3 Å (with an increments of 0.5 Å) along the axis which is perpendicular to the plane of the [n]annulens cycles were carried out on the basis of the calculated coordinates of the cycle critical points. It was shown that the magnetic criterion of aromaticity in application to thia[n]circulenes allows one to determine reliably the presence of cyclic conjugation and ring currents in these molecules and provide their aromatic properties. It was also determined that circulenes have the absolutely plane structure and meet the structural and reaction criteria of aromaticity *when n*=8–9.

Key words: *pyridine, pyridine aza derivatives, thia[n]circulenes, nucleus-independent chemical shifts, ring currents, aromaticity.*

УДК 543.068.8: 546.56+546.74+546.47

Т. Є. Кеда

ТЕСТ-МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II), Ni(II) I Zn(II) У ВОДАХ І ҐРУНТАХ

Розглянуто дані літератури щодо тест-методів визначення купруму(II), нікелю(ІІ) і цинку(ІІ) у водах і ґрунтах, як простих у виконанні та доступних для більшості науково-дослідних та контрольних лабораторій. Основну увагу приділено тест-методам, що поєднують сорбційне відокремлення і концентрування іонів металів сорбентами, модифікованими органічними реагентами. Такі готові аналітичні форми, завдяки утворенню інтенсивно забарвлених комплексних сполук на поверхні, є також найбільш перспективними для створення візуальних стандартних тест-шкал і можуть застосовуватись для експрес-аналізу не лише в умовах стаціонарної лабораторії, але й у "польових умовах", що є незамінним для екомоніторингу. Кращими для модифікації матрицями завдяки хімічній і механічній стійкості, відсутності власного поглинання, низькій вартості і комерційній доступності є кремнеземи. Для візуального тест-визначення Cu(II), Zn(II) і Ni(II) у водах і трунтах запропоновані твердофазні реагенти на основі іммобілізованих на кремнеземах органічних реагентах, зокрема 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу, 4-(2-піридилазо)-2-нафтолу, дитизону, 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу, ксиленолового оранжевого, фенантроліну і їхніх комплексних сполук. Методики з їх використанням характеризуються задовільною вибірковістю і високою чутливістю.
Ключові слова: купрум(II), нікель(II), цинк(II), візуальний тест-метод, кремнеземи, модифіковані сорбенти.

Вступ

Купрум, Цинк і Нікель – життєво необхідні хімічні елементи, мікрокількості яких забезпечують нормальні фізіологічні процеси. Купрум необхідний для процесу кровотворення, дихання клітин, Цинк і Нікель є незамінними металокомпонентами ферментних систем. Водночас їхнє надмірне споживання створює значну небезпеку для здоров'я людей: чинить загальну токсичну дію та може спричинити низку захворювань [1–3]. Ці елементи є пріоритетними антропогенними забруднювачами навколишнього середовища. Тому інформація про вміст Cu(II), Zn(II) і Ni(II) у природних об'єктах, зокрема грунтах і водах, і надійний аналітичний контроль необхідні для вирішення питань охорони навколишнього середовища і безпеки людської життєдіяльності. Гранично допустимі концентрації (ГДК) цих елементів у водах наведено у табл. 1.

Таблиця 1

| | Но | оматив, мг/л |
|---------|---|---|
| Елемент | Токсикологічний для питної води (ВООЗ) [4] | Санітарно-токсикологічний для водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового призначення [5] |
| Купрум | 2 | 1 |
| Цинк | 3* | 1.0** |
| Нікель | 0.07 | 0.1 |

| | н | но | 0 | Л | ог | IV | СЛ | ги | M | İŀ | :01 | HL | lei | ΗT | pa | ціі | i (| Cu | (II |). | N | li(| Π |) та | а | Zı | n(| ΊI |) י | v | во | Л | a |
|--|---|----|---|---|----|----|----|----|---|----|-----|----|-----|----|----|-----|-----|----|-----|----|---|-----|---|------|---|----|----|----|-----|---|----|---|---|
|--|---|----|---|---|----|----|----|----|---|----|-----|----|-----|----|----|-----|-----|----|-----|----|---|-----|---|------|---|----|----|----|-----|---|----|---|---|

Примітка. * – рівень безпечної для людини концентрації у воді; ** – загальносанітарний показник.

Купрум, Цинк і Нікель у природних об'єктах визначають переважно спектроскопічними методами [4, 6, 7]. Метод атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (AEC-I3П) є стандартним (ICO 11885) для визначення розчинних і нерозчинних форм Cu(II), Zn(II) і Ni(II), а також їхньої загальної кількості у питній, природній та стічних водах [6]. Однак безпосереднє застосування спектроскопічних методів з індуктивно-зв'язаною плазмою для аналізу природних об'єктів, зокрема природних вод, обмежене можливим матричним і міжелементним впливом. Наприклад, у методі мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (MC-I3П) Кальцій утворює оксиди з тією ж масою, що і 58Ni (42CaO), 60Ni (44CaO) [7]. Висока вартість обладнання і обслуговування методів AEC-I3П і MC-I3П суттєво обмежують їхню доступність для більшості контрольно-аналітичних і дослідних лабораторій.

Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС) – найбільш вживаний метод визначення Купруму, Цинку та Нікелю. ААС з атомізацією у полум'ї є стандартним (ICO 8288) для визначення Cu(II), Ni(II) і Zn(II) у воді. Проте цей метод непридатний для аналізу поза межами лабораторії, що потребує попередньої консервації проб води при їхньому відборі. Через низький вміст елементів для концентрування застосовують рідинну екстракцію токсичними органічними розчинниками.

Аналітичні лабораторії віддають перевагу спектрофотометричним (СФ) методам, які при невисокій вартості обладнання забезпечують добру відтворюваність результатів. Для СФ визначення Cu(II), Ni(II) і Zn(II) запропоновано низку методик з використанням органічних реагентів, що у своєму складі містять N,S-, N,O-, N- і S-донорні атоми. Більшість методик СФ визначення характеризуються незадовільними показниками вибірковості та чутливості.

Безпосереднє визначення мікроконцентрацій іонів важких металів у природних об'єктах за допомогою розглянутих методів не завжди можливе без попереднього концентрування. Традиційна рідинна екстракція – зазвичай довготривалий і трудомісткий метод, що потребує використання токсичних органічних розчинників. Екобезпечною альтернативою рідинній екстракції є твердофазна екстракція (ТФЕ). До того ж сорбційні методи зменшують собівартість і час пробопідготовки, характеризуються високими коефіцієнтами концентрування, дають змогу позбутися впливу матриці і вибірково визначати елементи в об'єктах різного типу [8–13]. З метою переведення визначуваної речовини у фазу сорбента застосовують різні способи [8], а саме: a) визначуваний ioн поглинають сорбентом, a потім «проявляють», оброблюючи реагентом, що утворює з сорбатом забарвлену комплексну сполуку; б) визначуваний іон спочатку переводять у комплексну сполуку шляхом взаємодії з органічним реагентом, а потім вилучають сорбентом; в) визначуваний іон вилучають сорбентом, модифікованим відповідним органічним реагентом. Утворення на поверхні сорбентів забарвлених комплексів дає змогу проводити визначення досліджуваної речовини також візуальним тест-методом (ВТ) як за умов стаціонарної лабораторії, так і безпосередньо на місці відбору проб без залучення висококваліфікованого персоналу [9, 12, 14].

Метою даної роботи було проведення аналізу даних літератури щодо існуючих тест-методів визначення мікрокількостей купруму(II), нікелю(II) і цинку(II) у природних об'єктах, зокрема водах і ґрунтах, з огляду на їхню чутливість і вибірковість, зручність застосування для екоаналітичного контролю.

Сорбенти

Для візуального визначення Cu(II), Zn(II) і Ni(II) використовують целюлозний папір, текстиль, пінополіуретан (ППУ), наповнені поліакрилнітрильні волокна (ПАНВ), кремнеземні порошки. До недоліків індикаторних паперів слід віднести неоднорідність матеріалу (беззольного фільтрувального паперу з бавовняного пуху). Це призводить до неоднорідності концентрацій іммобілізованих реагентів на тест-стрічках, і, як наслідок, погіршується відтворюваність визначення. Також до недоліків індикаторних паперів слід віднести можливість механічного руйнування паперу та його деструкцію з часом при дії кислот або лугів при зберіганні тест-засобів [15, 16]. Текстильні носії або ПАНВ з іммобілізованими на них реагентами мають короткий термін зберігання внаслідок руйнування реагентів на поверхні. Тому використовують переважно немодифіковані матеріали, на яких сорбують визначуваний елемент, а в подальшому обробляють реагентом, що збільшує час аналізу [17, 18].

Концентрації елементів визначають візуально за зміною забарвлення твердофазного реагенту, порівнюючи з кольоровою тест-шкалою, або за довжиною забарвленої зони тест-стрічок. У табл. 2–4 наведено характеристики методик тествизначення Cu(II), Zn(II) і Ni(II) у природних об'єктах, зокрема ґрунтах і водах. Видно, що кращою чутливістю характеризуються методики із використанням модифікованих кремнеземів [20–30].

Методики ВТ визначення купруму(II)

З табл. 2 видно, що серед методик тест-визначення Cu(II) найменшу межу виявлення (MB) (0.01 мг/л) забезпечує методика, що базується на реакції заміщення Pb(II) у комплексній сполуці з діетилдитіокарбаматом (Pb(ДДТК)₂) на Cu(II) на сорбенті силохром C-80 [28]. Однак одержання готової тест-форми довготривале: сорбент модифікують шляхом імпрегнування хлороформного екстракту Pb(ДДТК)₂ і висушують впродовж 1–2 діб.

Таблиця 2

| Носій / модифікатор (проявник) | Діапазон визначуваних концентрацій (МВ), мг/л | Зміна забарвлення | Час аналізу, хв | Об'єкт | Літ-ра |
|--|--|--|-----------------------|-------------------------------|--------|
| Целюлоза / Рb(ДДТК) ₂ | 0.1 – 50* | _ | 15 | Не вказано | [16] |
| Віскозний текстиль / Pb(ДДТК) ₂ | 0.05 – 10* | _ | 5 | Не вказано | [16] |
| ПАНВ-КУ-2 / (Na-ДДТК) | (0.05) | Світло-жовтий – коричневий | 20 | Річкова, водогінна вода | [17] |
| Ксерогель / ксиленоловий оранжевий | (0.7) | Жовтий – пурпурно- червоний | 20 | Вода | [26] |
| Силохром С-80 / (3 проявкою Рb(ДДТК) ₂) | 0.01 – 0.1 | Не вказано | 15 | Водогінна, морська вода | [28] |
| Silpearl / 1-(2-тіа- золілазо)-2-нафтол | 0.065 – 1.3 | Світло-рожевий – фіолетовий | 15 | Водогінна, річкова вода | [20] |
| Силікагель / цинк(II) дитизонат | (0.013) | Сіро-синій – червоно- коричневий | 5 | Грунт, вода | [23] |
| Силікагель / 1-(4-адамантил-2- тіазолілазо)-2-нафтол | 0.050 - 0.75 | Помаранчевий – червоно- коричневий | 5 | Вода, біологічні рідини | [24] |

Примітка: * – за довжиною забарвленої зони

На відміну від імпрегнування [28] або ковалентного прищеплення [27], спосіб одержання модифікованих кремнеземів шляхом адсорбції реагентів і комплексів з розчинів характеризується меншою тривалістю та трудомісткістю операцій модифікації і регенерації, а отже, і меншою собівартістю [6, 8, 20–25, 29]. Так, твердофазний реагент на основі іммобілізованого на мезопористому силікагелі цинк(ІІ) дитизонату характеризується легкістю одержання (час сорбції 5 хв), стійкістю модифікатора при зберіганні і у високомінералізованих розчинах, задовільною вибірковістю [23]. Чутливість розробленої ВТ методики визначення Cu(ІІ) у ґрунтах із його застосуванням у 10 разів вища, ніж стандартної атомно-абсорбційної методики.

Методики ВТ визначення цинку(II)

Найбільш чутливою є методика визначення Zn(II) (табл. 3) з використанням ксиленолового оранжевого, іммобілізованого на високодисперсному кремнеземі у вигляді комплексної сполуки з Fe(III) [21]. Методика придатна для BT цинку в питних водах в діапазоні концентрацій 13–130 мкг/л. Визначенню не заважають макро- і основні мікрокомпоненти води при їх вмісті на рівні ГДК; заважаючий вплив Fe(III) усувають введенням NaF; Pb(II) маскують CH₃COO⁻.

Високою контрастністю характеризується твердофазна реакція з утворенням різнолігандної комплексної сполуки Zn(II) у присутності бромфенолового синього з іммобілізованним на поверхні силікагелю фенантроліном [22]. Визначенню Zn(II) заважає Cd(II). Методику застосовано для ВТ визначення Zn(II) у ґрунті.

Таблиця 3

| Носій / модифікатор (проявник) | Діапазон визначуваних концентрацій (MB), мг/л | Зміна забарвлення | Час аналізу, хв | Об'єкт | Літ-ра |
|---|--|--|-----------------------|--------------------------------|--------|
| Целюлозний папір / хром(III) дитизонат | 0.05 - 500** | Коричнево- зелений – червоно- малиновий | 10–15 | Вода, ґрунти | [15] |
| Текстиль з вінілпіриди- нієвими групами / (дитизон) | 0.1 – 1 | Жовтогарячий – малиновий | 5–7 | Річкова, колодязна вода | [18] |
| Silpearl / 1-(2- тіазолілазо)-2- нафтол | 0.065 – 1.3 | Жовтогарячий – фіолетовий | 15 | Водогінна, річкова вода, | [20] |
| Silpearl / ЧАС+ксилено- ловий оранжевий | 0.013 - 0.130 | Жовтий — червоний | 5 | Питна вода | [21] |
| Силікагель / 1,10-фенантролін (бромфеноловий синій*) | 0.016 - 0.13 | Білий – фіолетовий | 5 | Грунти | [22] |
| Силікагель / 1-(4- адамантил-2- тіазолілазо)-2- нафтол | 0.2 – 1.0 | Помаранчевий – фіолетовий | 5 | Вода, біологічні рідини | [24] |

Характеристика методик тест-визначення Zn(II) у природних об'єктах

Примітка: **- реагент у розчині

Методики ВТ визначення нікелю(II)

Для вибіркового ВТ визначення Нікелю (табл. 4) запропоновано використання волокнистих матеріалів, що наповнені катіонітом КУ-2 [17]. Сорбцію нікелю(ІІ) на диски носіїв проводять із слабкокислих розчинів (pH = 4–6) у динамічному режимі; в подальшому диски обробляють розчином диметилгіоксиму. МВ Нікелю у такий спосіб на рівні ГДК для питної води.

Таблиця 4

| Носій /модифікатор | Зміна забарвлення | МВ, мг/л | Не заважають визначенню (кратні кількості) | Час аналізу, хв | Літ-ра |
|--|------------------------------------|-------------|---|-----------------------|--------|
| ПАН-КУ-2 з проявкою диметилгліоксимом | Світло-жовтий – червоний | 0.1 | Zn(II), Cd(II) (100), Fe(III), Mn(II), Co(II) (5) | 10 | [17] |
| ППУ / рубеановоднева кислота | Не вказано | 0.02 | Co(II) (0,2), Cu(II), Zn(II), Pb(II) (5), Fe(III) (10), Cd(II), Mn(II) (50), | 10 | [19] |
| Силікагель / 1-(4-адамантил-2- тіазолілазо)-2-нафтол | Помаранчевий – бузковий | 0.050 | Co(II), Cu(II), Zn(II) (5), Fe(III) (50), | 15 | [24] |
| Silpearl / цинку(II) 4-(2-піридилазо)-2- нафтолат | Жовтий – червоно- фіолетовий | 0.003 | Co(II) (3), Cu(II)(+S ₂ O ₃ ²⁻) | 20 | [29] |

Характеристика методик тест-визначення Ni(II) у водах

З табл. 4 видно, що найнижча межа виявлення у методики ВТ визначення Ni(II) з іммобілізованою на силікагелі комплексною сполукою цинку(II) з 4-(2-піридилазо)-2нафтолом [29]. Поступається їй чутливістю, однак переважає за вибірковістю і стійкістю модифікатора, як при зберіганні, так і у високомінералізованих розчинах, методика з використанням твердофазного гетерилазореагенту – 1-(4-адамантил-2тіазолілазо)-2-нафтолу [24].

Висновки

Аналіз даних літератури показав, що для визначення Cu(II), Ni(II) та Zn(II) у водах і ґрунтах науково-дослідні та контрольні лабораторії можуть використовувати різноманітні інструментальні чи тест-методи визначення. Застосування більшості методів через низькі концентрації металів і матричні впливи можливе лише після попереднього концентрування.

Вигідним є поєднання сорбційного відокремлення і концентрування модифікованими сорбентами з одночасним детектуванням у фазі сорбенту спектроскопічними методами. Такі аналітичні форми, завдяки утворенню інтенсивно забарвлених комплексних сполук на поверхні, є також найбільш перспективними і для створення візуальних тестів для експрес-аналізу не лише в умовах стаціонарної лабораторії, але й у "польових умовах", що є незамінним для екомоніторингу. Серед матриць завдяки ряду переваг вигідно вирізняються модифіковані кремнеземи.

Твердофазні реагенти на основі іммобілізованих на кремнеземах органічних реагентів, зокрема 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу, 4-(2-піридилазо)-2-нафтолу, дитизону, ксиленолового оранжевого, фенантроліну і їхніх комплексних сполук, виявились ефективними для ВТ визначення Cu(II), Zn(II) і Ni(II) у водах і грунтах.

Список використаної літератури

- WHO (2003) Zinc in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinkingwater quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/17) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.who.int/water_sanitation_health
- WHO (2005) Nickel in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/05.08/55). [Електронний pecype]. – Режим доступу: http://www.who.int/water_sanitation_health
- WHO (2003) Copper in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization(WHO/SDE/WSH/03.04/88). [Електронний pecypc]. – Режим доступу:http://www.who.int/water_sanitation_health
- 4. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1996. [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://www.who.int/water_sanitation_health
- 5. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. М.: Химия. 1984. 448 с.
- 6. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: энциклопедический справочник / [авт.-сост. Фомин Г. С.]. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Протектор. 2000. 848 с.
- Komjarova I. Comparison of liquid–liquid extraction, solid-phase extraction and co-precipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater / I. Komjarova, R. Blust // Anal. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 576. – P. 221–228.
- 8. Запорожец О. А. Иммобилизованные аналитические реагенты. Обзор / О. А. Запорожец, О. М. Гавер, В. В. Сухан // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 7. С. 702–712.
- 9. Саввин С. Б. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов / С. Б. Саввин, В. П. Дедкова, О. П. Швоева // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 3. С. 203–217.
- Camel V. Solid phase extraction of trace elements. Review / V. Camel // Spectrochim. Acta, Part B. 2003. Vol. 58. – P.1177–1233.

- 11. Золотов Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, Е. И. Моросанова [и др.] // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 41–66.
- 12. Вода. Индикаторные системы / [В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будников, Н. М. Чернавская], под ред. Ю. А. Арского. М.: ВИНИТИ РАН, ЭКОНИКС. 2002. 256 с.
- Determination of Heavy Metals and Rare Earth Elements in Environmental Samples by ICP-MS after Solid Phase Preconcentration with Chelating Resin Fibers and Anion Exchanger Filters / K.-H. Lee, Y. Muraoka, M. Oshima [et. al] // Analytical Sciences. – 2004. – Vol. 20, № 1. – P. 183–189.
- 14. Золотов Ю. А. Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. М.: Едиториал УРСС. 2002. 304 с.
- 15. Амелин В. Г. Применение в тест-методах индикаторных бумаг, содержащих дитизонаты металлов / В. Г. Амелин // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 7. С. 753–757.
- Амелин В. Г. Ткани из искусственных и натуральных волокон с иммобилизованными реагентами в химических тест-методах анализа / В. Г. Амелин, А. В. Третьяков // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 4. – С. 430–435.
- 17. Дедкова В.П. Тест-метод определения Cu(II), Ni(II) и Cr(VI) из одной пробы / В.П. Дедкова, О.П. Швоева, С.Б. Саввин // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 8. С. 851–855.
- Швоева О. П. Создание новых оптосенсоров для определения тяжелых металлов. Разработка оптосенсора на ионы цинка / О. П. Швоева, В. П. Дедкова, С. Б. Саввин // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 11. – С. 1184–1188.
- 19. Атаманиченко Я. А. Тест-методы определения никеля (II) в питьевой воде / Я. А. Атаманиченко, Р. П. Панталер, А. Б. Бланк // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2, № 1. С. 35–39.
- Zaporozhets O. A. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2naphthol / O. A. Zaporozhets, N. I. Petruniok, O. Bessarabova, V. V. Sukhan // Talanta. – 1999. – Vol. 49. – P. 899–906.
- 21. Запорожец О. А. Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованого на кремнеземе ксиленолового оранжевого / О. А. Запорожец, Л. Е. Цюкало // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 4. С. 434–439.
- 22. Запорожец О. А. Сорбционно-спектрофотометрическое и тест-определение цинка (II) в виде разнолигандного комплекса с 1,10-фенантролином и бромфеноловым синим / О. А. Запорожец, Л. С. Иванько, Л. В. Быкова // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 1. С. 29–34.
- 23. Запорожец О. А. Сорбционно-спектроскопическое и тест-определение Cu(II) с помощью иммобилизованного на силикагеле дитизоната цинка / О. А. Запорожец, Т. Е. Кеда, И. М. Богославец // Химия и технология воды. 2005. Т. 22, № 6. С. 549–557.
- 24. Zaporozhets Olga. Visual test determination of Cu, Zn and Ni ions using solid-phase 1-(4-adamantyl-2-thiasolylazo)-2-naphthol / Olga Zaporozhets, Tetiana Keda, Olena Maniak, Olena Iakovchuk, Lesia Kovalenko // 6th International Chemistry conference Toulouse-Kiev: posters. Touluse. 2011. P. 47.
- 25. Запорожець О. А. Твердофазно-спектрофотометричне визначення нікелю та цинку іммобілізованим дитизоном / О. А. Запорожець, Л. С. Зінько, Т. Є. Кеда, К. П. Левченко, І. В. Притика // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2, № 1. С. 62–69.
- 26. Холин Ю. В. Органно-кремнеземные материалы с иммобилизованным ксиленоловым оранжевым и кальцеином: получение, физико-химические свойства, обнаружение ионов металлов / Ю. В. Холин, С. В. Корнеев, И. В. Христенко [и др.] // Методы и объекты химического анализа. 2008. Т. 3, № 1. С. 64–74.
- Тихомирова Т. И. Сорбционно-спектроскопическое определение меди, ртути и аминов с использованием химически модифицированных кремнеземов / Т. И. Тихомирова, М. В. Кузнецова, В. И. Фадеева [и др.] // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 8. С. 816–820.
- 28. Иванов В. М. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах / В. М. Иванов, Г. А. Кочелаева // Вестн. Моск. ун-та, серия 2 "Химия". 2001. Т. 42, № 2. С. 103–105.
- 29. Запорожец О. А. Визуальный тест-метод для определения Ni(II) на основе иммобилизованого на кремнеземе 4-(2-пиридилазо)-2-нафтолата цинка / О. А. Запорожец, Н. И. Петрунек, Е. В. Калиниченко // Химия и технология воды. 1999. Т. 21, № 1. С. 14–20.
- 30. Азарова Ж. М. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и диметилглиоксимом. Индикаторные трубки для определения никеля / Ж. М. Азарова, Е. И. Моросанова, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 714–718.

| Одержано редакцією | 03.12.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Кеда Т. Е. Тест-методы определения Cu(II), Ni(II) и Zn(II) в водах и почвах. Рассмотрены данные литературы по тест-методам определения меди(II), никеля(II) и цинка(II) в водах и почвах, как простые в применении и доступные для большинства научно-исследовательских и контрольных лабораторий. Основное сорбционное внимание уделено тест-методам, сочетающим отделение и концентрирование ионов металлов сорбентами, модифицированными органическими реагентами. Такие аналитические формы, благодаря образованию интенсивно окрашенных комплексных соединений на поверхности, являются также наиболее перспективными для создания визуальных стандартных тест-шкал и могут применяться для экспресс-анализа не только в условиях стационарной лаборатории, но и в "полевых условиях", что является незаменимым для экомониторинга. Лучшими для модификации матрицами, благодаря химической и механической стойкости, отсутствию собственного поглощения, низкой стоимости и коммерческой доступности, являются кремнеземы. Для визуального тест-определения Cu(II), Zn(II) и Ni(II) в водах и почвах предложены твердофазные реагенты на основе иммобилизованных на кремнеземах органических реагентов, в том числе 1-(2тиазолилазо)-2-нафтола, 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтола, 4-(2пиридилазо)-2-нафтола, дитизона, ксиленолового оранжевого, фенантролина и их комплексных соединений. Методики с их использованием характеризуются удовлетворительной избирательностью и высокой чувствительностью.

Ключевые слова: купрум(II), никель(II), цинк(II), визуальний тест-метод, кремнеземы, модифицированные сорбенты

Summary. Keda T. Ye. Test methods of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) determination in water and soils. The analysis of earlier reported test methods of copper(II), nickel(II) and zinc(II) determination in waters and soils was carried out as these methods are known to be simple and accessible for most research and quality control laboratories. Special attention was given to the test methods combining sorption separation and concentrating of the analyte using sorbents modified with organic reagents. Due to the intense coloured complexes formed on their surface these analytical forms are also promising for the creation of visual standard test scales and can be used for the rapid analysis "in the field" needed in environmental monitoring. The most convenient matrix for the modification is silica due to its chemical and mechanical stability, absence of its own absorption, low cost and commercial availability. Solid-phase reagents on the base of silica modified with organic reagents, in particular 1-(2-1-(4-adamantyl-2-tiazolilazo)-2-naphthol, tiazolilazo)-2-naphthol, 4-(2-pyridylazo)-2naphthol, dithizone, xylenol orange, phenanthroline and their complex compounds have been proposed for the visual test determination of Cu(II), Zn(II) and Ni(II) in water and soils. Such methods are rather selective and highly sensitive.

Key worlds: *copper(II), nickel(II), zinc(II), visual test method, modified sorbents.*

УДК 544.654.076.324.2

О. П. Шевченко, О. А. Лут, О. І. Аксіментьєва

ВІДНОВЛЕННЯ САЛІЦИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ЕЛЕКТРОДАХ, МОДИФІКОВАНИХ ХРОМОМ

З використанням циклічної вольтамперометрії вивчено процес електрохімічного відновлення саліцилової кислоти на поверхні наноструктурованих і гладких електродів з електроосадженим хромом. Встановлено, що процес відновлення на обох електродах необоротний і протікає при близьких значеннях електродного потенціалу, проте на

електроді відбувається наноструктурованому майже удвічі інтенсивніше. Встановлено, що природа першого максимуму, який відповідає потенціалу -0.4– -0.5 В, пов'язана із розрядом іона гідроксонію. Процес відновлення досліджуваного деполяризатора проходить при потенціалах, близьких до -1.0 В, що відповідає другому максимуму струму на вольтамперній кривій. Струми відновлення зростають пропорційно концентрації саліцилової кислоти ЯК на гладкому, так i наноструктурованому електроді, що може бути використане для вольтамперометричного визначення СК у водних розчинах. Розраховані з даних вольтамперометрії коефіцієнти дифузії і константи швидкості процесу на поверхні гладких та наноструктурованих електродів добре корелюють між собою, що свідчить про подібний механізм електровідновлення.

Ключові слова: вольтамперометрія, саліцилова кислота, наноструктуровані електроди, електроосаджений хром.

Вступ

Важлива біологічна, аналітична і промислова роль саліцилової кислоти (СК), її широке застосування в медицині, виробництві біологічних препаратів, ліків, харчових продуктів [1, 2] обумовлюють стійкий інтерес дослідників до реакцій перетворення СК, особливо тих, що супроводжуються перенесенням електронів в окиснювальних чи відновлювальних процесах [3–8]. Водночас токсикологічна дія великих концентрацій СК зумовлює необхідність пошуку методів її визначення та утилізації як у виробництві лікарських препаратів, так і при очистці стічних вод [7, 8].

Зручним методом моделювання реакцій, що супроводжуються перенесенням електронів, зокрема, біологічно активних сполук, є електрохімічний, де в ролі окисника чи відновника виступає поверхня електрода. Проте при вивченні електрохімічної поведінки СК основна увага приділяється процесам окиснення на електродах різної природи (склографіт [4], PbO₂ [5], платина [7], легований бором алмаз [6, 7]), тоді як відновленню цієї речовини приділяється значно менше уваги.

Полярографічне відновлення аліфатичних і ароматичних карбонових кислот у водних і неводних розчинниках дає чітку хвилю в області катодних потенціалів E = -1.7 - -2.3 В, пов'язану з відновленням гідроген-іонів [9, 10]. При цьому утворюється аніон RCOO⁻, який відновлюється дуже важко, особливо в інтервалі середніх рН і в неводних розчинниках [10], тому виникає необхідність застосування непрямих методів з використанням амальгами натрію [9]. Електровідновлення СК теоретично можливе і на твердих електродах з достатньо високою перенапругою виділення водню, однак майже не використовується [10]. Відомо, що інтенсивне відновлення органічних сполук на металевих електродах можливе не тільки за рахунок збільшення їх геометричної поверхні, але й існування особливого її стану [11]. В цьому плані значний інтерес представляють наноструктуровані металеві електроди типу "кластер-глобула-поверхня" [12] на основі нікелю.

Наноструктуровані поверхні нікелю достатньо ефективні в процесах відновлення органічних сполук, зокрема, бензойної кислоти, тіамін броміду та ін. [13, 14], однак відновлення СК на таких електродах протікає важко. Підвищення перенапруги водню і покращення зносостійкості поверхні нікелю можна досягнути за рахунок хромування, що легко здійснюється електрохімічним осадженням хрому з розчинів його солей.

Метою роботи є вивчення процесу відновлення саліцилової кислоти на поверхні наноструктурованих і гладких електродів, модифікованих мікрокількостями хрому.

Наноструктуровані металеві електроди були виготовлені методом іонноплазмового напилення нікелевої пластини згідно [12]. Їх товщина становила близько $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ м, на горизонтальній поверхні пластинки з одного боку розташовані нікелеві наноструктуровані елементи – конуси (рис. 1), розподілені практично рівномірно по всій поверхні. Згідно даних скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), отриманих за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-100У, вершини конусів розташовані паралельно одна відносно одної і мають однакову висоту. Вершини не містять дефектів у вигляді загинів чи горизонтальних площадок, бічна поверхня конуса гладка. Такі наноструктуровані елементи жорстко закріплені на поверхні і складають з нею монолітну структуру. Поверхнева концентрація елементів у масиві становить 10^9 м^{-2} .

Методика досліджень

Для отримання модифікованого хромом електрода використовували стандартну електрохімічну комірку, в якій робочим електродом була пластинка наноструктурованого нікелю, допоміжним електродом – платинова платинована пластинка з видимою поверхнею 7·10⁻⁴ м², електрод порівняння – насичений аргентум-хлоридний. Всі значення потенціалів вказані відносно аргентум-хлоридного електрода. Як джерело живлення використовували потенціостат ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8.



Рис. 1. СЕМ зображення наноструктурованої поверхні нікелевих електродів (х1400)

Осадження хрому на вершини нікелевих структур проводили з розчину (CrO₃ 150 г/л, H₂SO₄ 2.5 г/л) при температурі 293 К шляхом надання імпульсу струму при потенціалі -0.71 В по відношенню до аргентум-хлоридного електроду в потенціостатичних умовах протягом часу, що не перевищував декількох секунд. Конусоподібна форма гостряка забезпечує на вершині найбільший коефіцієнт підсилення електричного поля. Така нерівномірність у розподілі потенціалу приводить до того, що мікрокількості хрому осаджуються лише на вершині конуса, а не на всій поверхні електроду. Додаткове осадження хрому шляхом накладання імпульсу струму навряд чи утворить компактні маси цього металу. Швидше всього на гостряках утвориться активна аморфна або кластерна маса з окремих атомів чи груп атомів. Для одержання декількох шарів електролітичного хрому на гладких електродах осадження проводили протягом 5 хвилин. Поляризаційні криві знімали у розчинах 0.004-0.0065 М саліцилової кислоти, фоновим розчином слугував 0.5 М LiClO₄ марки "х.ч.". Швидкість накладання потенціалу становила v= 1·10⁻¹ - 2·10⁻² В/с. Виміри проводили без примусового перемішування розчину при температурі 293±3 К. Для видалення атмосферного кисню перед кожним вимірюванням протягом 15-20 хвилин через комірку барботували очищений аргон. Вольтамперометричні криві реєстрували за допомогою комп'ютерної програми Science Plotter.

Результати та їх обговорення

Встановлено, що відновлення СК на поверхні гладкого хромованого електроду протікає необоротно, при цьому широка хвиля катодного струму спостерігається в інтервалі E = -0.67 - -1.1 В з максимумом струму при E = -0.97 - -1.01 В (рис. 2, а) і потенціалом півхвилі $E_{1/2} = -0.76$ В. На наноструктурованому нікелевому електроді, модифікованому мікрокількостями хрому, відновлення СК також відбувається необоротно, проте на катодній ділянці кривої, на відміну від попереднього процесу, спостерігається два максимуми струму.

Перший максимум струму відповідає потенціалу -0.45 – -0.55 В. Імовірно, природа даного максимуму струму пов'язана з розрядом іонів гідроксонію. Введення в нейтральний розчин фона сульфатної кислоти в значній мірі підкислює його (pH = 0.88), а це полегшує розряд іонів гідроксонію (рис. 2, б). Це підтверджується дослідженнями з електрохімічного відновлення іонів гідроксонію на гострійних структурах нікелю, модифікованих хромом, в розчинах сульфатної кислоти з таким же значенням рН, як і в досліджуваному розчині. Потенціал першого максимуму співпадає з потенціалом початку відновлення водню, одержаного на фоновій кривій. На катодній ділянці вольтамперограми, одержаної на гладкому хромованому електроді, чіткий максимум не спостерігається. Це пов'язано із вищою перенапругою виділення водню на поверхні гладких електродів. Тому на кривій спостерігається ледве помітна хвиля, яка плавно переходить у максимум струму, що відповідає потенціалу розряду деполяризатора. Другий максимум струму для наноструктурованого електроду близький до гладкого електроду в області потенціалів E = -0.98 - -1.02 В (рис. 2, б). Причиною цього може бути близька природа електрохімічних процесів, яка пов'язана з розрядом саліцилової кислоти.



Рис. 2. Циклічні вольтамперограми відновлення 0.004 М саліцилової кислоти на гладкому хромованому електроді *(а)* і модифікованому хромом наноструктурованому електроді *(б)* при швидкості розгортки 2·10⁻² B/c (pH = 0.88; T = 293 K) від концентрації деполяризатора: 1– 0.0065 M; 2 – 0.005 M; 3 – 0.004 M.

Струми відновлення зростають пропорційно концентрації саліцилової кислоти (рис. 3, *a*) як на гладкому, так і наноструктурованому електроді, що може бути використане для визначення СК у водних розчинах.



Рис. 3. (*a*) – залежність струму катодних максимумів від концентрації саліцилової кислоти при швидкості розгортки потенціалу 0.02 В/с; (*б*) – залежність струму катодних максимумів від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу при концентрації деполяризатора 0.005 М; 1– гладкий електрод; 2 – наноструктурований електрод.

Залежність струму катодних максимумів від швидкості розгортки (в степені 1/2) для обох електродів має однаковий нахил (рис. 3, б), що може свідчити про подібний механізм відновлення.

Отримана експериментальна залежність $E_{\text{мах}} - \lg \upsilon$ лінійна для обох досліджуваних електродів (рис. 4), причому прямі, отримані за різних концентрацій СК, мають однаковий кут нахилу, що характерно для необоротних процесів.



Рис. 4. Залежність потенціалу піку відновлення саліцилової кислоти на нікелевому наноструктурованому електроді з додатково осадженим хромом від логарифма швидкості розгортки потенціалу при концентраціях СК: 1–0.004 М; 2–0.005 М.

За даними вольтамперометричних кривих проведено розрахунок константи швидкості та коефіцієнта дифузії процесу відновлення СК для гладкого та наноструктурованого електродів (табл.).

Таблиця

| Тип електрода | Константа швидкості, k _s | Коефіцієнт дифузії, D |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Гладкий | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | $9.4 \cdot 10^{-6}$ |
| Наноструктурований | $3.5 \cdot 10^{-3}$ | $6.6 \cdot 10^{-6}$ |

Експериментально одержані кінетичні параметри відновлення саліцилової кислоти на електродах, модифікованих хромом

Із даних табл.. видно, що процес відновлення саліцилової кислоти протікає в 1.6 рази інтенсивніше на наноструктурованому електроді порівняно з гладким. Отже, для практичного застосування можуть бути рекомендовані електроди з наноструктурованою поверхнею, модифіковані мікрокількостями хрому.

Список використаної літератури

- 1. Raskin I. Role of Salicylic Acid in Plants / I. Raskin // Annu. Rev. Plant Physiol. and Plant Mol. Biol. 1992. Vol. 43, N6. P. 439–463.
- Абросимов В. К. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / В. К. Абросимов, А. В. Агафонов, Р. В. Чумакова. М.: Наука. 2001. 403 с.
- Neumayr M. Flow-injection analysis with electrochemical detection for determination of salicylic acid in pharmaceutical preparations / M. Neumayr, G. Friedrich, F. Sontag Pittner // Anal. Chim. Acta. – Vol. 273, N.1–2 (1993). – P. 469–475.
- 4. Torriero A. Voltammetric determination of salicylic acid in pharmaceuticals formulations of acetylsalicylic acid / A. Torriero, J. Luco, L. Sereno, J. Raba // Talanta. Vol. 62, N. 2. 2004. P. 247–254.
- 5. Ai S. Study on production of free hydroxyl radical and its reaction with salicylic acid at lead dioxide electrode / S. Ai, Q. Wang, H. Li, L. Jin // J. Electroanal. Chem. 2005. Vol. 578, N 2. P. 223–229.
- Chailapakul O. The electrooxidation of organic acids at boron-doped diamond electrodes / O. Chailapakul, E. Popa, H. Tai // Electrochem. Comm. – 2000. – Vol. 2. – P. 422–426.
- Guinea E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide / E. Guinea, C. Arias, P. Cabot, J. Garrido, R. Rodríguez, F. Centellas, E. Brillas // Water Res. – 2008. – Vol. 42, N 1–2. – P. 499–511.
- 8. Дресвянников А. Ф. Очистка промышленных сточных вод путем непрямого электрохимического окисления карбоциклических соединений / А. Ф. Дресвянников, А. В. Желовицкая // Вода: химия и экология. 2011. № 12. С. 38–44.
- 9. Войткевич С. А. Получение салицилового альдегида методом непрямого электровосстановления салициловой кислоты / С. А. Войткевич, В. Г. Хомяков. Труды ВНИИСНДВ. 1952. Вып. 1. 62 с.
- 10. Органическая электрохимия / [М. Бейзер, Х. Лунд.], пер. с англ. В. А. Петросяна и Л. Г. Феоктистова. М.: Химия. 1988. 456 с. (В 2 кн., кн. 1).
- 11. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / П. Делахей М.: Мир. 1967. С. 278–285.
- 12. Лаврентович Я. И. Массивы острийных структур на металлической поверхности / Я. И. Лаврентович, Ю. Н. Коноплев, В. Г. Зайцев // Поверхность. 1991. Т. 9. С. 63–67.
- 13. Шевченко О. П. Наноструктуровані металеві поверхні як електродні матеріали при дослідженні електровідновлення органічних кислот // О. П. Шевченко, О. А. Лут, О. І. Аксіментьєва // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. 2010. В. 174. С. 111–116.
- Shevchenko O. Highly sensitive sensor for detection of vitamin B₁ on the nanostructural surface of nickel / O. Shevchenko, O. Lut, O. Aksimentyeva // Sens. Electronics and Microsystem Technol. – 2011. – T. 2 (8), N 1. – P. 69–73.

| Одержано редакцією | 13.12.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Шевченко А. П., Лут Е. А., Аксиментьева Е. И. Восстановление салициловой кислоты на наноструктурированных электродах, модифицированных хромом. С использованием ииклической вольтамперометрии изучен процесс электрохимического восстановления салициловой кислоты на поверхности наноструктурированных и гладких электродов с электроосажденным хромом. Установлено, что процесс восстановления на обоих електродах необратим и электродного протекает при близких значениях потенииала. однако на наноструктурированном происходит электроде почти вдвое интенсивнее. Установлено, что природа первого максимума, соответствующего интервалу потенциалов -0.45 – -0.5 В, связана с разрядом иона гидроксония. Процесс восстановления исследованного деполяризатора протекает при потенциалах, близких к -1.0 В, что соответствует второму максимуму тока на вольтамперной кривой. Токи восстановления возрастают пропорционально концентрации салициловой кислоты как на гладком, так и наноструктурованом электроде, что может быть использовано для вольтамперометрического определения салициловой кислоты в водных растворах. Рассчитанные из данных вольтамперометрии коэффициенты диффузии и константы скорости процесса на поверхности гладкого и наноструктурированного электродов хорошо коррелируют между собой, что свидетельствует о подобном механизме электровосстановления.

Ключевые слова: вольтамперометрия, салициловая кислота, наноструктурированные электроды, электроосажденный хром.

Summary. Shevchenko O. P., Lut O. A., Aksimentyeva O. I. Reduction of the salicylic acid on the nanostructured electrodes modified by chrome. The electrochemical reduction of salicylic acid on the surface of smooth and nanostructured electrodes with electrodeposited chromium it was studied using cyclic voltammetry. It has been found that the reduction process on both electrodes is irreversible and occurs at the similar electrode potentials, but on the nanostructured electrode it is almost twice as intense. It found that the nature of the first peak, corresponding to the potential range -0.45– -0.5 V, associated with the discharge of hydroxonium ion. The reduction process of studied depolarizer proceeds at potentials close to - 1.0 V, which corresponds to the second current maximum on the current-voltage curve. It has been studied that the reduction currents increase proportionally to the concentration of salicylic acid for both the smooth and nanostructured electrode cases, which can be used for the voltammetric determination of salicylic acid in aqueous solutions. The diffusion coefficients and the rate constant on the surface of smooth and nanostructured electrodes calculated from the voltammetric data are well correlated, suggesting a similar mechanism of electroreduction.

Key words: *voltammetry, salicylic acid, nanostructured electrodes, electrodeposited chromium.*

УДК 543.54

Н. І. Смик

МЕТОД КАПІЛЯРНОГО ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ У СОКАХ

Проаналізовано результати застосування сучасних фізико-хімічних методів для визначення вмісту органічних кислот в продуктах харчування, зокрема, соках. Показано, що з огляду на можливість одночасного визначення кількох компонентів у пробі, мінімальну пробопідготовку, невисоку собівартість і високу швидкість аналізу, обернено-фазовий капілярний зонний електрофорез з прямим УФ-детектуванням є найбільш придатним для цього методом. Досліджено вплив низки факторів на ефективність розділення ряду органічних кислот. Встановлені оптимальні умови їхнього визначення: 25 мМ фосфатний буфер з рН 6.25 й додаванням 0.2 мМ цетилтриметиламонію броміду, 0.25 мМ солі Mg^{2+} та 0.1 % за об`ємом ацетонітрилу, напруга 20 кВ, електрокінетичне введення пробы при дії напруги 10 кВ протягом 3 с, пряме УФ детектування при $\lambda=230$ нм. Показано, що в запропонованих умовах за 12.5 хвилин досягається розділення шести низькомолекулярних органічних кислот: щавелевої, винної, яблучної, бурштинової, молочної та лимонної, наявність та співвідношення концентрацій яких дуже важливі для встановлення якості та походження фруктових соків.

Ключові слова: капілярний електрофорез, низькомолекулярні органічні кислоти, аналіз соків, пряме УФ детектування, обернено-фазовий електрофорез.

Вступ

Проблема контролю якості продукції харчової промисловості останнім часом стає все більш актуальною, у зв'язку з почастішанням випадків фальсифікації та підробки продуктів харчування. Зокрема, наявність та кількість певних органічних кислот (ОК) в соках може бути індикатором їхньої якості і свіжості й вказувати на можливе джерело сировини, з якої вони виготовлялись. Певні ОК надходять з сировини, з якої виготовляють соки, де вони утворюються природним шляхом внаслідок протікання біохімічних процесів. Саме комбінація ОК в природних соках впливає на органолептичні властивості (смак, колір та аромат), стабільність і мікробіологічний склад цих напоїв [1, 2]. Лимонну, фумарову, яблучну та сорбінову кислоти, за дозволом міжнародної організації Food and Drag Administration [3], можна застосовувати як підкислювачі при виробництві соків, винну кислоту – як пасиватор, а пропіонову кислоту – як антимікробну добавку. Наявність і вміст молочної кислоти дозволяє слідкувати за початком та глибиною протікання процесів бродіння та ферментації [4–6]. Еволюція винної та яблучної кислот корисна для перевірки процесу дозрівання винограду [7]. Контролюючи наявність і кількісні співвідношення певних органічних кислот, можна виявляти фальсифіковану продукцію, коли дорогі натуральні складові соку замінюються на більш дешеві, синтетичні.

Отже, метод який має застосовуватись для рутинного визначення кислот в соках, повинен відповідати наступним вимогам: можливість багатокомпонентного аналізу, селективність, чутливість, простота пробопідготовки (або взагалі її відсутність), експресність, низька собівартість аналізу.

Оскільки проблема визначення ОК у фруктах, овочах, соках та винах є досить актуальною протягом довгого часу, існує багато методів її вирішення. На ранніх етапах дослідження використовували спектрофотометричні та ензимні методи. Для їх реалізації ОК виділяли з матриці шляхом іонного обміну з наступним вилученням у водну фазу, де відбувалося утворення забарвленої сполуки з органічним реагентом [8, 9] чи коферментом НАДН (нікотинамідаденіндинуклеотид, відновлена форма) або НАДФН (нікотинамід аденіндинуклеотид фосфат, у відновленій формі) [10–14]. Такі методи виявилися недостатньо вибірковими, доволі трудомісткими і обмеженими, оскільки не дають змогу визначати вміст деяких важливих кислот. Останнім часом, лише ферментативні методи застосовуються як еталонні для перевірки результатів, отриманих іншими методами [15, 16].

Більш ефективними виявилися хроматографічні методи. Існують методики ідентифікації та розділення винної, яблучної, молочної, янтарної та лимонної кислот в

соках та винах методом тонкошарової хроматографії [17, 18]. Застосування високочутливого і селективного методу газової хроматографії (ГХ) при визначенні ОК обмежується необхідністю їхнього попереднього відділення від складної матриці соку та дериватизації [19–22], що істотно збільшує час аналізу. Тому останнім часом ГХ мало використовується для визначення ОК. Високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) має більш широке застосування для визначення ОК в продуктах харчування завдяки високій відтворюваності (більше 95%) і задовільній роздільній здатності [9, 23-30]. Але визначення потребує великих затрат часу та ресурсів на пробопідготовку [2, 31-34], високої кваліфікації персоналу і високовартісного обладнання. Кращої роздільної здатності без попередньої дериватизації та відділення матриці при визначенні вмісту ОК в соках можна досягти із застосуванням іонообмінної хроматографії (IX) [35]. Це пов'язане із використанням в IX кондуктометричного детектора з пригніченням електропровідності фонового розчину [36], який майже на порядок чутливіший за УФ-детектор, що зазвичай застосовують в ВЕРХ. Однак високовартісні колонки й необхідність жорсткого дотримання умов хроматографування обмежують застосування цього методу для рутинного аналізу.

В останні роки для визначення органічних кислот в найрізноманітніших матрицях, таких як клінічні зразки, об`єкти природного середовища, харчові продукти, найчастіше застосовують капілярний електрофорез як альтернативу хроматографії [37, 38]. Бурхливий розвиток цього методу для аналізу продуктів харчування підтверджується великою кількістю публікацій в провідних наукових журналах, зокрема оглядових статей [39–42] і довідників (handbook) по застосуванню методу в харчовій промисловості [43, 44]. Це обумовлено цілою низкою важливих переваг КЕ, зокрема високою роздільною здатністю, простотою автоматизації, експресністю аналізу, незначною витратою реагентів, невеликим об`ємом й мінімальною пробопідготовкою зразків, навіть з найскладнішими матрицями, та порівняно невисокою вартістю одного аналізу. Значну кількість робіт присвячено визначенню органічних кислот в соках [45–55].

Простота пробопідготовки та короткий час аналізу – це основні переваги капілярного електрофорезу, а відсутність необхідності застосування небезпечних органічних розчинників робить метод КЕ більш безпечним за ВЕРХ.

Метод КЗЕ передбачає два способи введення проби в капіляр: гідродинамічний та електрокінетичний. Гідродинамічне (під тиском або сифонуванням) введення проби забезпечує отримання більш відтворюваних результатів при аналізі складних матриць, оскільки об`єм введеної проби не залежить від складу матриці зразка. Електрокінетичне (при короткочасному збільшенні напруги) введення проби сприяє збільшенню чутливості методу.

При визначенні ОК в соках використовуються лише два типи систем детектування: кондуктометричний та УФ-спектроскопічний. Останній спосіб застосовується більш широко, в основному за рахунок його універсальності і доступності. Цей тип детектування може реалізовуватись також у двох режимах: прямий (поглинання електроліту в УФ-області менше ніж поглинання органічних кислот, тому, коли аналіт проходить через детектор, аналітичний сигнал збільшується) і непрямий (поглинання електроліту в УФ-області більше, ніж поглинання органічних кислот, тому коли аналіт проходить через детектор, поглинання зменшується і пік знаходиться в негативній області). І хоч непряме УФ детектування частіше застосовується при визначенні коротколанцюгових ОК методом капілярного зонного електрофорезу (КЗЕ), в подальшій роботі аналіз проводився із прямим детектуванням з огляду на більшу стабільність базової лінії та надійність результатів [56, 57]. **Метою даної роботи** був вибір методу аналізу, найбільш придатного для визначення вмісту основних низькомолекулярних органічних кислот у фруктових соках, та оптимізація умов для проведення простого й швидкого контролю якості цих продуктів.

Методика дослідження

Реагенти та процедури. Для приготування вихідних розчинів використовували реактиви марки х.ч. та ч.д.а. і бідистильовану воду. Вихідні (10 г/л) розчини лимонної, яблучної, щавелевої, бурштинової, молочної та винної кислот готували розчиненням точних наважок комерційного препарату фірми Merk (Дармштадт, Германія) у бідистильованій воді та зберігали при температурі 4.0±0.5 °С протягом 1 місяця. Робочі розчини готували розбавленням вихідних бідистильованою водою безпосередньо перед проведенням експерименту. Для приготування основного електроліту застосовували натрій гідроген- і дигідрогенфосфат (Na₂HPO₄, NaH₂PO₄·H₂O), хлоридну кислоту (w(%) = 37) та твердий натрій гідроксид фірми Merk (Дармштадт, Германія). Поверхневоактивні речовини цетилтриметиламонію бромід (ЦТАБ), тетрадецилтриметиламонію бромід (ТТАБ) та гексадиметрину бромід (ГДБ) фірми Sigma (США) використовували як модифікуючу добавку, робочі розчини (10 ммоль/л) готували раз на тиждень. Використовували щойно приготовлений електроліт, який перед застосуванням фільтрували крізь мембранний фільтр з отворами 0.45 мкм. Зразки перед аналізом розбавляли бідистильованою водою і фільтрували через фільтр з отворами 0.5 мкм.

Обладнання. Кислотність середовища контролювали на іономірі ЕМ-74 із використанням скляного H^+ -селективного та аргент-хлоридного електродів. Електрофоретичне розділення проводили на приладі Agilent 1600 фірми Agilent Tehnology з УФ детектором. Збір та обробку даних проводили з використанням відповідного програмного забезпечення Agilent ChemStation Software. Для експерименту використовували капіляр з плавленого кварцу загальною довжиною 56 см з внутрішнім діаметром 50 мкм. Довжина від місця введення проби до віконця детектора становить 50 см.

Умови проведення електрофоретичного розділення та визначення. Новий капіляр перед першим використанням промивали послідовно водою (10 хв), 1 М NaOH (10 хв), 0.01 М NaOH (10 хв), H_2O (30 хв) та основним електролітом (30 хв). На початку кожного робочого дня капіляр перед використанням промивали розчином 0.01 М NaOH (10 хв), H_2O (30 хв) та основним електролітом (30 хв). Перед кожним циклом визначень впродовж робочого дня капіляр промивали 0.01 М NaOH (5 хв), H_2O (5 хв) та основним електролітом (10 хв), H_2O (5 хв) та основним електролітом (10 хв).

Розділення проводили при T= 20 °C з електрокінетичним введенням проби при E = 10 кB, t = 3 с. Визначення проводили шляхом прямого УФ детектування при $\lambda = 230$ нм.

Зразки для аналізу. Для оптимізації умов електрофоретичного розділення проводили аналіз штучної суміші ОК, найбільш важливих при встановленні якості фруктових соків (винна, яблучна, лимонна, бурштинова та молочна кислота), із вмістом кожної кислоти 100 мг/л. Як критерій розділення використовували різницю часів міграції (*t_m*).

Результати та їх обговорення

Вибір основного електроліту. Для визначення ОК методом КЗЕ запропоновано значну кількість основних електролітів. Ряд із них, зокрема на основі бензойної кислоти [58], хромату [59], *n*-амінобензойної кислоти [54], фталату [60], придатні для непрямого УФ детектування ОК. Пряме детектування можна здійснювати лише в основному електроліті, прозорому для УФ випромінювання. Найчастіше застосовують тетраборатний [50, 51, 61], фосфатний [62–64] та ацетатний [65] буферні розчини. Оскільки рухливість фосфату близька до рухливості низькомолекулярних ОК, для подальших досліджень було обрано саме цей електроліт.

Вибір оптимального рН. Величина рН основного електроліту істотно впливає на розділення в методі КЗЕ, оскільки визначає не лише швидкість електроосмотичного потоку (ЕОП), а й ефективну електрофоретичну рухливість, яка і визначає час міграції аналіту. Аналіз даних літератури [66] показує, що вплив рН на розділення ОК в кварцевому капілярі доцільно вивчати в межах рН розчину від 2.00 (дисоціація силанольних груп на поверхні кварцу) до 7.00 (повна дисоціація ОК). Було встановлено, що найбільш ефективно розділення суміші відбувається при рН буферного розчину 6.25. Оскільки за цих умов час виходу останнього компоненту не перевищував 20 хв, подальші дослідження проводили в фосфатному буфері при рН 6.25.

Вибір оптимальної концентрації буферу. Концентрація буферного розчину істотно впливає на величину заряду поверхні капіляру (ζ-потенціал), в'язкість, іонну силу та опір електропровідного середовища – параметри, що визначають як швидкість електроосмотичного потоку (ЕОП), так і величину електрофоретичної рухливості. Зокрема, при збільшенні концентрації буферного розчину розділення піків покращується, але збільшується час міграції та величина Джоулевої теплоти. Тому, було вивчено вплив (в межах 10–40 мМ) концентрації фосфатного буферу з рН 6.25 на розділення суміші ОК.



Рис. 1. Вплив концентрації фосфату на час міграції ОК: щавелева (1), винна (2), яблучна (3), бурштинова (4), молочна (5), лимонна (6). Напруга 20 кВ

З рис. 1 видно, що максимальна різниця в часі міграції компонентів спостерігається при концентрації фосфатного буферу 25 мМ. Всі подальші дослідження проводили в основному електроліті саме такого складу.

Вибір модифікаторів. В класичному варіанті КЕ застосовують кварцевий капіляр, заповнений буфером з pH > 2.00. За цих умов внутрішня поверхня капіляру набуває негативного заряду і при підключенні зовнішнього потенціалу з'являється осмотичний потік, що направлений до катоду. Тому класичний капілярний електофорез найбільш придатний для роздлення катіонів. За необхідності розділення аніонів краще застосовувати обернено-фазовий електрофорез. В представленій роботі обернення фаз досягалося додаванням до основного електроліту катіонних ПАР, які сорбуються на

зарядженій стінці капіляру подвійним шаром, змінюючи напрямок електроосмотичного потоку. Для оптимізації умов розділення ОК було досліджено вплив добавок ПАР різної природи та концентрації до основного електроліту. При порівнянні електрофореграм тестової суміші за відсутності та в присутності кПАР з різною довжиною вуглецевого радикалу ЦТАБ та ТТАБ (концентрація 0.05–1.5 мМ) й полікатіонного полімеру ГДБ (концентрація 0.1–100 мг/мл). Виявилося, що в усіх випадках необхідне обернення електроосмотичного потоку досягається, а зміна концентрації модифікаторів практично не впливає на величину потоку. З огляду на краще розділення піків, для подальшої роботи було обрано ЦТАБ з концентрацією 0.2 мМ.

Для покращення ефективності розділення ОК до основного електроліту додають невеликі кількості органічних розчинників, зокрема метанолу, 2-пропанолу або ацетонітрилу та (або) неорганічних аніонів. В даній роботі дослідження впливу органічних розчинників проводили в межах їх вмісту в основному електроліті 5-200 мл/л. Було з'ясовано, що при додаванні розчинників різною мірою збільшується час міграції різних ОК і, відповідно, покращується розділення їх піків. Найкраще співвідношення між роздільною здатністю й прийнятним часом аналізу досягається при додаванні до основного електроліту 100 мл/л ацетонітрилу. Мінімальне збільшення часу розділення суміші в присутності ацетонітрилу можна пояснити порівняно низькою в'язкістю цього органічного компоненту, а його слабкими кислотними та основними диференціюючий властивостями пояснюється вплив на OK. Порівняння електрофореграм (рис. 2) показує, що лише за цих умов досягається розділення яблучної і бурштинової кислот.

Вивчення впливу неорганічних іонів проводили, додаючи до суміші розчини солей Mg^{2+} та Ca^{2+} в межах концентрацій 0.0 – 1.0 мМ. Введення такої добавки дуже по-різному впливає на рухливість ОК. Особливо значний вплив введення солей справляє на час міграції лимонної кислоти: при збільшенні концентрації Mg^{2+} від 0.0 мМ до 1.0 мМ час міграції зростає від 9.204 хв до 12.032 хв. Виходячи з кращого розділення піків за мінімального часу розділення, оптимальною була обрана добавка 0.25 мМ Mg^{2+} .





Рис.2. Електрофореграми суміші бурштинової та яблучної кислот (в порядку виходу) за відсутності (а) та в присутності (б) ацетонітрилу. Концентрації: ОК 0.10 г/л, ацетонітрил 100 мл/л. Умови: 25 мМ фосфатний буфер, pH 6.25, напруга 20 кВ

Вибір напруги. Основною силою, що забезпечує міграцію іонів в КЕ, є зміна напруженості електричного поля в капілярі, яка зростає із зростанням прикладеної до капіляру напруги. В даній роботі до капіляру довжиною 56 см прикладали напругу, що змінювалася в межах від 10 кВ до 30 кВ. Це дозволило перевірити вплив на ефективність визначення ОК напруженності поля в межах від 175 до 536 В/см.



Рис.3. Електрофореграма стандартної суміші органічних кислот. Концентрації: ОК 0.10 г/л, ацетонітрил 100 мл/л, Mg²⁺ 0,25 мМ. Умови: 25 мМ фосфатний буфер, pH 6.25, напруга 20 кВ. Порядок виходу: щавелева, винна, яблучна, бурштинова, молочна, лимонна кислоти.

Виявилося, що при збільшенні напруженності поля час визначення дійсно зменшується. Але, разом з тим, збільшується і величина струму, який протікає через капіляр, що призводить до небажаного нагрівання капіляру. За прикладеної напруги більше 25 кВ виділення теплоти вже призводить до помітного погіршення

електрофореграми (уширення та спотворення форми піків) і скорочення часу життя капіляру. Тому, оптимальною було обрано напругу 20 кВ, як компроміс між максимально коротким часом аналізу й мінімально можливим струмом.

Аналіз стандартних розчинів. В оптимізованих умовах було проаналізовано стандартну суміш ОК. З рис. З видно, що в обраних умовах за 13 хв досягається розділення шести основних коротколанцюгових ОК, які визначають смак, колір та ступінь свіжості фруктових соків.

Висновки

Було показано переваги методу КЕ при створенні методик швидкого і дешевого аналізу продуктів харчування на вміст ОК без попередньої пробопідготовки. Оптимізовано умови для одночасного визначення вмісту щавелевої, винної, яблучної, бурштинової, молочної та лимонної кислот в соках: 25 мМ фосфатний буфер, pH 6.25, 100 мл/л ацетонітрилу, 0.25 мМ Mg²⁺, напруга 20 кВ. Оскільки комбінація саме цих шести кислот визначає якість натуральних фруктових соків, представлений спосіб аналізу можна запропонувати для виявлення фальсифікованої та неякісної продукції зокрема.

Подяка

Автор висловлює велику подяку співробітникам та завідувачу хроматографічної лабораторії НДЦ випробувань ДП «Укрметртестстандарту» Кищенку В.А. за допомогу у підготовці та проведенні експерименту.

Список використаної літератури

- Shui G. Separation and determination of organic acids and phenolic compounds in fruit juices and drinks by highperformance liquid chromatography / G. Shui, L. P. Leong // J. Chromatogr. A – 2002. – Vol. 977. – P. 89–96.
- Soyer Y. Organic acid profile of Turkish white grapes and grape juices / Y. Soyer, N. Koca, F. Karadeniz // J. Food Composition and Analysis. – 2003. – Vol. 16. – P. 629–636.
- 3. Aurant L. Food laws and regulation. In food composition and analysis / L. Aurant, A. Woods, M. Wells. New York.: Van Nostrand Reinhold, 1987. 14 p.
- Castinéira A. Analysis of organic acids in wine by capillary electrophoresis with indirect UV detection / A. Castinéira, R. M. Pena, C. Herrero, S. Garcia-Martin // J. Food Composition and Analysis – 2002. – Vol. 15. – P. 319–331.
- 5. Esteves V. I. Using capillary electrophoresis for the determination of organic acids in Port wine / V. I. Esteves, S. S. F. Lima, D. L. D. Lima, A. C. Duarte // Anal. Chim. Acta 2004. Vol. 513. P. 163–167.
- 6. Peynaud E. Enologa practica Conocimiento y elaboracio delvino (3rd ed.) / E. Peynaud. Madrid: Mundi-Prensa, 1999. – 243 p.
- 7. Berlitz H. D. Quirmica de los alimentos (2nd ed.) / H. D. Berlitz, W. Grosch. Zaragoza: Acribia, 1992, 192 p.
- 8. Rebelein H. Colorimetric determination of tartaric and lactic acids in wine and fruit juice / H. Rebelein // Deutsche Lebensmittel-Rundschau. 1961. Vol. 57. P. 36–41.
- 9. Vereda E. Determination of organic acids in wines / E. Vereda, A. Garcıa de Torres, A. Rivero, J. M. Cano // A review. Química Analitica. 1998. Vol. 17. P. 167–175.
- Bergmeyer H. U. Methods of enzymatic analysis (3rd ed.). Metabolites 2: Tri- and dicarboxylic acids, purines, pyrimidines and derivates, coenzymes, inorganic compounds / H. U. Bergmeyer. – Weinheim: Verlag Chemie, 1985. – 115 p.
- 11. Horwits W. AOAC Inernational Association of Official Analytical Chemists Official methods of analysis of AOAC International. 17th ed. / W. Horwits. Maryland: USA, 2000. 311 p.
- 12. Methods of enzymatic bioanalysis and food analysis using test-combinations, Biochemicals, D-68298 / Mannheim: Boehringer Mannheim GmbH., 1995. 263 p.
- Puchades R. Simultaneous enzymic determination of L-malic acid and L-lactic acid in wine by flow injection analysis / R. Puchades, M. A. Herrero, A. Maquieira, J. Atienza // Food Chem. – 1991. – Vol. 42. – P. 167–182.

- 14. Lima J. L. F. C. Enzymic determination of L(A)malic and L(+)lactic acids in wine by flow injection analysis / J. L. F. C. Lima, A. O. S. S. Rangel // Am. J. Enology and Viticulture. 1992. Vol. 43. P. 58–62.
- Frayne R. F. Direct analysis of the major organic components in grape must and wine using high performance liquid chromatography / R. F. Frayne // Am. J. Enology and Viticulture. – 1986. – Vol. 37. – P. 281–287.
- 16. Kandl T. An improved capillary electrophoresis procedure for the determination of organic acids in grape juice and wine / T. Kandl, S. Kupina // Am. J. Enology and Viticulture. 1999. Vol. 50. P. 155–161.
- Bourzeix M. Identification des acides organiques et evaluation de leurs teneurs individuelles dans les jus de raisin et les vins par chromatographie et photodensitome trie / M. Bourzeix, J. Guitraud, F. Champagnol // J. Chromatogr. – 1970. – Vol. 50. – P. 83–91.
- Ryan J. J. Identification and analysis of the major acids from fruit juices and wines / J. J. Ryan, J. A. Dupont // J. Agricultural and Food Chem. – 1973. – Vol. 21. – P. 45–49.
- Tanner H. Qualitative and quantitative gas-chromatographic determination of the organic acids and sugar of various drinks / H. Tanner, C. Zanier // Schweizerische Zeitschrift fuer Obst- und Weinbau. – 1976. – Vol. 112. – P. 453–460.
- Barden T. J. Gas chromatographic determination of organic acids from fruit juices by combined resin mediated methylation and extraction in supercritical carbon dioxide / T. J. Barden, M. Y. Croft, E. J. Murby, R. J. Wells // J. Chromatogr. A. – 1997. – Vol. 785. – P. 251–261.
- 21. Kim K. R. Trace analysis as TBDMS (tert-butyldimethylsilyl) derivatives of organic acids in aqueous samples / K. R. Kim, J. H. Kim, H. K. Park // Taehan Hwahakhoe Chi. 1990. Vol. 34. P. 352–359.
- Deng C. R. Determination of total organic acids in wine by interfacial derivatization gas chromatographic method / C. R. Deng // Sepu. – 1997. – Vol. 15. – P. 505–507.
- 23. Llorente M. Reverse-phase HPLC of organic acids in musts / M. Llorente, B. Villarroya, C. Gomez-Cordoves // Chromatographia. 1991. Vol. 32. P. 555–558.
- 24. Escobal A. Liquid chromatographic determination of organic acids in txakoli from Bizkaia / A. Escobal, J. Gonzalez, C. Iriondo, C. Laborra // Food Chem. 1997. Vol. 58. P. 381–384.
- Kotani A. Determination of organic acids by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection during wine brewing / A. Kotani, Y. Muyaguchi, E. Tomita, K. Takamura, F. Kusu // J. Agricultural and Food Chem. – 2004. – Vol. 52. – P. 1440–1444.
- Billingsley A. Radial compression reversed phase HPLC analysis of aliphatic acids in grape juice and wine / A. Billingsley, M. Parker, P. Bowden, A. Buglass // J. Analysis. – 1996. – Vol. 24. – P. 29–30.
- 27. Kerem Z. Rapid liquid chromatography-ultraviolet determination of organic acids and phenolic compounds in red wine and must / Z. Kerem, B. Bravdo, O. Shoseyov, Y. Tugendhaft // J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1052. P. 211–215.
- Lopez-Tamames E. Organic acids, sugars, and glycerol content in white winemaking products determinated by HPLC: relationship to climate and varietal factors / E. Lopez-Tamames, M. A. Puig-Deu, E. Teixeira, S. Buxaderas // Am. J. Enology and Viticulture. – 1996. – Vol. 47. – P. 193–198.
- Falque Lopez E. Simultaneous determination of the major organic acids, sugars, glycerol, and ethanol by HPLC in grape must and white wines / E. Falque Lopez, E. Fernandez-Gomez // J. Chromatogr. Sci. – 1996.
 Vol. 34. – P. 254–257.
- Chinnici P. Simultaneous determination of organic acids, sugars and alcohols in musts and wines by an improved ion-exclusion HPLC method / P. Chinnici, U. Spinabelli, A. Amati // J. Liq. Chromatogr. & Relat. Technol. – 2002. – Vol. 25. – P. 2551–2560.
- Cunha S. C. Quantification of organic acids in grape musts and port wines / S. C. Cunha, J. O. Fernandes, M. A. Faria, I. M. P. Ferreira, M. A. Ferreira // Ciencia y Tecnologia Alimentaria. – 2002. – Vol. 3. – P. 212–216.
- Garcia-Romero E. Determination of organic acids in grape musts, wines and vinegars by high-performance liquid chromatography / E. Garcia-Romero, G. Sanchez-Munoz, P. J. Martin Ivarez, M. D. Cabezudo-Ibanez // J. Chromatogr. – 1993. – Vol. 655. – P. 111–117.
- 33. Hunter J. J. Preparation of grapes and extraction of sugars and organic acids for determination by high performance liquid chromatography / J. J. Hunter, J. H. Visser, O. T. De Villiers // Am. J. Enology and Viticulture. 1991. Vol. 42. P. 237–244.
- Linget C. On-line dialysis with HPLC for the automated preparation and analysis of aminoacids, sugars and organic acids in grape juice and wines / C. Linget, C. Netter, D. Heems, E. Verette // Analysis. - 1998. -Vol. 26. - P. 35-39.
- 35. Van Straten M. A. Analysis of Organic Acids in Aqueous Samples. Food and Beverages Analysis / M. A. Van Straten, H. A. Classens, A. Dams. – Germany: Agilent Technologies Inc., 2004. – 8 p.

- Geng X. Determination of organic acids in the presence of inorganic anions by ion chromatography with suppressed conductivity detection / X. Geng, V. Zhang, Q. Wang, Z. K. Zhao // J. Chromatogr. A. – 2008. – Vol. 1192. – P. 187–190.
- Galli V. Capillary electrophoresis for short-chain organic acids and inorgonic anions in different foods / V. Galli, A. Garsia, L. Saavedra, C. Barbas // Electrophoresis. – 2003. – Vol. 24. – P. 1951–1955.
- Cortacero-Ramirez S. Analysis of beer components by capillary electrophoresis methods / S. Cortacero-Ramirez, M. Hermainz-Bermudez de Castro, A. Segura-Carretero, C. Cruces-Blanco // Trends Anal. Chem – 2003. – Vol. 22. – P. 440–447.
- 39. Castañeda G. Analytical approaches to expanding the use of capillary electrophoresis in routine food analysis / G. Castañeda, J. Rodríguez-Flores, A. Rios // J. Sep. Sci. 2005. Vol. 28. P. 915–919.
- Cifuentes A. Resent advances in the application of capillary electromigration methods for food analysis / A. Cifuentes // Electrophoresis. – 2006. – Vol. 27. – P. 283–291.
- 41. Huan-García A. Determination of organic contaminants in food by capillary electrophoresis / A. Huan-García, G. Font, Y. Picó // J. Sep. Sci. 2005. Vol. 28. P. 793–801.
- Kvasnick F. Capillary electrophoresis in food authenticity / F. Kvasnicka // J. Sep. Sci. 2005. Vol. 28. P. 813–819.
- 43. Frazie R. A. Capillary electrophoresis for food analysis: Method development / A. Frazier, J. M. Ames, H. E. Nursten. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2000. 67 p.
- 44. Landers J. P. Handbook of Capillary and Microchip Electrophoresis and Associated Microtechniques. 3rd ed. / J. P. Landers. CRC Press Taylor and Francis Group. 2008. 1597 p.
- 45. Vorarat S. Determination of alpha hydroxyl acids in fruits by capillary electrophoresis / S. Vorarat, C. Aromdee, Y. Podokmai // Anal. Sci.. 2002. Vol. 17 (4). P. 893–896.
- Kenney B. F. Determination of organic acids in food samples by capillary electrophoresis / B. F. Kenney // J. Chromatogr. A. – 1991. – Vol. 546. – P. 423–430.
- 47. Arellano M. Simultenius separation of organic and inorganic acids by capillary zone electrophoresis. Application to wines and fruit juices / M. Arellano, F. Couderc, P. H. Puig // Am. J. Enology and Viticulture. 1997. Vol. 48(4). P. 408-412.
- Arellano M. Method development and Validation for the simultaneous determination of organic and inorganic acids by capillary zone electrophoresis / M. Arellano, J. Andrianary, F. Dedieu, F. Couderc, P. Puig // J. Chromatogr. A. – 1997. – Vol. 765. – P. 321–328.
- 49. Kandl T. An improved capillary electrophoresis procedure for determination of organic acids in grape juice and wine / T. Kandl, S. Kupina // Am. J. Enology and Viticulture. 1999. Vol. 50 (2). P. 155–161.
- Moreno M. V. G. Method devised for determining low molecular weight organic acids in winic samplas by capillary electrophoresis: validation of the method with real samples / M. V. G. Moreno, C. J. Jurado, C. G. Barroso // Eur. Food Res. Technol. – 2001. – Vol. 213. – P. 381–385.
- Moreno M. V. G. Determination of organic acids by capillary electrophoresis with simultaneous addition of Ca and Mg as complexing agents / M. V. G. Moreno, C. J. Jurado, C. G. Barroso // Chromatographia. – 2003. – Vol. 57 (3-4). – P. 185–189.
- 52. Mato I. Simple determination of main organic acids in grape juices and wine by using capillary zone electrophoresis with direct UV detection / I. Mato, S. Suarrez-Luque, J. F. Huidobro // Food Chem. 2007. Vol. 102. P. 104–112.
- De Villiers A. A robust capillary electrophoresis method for the determination of organic acids in wines / A. De Villiers, F. Lynen, A. Crouch, P. Sandra // Eur. Food Res. Technol. – 2003. – Vol. 217. – P. 535–540.
- Klampfl C. W. Separation of inorganic and organic anions by capillary zone electrophoresis with simultaneous indirect UV and conductivity detection / C. W. Klampfl, M. U. Katzmayr, W. Buchberger // Electrophoresis. – 1998. – Vol. 19. – P. 2459–2464.
- 55. Santalad A. Capillary zone electrophoresis of organic acids in beverages / A. Santalad, P. Teerapornchaisit, R. Burakham, S. Srijaranai // LWT. 2007. Vol. 40. P. 1741–1746.
- 56. Buchberger W. Determination of fermenting acids in silage by capillary electrophoresis / W. Buchberger, W. Klampfl, F. Eibensteiner, K. Buchgraber // J. Chromatogr. A. 1997. Vol. 766. P. 197–203.
- 57. Galli V. Capillary electrophoresis for the analysis of short-chain organic acids in coffee / V. Galli, C. Barbas // J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1032. P. 299–304.
- Bianchi F. Novel approach for the rapid determination of water-soluble organic acids in wine by coelectroosmotic flow capillary zone electrophoresis / F. Bianchi, M. Careri, C. Corradini // J. Sep. Sci. – 2005. – Vol. 28. – P. 898–904.
- Stathakis C. Effect of electrolyte composition in the capillary electrophoretic separation of inorganic/organic anions in the presence of cationic polymers / C. Stathakis, R. M. Cassidy // J. Chromatogr. A. – 1995. – Vol. 699 (1 and 2). – P. 353–361.

- 60. Levi V. Analysis of organic acids in wines by capillary electrophoresis and HPLC / V. Levi, T. Wehr, K. Talmadge, M. Zhu // Am. Laboratory. 1993. Vol. 25. P. 29–32.
- 61. Tang Y. The simultaneous separation and determination of five organic acids in food by capillary electrophoresis / Y. Tang, M. Wu // Food Chem. 2007. Vol. 103. P. 243–248.
- 62. Corasero-Ramirez S. Determination of low-molecular-mass organic acids in any type of beer samples by coelectroosmotic capillary electrophoresis / S. Corasero-Ramirez, A. Segure-Carreo, M. Hernáins-Bermúdez de Casro, A. Fernández-Gutiérrez // J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1064. P. 115–119.
- Castiñeira A. Analysis of organic acids in wine by capillary electrophoresis with direct UV detection / A. Castiñeira, R. M. Peña, C. Herrero, S. Garsía-Martín // J. Food Compos. Anal. – 2002. – Vol. 15. – P. 319–331.
- 64. Saavedra L. Validated capillary electrophoresis method for small-anions mesurement in wines / L. Saavedra, C. Barbas // Elecrophoresis. 2003. Vol. 24. P. 2235–2243.
- 65. Santalad A. Capillary zone elecrophoresis of organic acids in beverages / A. Santalad, P. Teerapornchaisit, R. Burakham, S. Srijaranai // LWT. 2007. Vol. 40. P. 1741–1746.
- Peres R. G. Rapid method for the determination of organic acids in wine by capillary electrophoresis with indirect UV detection / R. G. Peres, E. P. Moraes, G. A. Micke, F. G. Tonin, M. F. M. Tavares, D. B. Rodriguez-Amaya // Food Control. – 2009. – Vol. 20. – P. 548–552.

| Одержано редакцією | 27.11.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Смык Н.И. Метод капиллярного электрофореза для определения низкомолекулярных органических кислот в соках. Проанализированы результаты применения современных физико-химических методов анализа для определения содержания органических кислот в продуктах питання, в частности, соках. Показано, что с учетом возможности проведения многокомпонентного анализа, минимальной пробоподготовкой, невысокой себестоимостью и высокой экспресностью, капиллярный зонный электрофорез с прямым УФ детектированием является оптимальным методом для решения поставленной задачи. Исследовано влияние ряда факторов на эффективность разделения смеси органических кислот. Установлены оптимальные условия их определения: 25 мМ фосфатный буфер с pH 6.25 и добавлением модифицирующих добавок 0.2 мМ цетилтриметиламония бромида, 0.25 мМ соли Mg^{2+} и 0.1% по объему ацетонитрила, напряжение 20 кВ, электрокинетический ввод пробы при 10 кВ в течении 3 с, прямое УФ детектирование при $\lambda = 230$ нм. Показано, что в предложенных условиях за 12.5 минут достигается разделение шести низкомолекулярных органических кислот: щавелевой, винной, яблочной, янтарной, молочной и лимонной, наличие и соотношение концентраций которых являются определяющими для определения качества и происхождения фруктовых соков.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, короткоцепочечные органические кислоты, анализ соков, прямое УФ детектирование, обращенно-фазовый электрофорез.

Summary. Smyk N. I. Capillary electrophoresis method for the determination of lowmolecular-weight organic acids in juice. The results of modern physical-chemistry methods of the determination of organic acids in foods, including juices, have been analyzed. It has been shown that the reversed-phase capillary electrophoresis with direct UV detection is the most suitable method for juices analysis due to the simultaneous determination of multiple components in a sample, the minimal sample preparation, low cost and high velocity of the analysis. The influence of several factors on the efficiency of organic acids mixture separation has been investigated. The optimum determination conditions have been found to be the following: 25 mM phosphate buffer at pH 6.25, containing 0.2 mM cetyltrimethylammonium bromide, 0.25 mM Mg^{2+} salts and 0.1% acetonitrile, voltage 20 kV, electrokinetic sample injection at 10 κV for 3 s, direct UV detection at 230 nm. It has been shown that the separation of six organic acidis (viz. oxalic, tartaric, malic, succinic, lactic and citric) has been achieved in the proposed conditions within 12.5 min. The presence of these acids and their concentration ratio are the crucial in determining the quality and origin of the fruit juices.

Keywords: capillary electrophoresis, short-chain organic acids, food analysis, direct UV detection, reversed-phase electrophoresis.

УДК 543.42.062:543.133:547-304.2

О. А. Запорожець, О. С. Погребняк

КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ТА ВІЗУАЛЬНЕ ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ ХЛОРАТІВ(І) *N*,*N*-ДІЕТИЛАНІЛІНОМ

Запропоновано методику кольорометричного та візуального тест-визначення хлоратів(I), яка базується на зміні кольору силікагелю, модифікованого N.N.N'.N'тетраетилбензидином. Модифікатор було отримано окисненням у розчині N,Nдіетиланіліну хлоратом(І). Координати кольору у системі RGB та Lab визначали шляхом комп'ютерної обробки за програмою Adobe Photoshop 6.0 зображення, фотографуванням кювет із забарвленим сорбентом цифровою отриманого фотокамерою при денному освітленні. Межа виявлення xлорату(I)за кольорометричною і тест- методикою становлять 100 та 25 мг/дм³, а діапазон визначуваних концентрацій складає 100–1000 та 25–1000 мг/дм³ відповідно. Метрологічні характеристики методик було перевірено на стандартних розчинах та відбілюючих засобах на основі натрій хлорату(І). Відносне стандартне відхилення при визначенні хлорату(І) не перевищувало 0.18 для тест-шкали та 0.05 для кольорометрії. Визначенню хлоратів(І) не заважають кратні кількості інших оксогалогенатів. Методики прості у виконанні і придатні для визначення хлоратів(І) у різноманітних об'єктах.

Ключові слова: *хлорат(I), N,N-діетиланілін, кольорометрія, тест-визначення, модифікований силікагель.*

Вступ

Хлорати(I) завдяки високій хімічній активності додають до промислових стічних вод з метою усунення неприємних запахів сірководню й амоніаку, широко використовують у сільському господарстві, хімічній, металургійній, текстильній, фармацевтичній та харчовій промисловості, у медицині як антисептик, а також для дезінфекції речей, одягу та води в басейнах [1, 2]. Разом зі стічними водами вони потрапляють у довкілля. Через високу токсичність хлорати(I) знищують не тільки шкідливі організми, але й переважну більшість флори і фауни екосистеми. Тому суворий контроль вмісту хлоратів(I) у водах різних категорій є важливою задачею сучасної аналітичної хімії.

Стандартною методикою для контролю вмісту хлоратів(І) у різноманітних об'єктах є йодометрична методика [3], яка рекомендована також для визначення активного хлору в відбілюючих засобах [4]. При відносній простоті і доступності вона недостатньо чутлива і вибіркова щодо речовин, здатних окиснювати в кислому середовищі йодиди до йоду. Тому для визначення вмісту хлоратів(І) запропоновано ряд альтернативних методик, більшість з яких є спектрофотометричними (СФ) [5–10].

Незважаючи на різноманітність запропонованих індикаторних систем, всі методики визначення хлоратів(I) характеризуються низькою вибірковістю, а також є недостатньо експресними. В разі необхідності проведення аналізу поза межами лабораторії, на місці відбору проби, переваги віддають експресним, простим і дешевим тест-методам виявлення та напівкількісного визначення речовин. В такому випадку різко зменшується, а у багатьох випадках й повністю відпадає, не тільки необхідність використання коштовного та складного лабораторного обладнання, а й висококваліфікованого персоналу. Отже, проблема розробки вибіркової, простої, експресної та в той же час екологічно безпечної методики визначення хлоратів(І) у різноманітних об'єктах залишається актуальною.

Раніше нами було запропоновано просту та досить чутливу і вибіркову методику визначення хлоратів(І) шляхом фотометрування розчину продукту окислення *N*,*N*-діетиланіліну (ДЕА) [11, 12].

Метою даної роботи було з'ясування можливості застосування вказаної індикаторної системи для кольорометричного і візуального тест-визначення хлоратів(I).

Реагенти, апаратура та методики дослідження

Реагенти. Використовували свіжоперегнаний при 217 °С *N*,*N* -діетиланілін марки "ч". Інші реактиви мали кваліфікацію "х.ч.", розчини готували на бідистильованій воді.

Розчин 1. Вихідний розчин натрій хлорату(І) готували згідно [13], точну концентрацію NaClO встановлювали йодометрично [3]. Розчини NaClO менших концентрацій готували розведенням вихідного розчину безпосередньо перед проведенням експерименту.

Розчин 2А. (0.1 М ДЕА в 2 М H₂SO₄). У мірну колбу ємністю 100 см³ вводили 50 см³ води, додавали 10.8 см³ розчину H₂SO₄ ($\rho = 1.817 \text{ г/см}^3$) і 1.6 см³ ДЕА ($\rho = 0.933 \text{ г/см}^3$). Після охолодження розчин доводили до мітки бідистильованою водою.

Розчин 2Б (робочий розчин *N*,*N*,*N'*,*N'*-тетраетилбензидину (ТЕБ)). У мірній колбі ємністю 100 см³ змішували по 10 см³ розчинів NaClO (0.1 M) і 2*A*, нагрівали суміш протягом 10 хв на водяній бані при 70 ± 5 °С (до знебарвлення), після чого доводили до мітки *розчином 3*. Розчини 2*A* і 2*Б* придатні для роботи 6 місяців.

Розчин 3 (буферна суміш). Готували додаванням до 100 см³ суміші, що складається з 0.4 М H_3PO_4 і 0.4 М CH_3COOH 2 М розчину NaOH до pH 4.0-4.1 (\approx 27 см³).

Як матрицю для іммобілізації ТЕБ було використано силікагель SG-60 (Merck, Німеччина) $S_{\text{пит}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}; d_{\text{пор}} = 6.0 \text{ нм}; \text{pH}_{\text{суспензії}} = 6.5-7.5.$

Методики експерименту та апаратура. Модифікацію силікагелю здійснювали наступним чином. До 20 см³ розчину 2Б додавали наважку силікагелю масою 5.0 г, перемішували впродовж 5 хв магнітною мішалкою, фільтрували, сорбент промивали (10 см^3) 2 М розчином H₂SO₄, висушували до сталої маси за кімнатної температури.

Стандартну шкалу для кольорометричного та візуального тест-визначення хлорату(І) готували у такий спосіб. Серію розчинів об'ємом 5.0 см³ з рН 3.0–3.5 і концентрацією NaClO 0; 25; 50; 250; 500 та 1000 мг/дм³ перемішували впродовж 2–3 хв магнітною мішалкою в стаканчику ємністю 10 см³ з 0.500 г силікагелю, модифікованого ТЕБ. Після седиментації сорбенту розчин декантували і вологий сорбент переносили до кювети товщиною 0.10 см.

Координати кольору у системі *RGB* та *Lab* визначали шляхом комп'ютерної обробки за програмою *Adobe Photoshop 6.0* зображення, отриманого фотографуванням кювет із забарвленим сорбентом цифровою фотокамерою *Canon PowerShot A1200S* при денному освітленні (світлочутливість та фокусування "AUTO", віддаль до об'єкта

складала 30-40 см, роздільна здатність зображення 1600×1200 dpi). Для числової оцінки яскравості R-, G-, B- каналів виділяли потрібну область фотознімка та, використовуючи опцію програми "Изображение/Гистограмма…", встановлювали потрібний канал і фіксували середні значення координат кольору.

Результати та їх обговорення

Окиснення ДЕА хлоратом(I) може бути представлено наступною схемою [11, 12], згідно якої на першій стадії утворюється безбарвний проміжний продукт ТЕБ:

$$2 \xrightarrow{C_2H_5} N \longrightarrow + Clo^- \longrightarrow \xrightarrow{C_2H_5} N \longrightarrow \xrightarrow{C_2H_5} N \xrightarrow{C_2H_5} + Cl^- + H_2O$$
(1)

Запропонована нами раніше СФ методика визначення хлорату(I) ДЕА базується на застосуванні ТЕБ як реактиву виникнення, оскільки подальше його окиснення супроводжується утворенням N,N-діетиламінодихінону, в молекулі якого присутня супряжена система π -зв'язків, що відповідає за виникнення забарвлення розчину:



ТЕБ виявився більш чутливим, порівняно із ДЕА, реагентом на хлорати(І). Крім того, застосування його як реактиву виникнення сприяє суттєвому зниженню собівартості аналізу, оскільки ДЕА у 200 разів дешевший комерційного ТЕБ. Недоліком застосування реактиву виникнення є відносно невисока стабільність його розчину при зберіганні. Відомо [14], що закріплення на поверхні сорбенту органічних реагентів, в тому числі і схильних до окиснення чи відновлення, сприяє їх стабілізації і дає можливість отримати готову аналітичну форму необхідного реагенту (зокрема реактиву виникнення). З метою розробки твердофазного ТЕБ як матрицю було обрано силікагель SG-60 фірми Мегск з огляду на такі його властивості, як висока швидкість встановлення гетерогенної рівноваги, відсутність набухання, термічна та хімічна стійкість у кислому середовищі, відсутність власного поглинання у видимому діапазоні спектру [15].

Модифікацію ТЕБ здійснювали з водного розчину при pH 3.0–3.5; об'єм розчину 5.0 см³; маса наважки силікагелю 0.500 г, концентрації ДЕА і хлорату(І) – 0.01 моль/дм³. За цих умов ТЕБ кількісно вилучається силікагелем продовж 2–3 хв. Сорбент відфільтровували, промивали (10 см³) 2 моль/дм³ розчином H₂SO₄ і висушували до сталої маси за кімнатної температури. Отриманий у такий спосіб твердофазний ТЕБ виявився стабільним при зберіганні (впродовж принаймні 6 місяців у темній склянці він істотно не змінює своїх властивостей). Впродовж цього часу він може бути використаний як готова аналітична форма.

Стандартну кольорову шкалу для візуального тест-визначення хлорату(І) зображено на рис. 1. Межу виявлення розраховували методом математичної статистики на основі параметрів розподілу ймовірностей знаходження речовини залежно від її концентрації у пробі за експериментальними частотами виявлення [16]. Межа

виявлення (MB) дорівнює 25 мг/дм³. Діапазон визначуваних концентрацій за кольоровою тест-шкалою становить 25–1000 мг/дм³.



Рис. 1. Шкала для візуального тест-визначення хлорату(I), мг/дм³

Електронний варіант шкали для візуального тест-визначення хлорату(І) (див. рис. 1) піддавали комп'ютерній обробці за допомогою програми Adobe Photoshop з метою одержання числових даних.

У табл. 1 наведено рівняння градуювальних графіків (ГГ), отриманих із застосуванням різних координат кольору у системах RGB та Lab. Лінійність ГГ зберігалась до 1000 мг/дм³ хлорату(І). Видно, що найкраща кореляція (\mathbb{R}^2) спостерігається у випадку застосування як аналітичного сигналу координат кольору *G* та *L*. Значення MB, розрахованих за 3s-критерієм, дорівнюють відповідно 100 і 108 мг/дм³. Видно, що чутливість кольорометричних методик у 4 рази нижча порівняно із чутливістю візуальної тест-методики. Це, вірогідно, зумовлено тим, що у діапазоні 0–100 мг/дм³ спостерігається незадовільна кореляційна залежність між значеннями координат кольору та вмістом хлорату(І).

Таблиця 1

| Координата кольору (у) | $a \pm \Delta a$ | $b \pm \Delta b$ | R^2 | MB (3 <i>s</i>), мг/дм ³ |
|---------------------------|------------------|--------------------|-------|---|
| R | 235 ± 1 | -0.016 ± 0.002 | 0.973 | 195 |
| G | 187 ± 2 | -0.050 ± 0.003 | 0.993 | 100 |
| В | 63 ± 1 | 0.014 ± 0.003 | 0.935 | 310 |
| L | 201 ± 1 | -0.035 ± 0.002 | 0.992 | 108 |
| а | 138 ± 1 | 0.018 ± 0.002 | 0.970 | 220 |
| b | 194 ± 1 | -0.019 ± 0.002 | 0.977 | 183 |

Параметри ГГ кольорометричного визначення хлоратів(I). $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C(ClO^{-}), \text{ мг/дм}^{3}; (P = 0.95; n = 4)$

Отримані результати, а також відсутність заважаючого впливу з боку інших компонентів відбілюючих засобів [11, 12], свідчать про перспективність застосування модифікованого ТЕБ силікагелю як твердофазного реагенту для кольорометричного і візуального тест-визначення хлоратів(І) у відбілюючих засобах на основі NaClO. Правильність та відтворюваність запропонованих методик було перевірено на стандартному розчині хлорату(І) і відбілюючому засобі "Білизна".

Визначення хлоратів(І) у стандартному розчині NaClO та відбілюючому засобі "Білизна" проводили наступним чином. Пробу об'ємом 1.0 см³ вносили у мірну колбу ємністю 100.0 см³ та доводили дистильованою водою до мітки. Аліквоту отриманого розчину (5.0 см³) вміщували у стаканчик ємністю 10.0 см³ та перемішували впродовж 2–3 хв з 0.500 г силікагелю, модифікованого ТЕБ. Розчин декантовували і порівнювали колір сорбенту зі стандартною кольоровою шкалою. В експерименті брали участь 10 спостерігачів. Після седиментації вологий сорбент переносили до кювети товщиною 0.10 см, фотографували і проводили комп'ютерну обробку зображення з метою визначення координати кольору *G* в системі *RGB*. Паралельно проводили аналіз згідно стандартної йодометричної методики [3, 4].

Результати кольорометричного та візуального тест-визначення хлоратів(I) у стандартному розчині NaClO та відбілюючому засобі "Білизна" (TOB "ЗПХ МІЛАМ" м. Луганськ) наведено у табл. 2. Отримані результати характеризується задовільною правильністю та відтворюваністю. Відносне стандартне відхилення при визначенні хлорату(I) не перевищувало 0.18.

Таблиця 2

| | Стандартна мето | одика | Тест-визначен | ня* | Кольорометр | лія |
|-----------------------------------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
| Οσ'εκτ | Вміст | | Вміст | | Вміст | |
| | хлоратів(1), | S_r | хлоратів(1), | S_r | хлоратів(1), | S_r |
| | мг/дм 3 , $x \pm \Delta x$ | | мг/дм 3 , $x \pm \Delta x$ | | мг/дм 3 , $x \pm \Delta x$ | |
| Модельний розчин NaClO | 500 ± 15 | 0.05 | 513 ± 66 | 0.18 | 507 ± 13 | 0.04 |
| Відбілюючий засіб "Білизна" | 498 ± 18 | 0.07 | 475 ± 38 | 0.11 | 495 ± 10 | 0.05 |

| Результати визначення хлоратів(І) у стандартному розчині NaClO та |
|--|
| відбілюючому засобі "Білизна" (<i>P</i> = 0.95; <i>n</i> = 4; <i>n</i> = 10*) |

Висновки

Запропоновані методики кольорометричного і візуального тест-визначення хлоратів(І) із застосуванням твердофазного ТЕБ прості, екологічно безпечні і характеризується задовільною вибірковістю щодо інших оксогалогенатів, а методика візуального тест-визначення перевищує по експресності СФ методики [5–10]. Всі реагенти доступні і стійкі в часі. Розроблена тест-шкала може бути використана для напівкількісного експрес-визначення хлоратів(І) у водах різних категорій.

Список використаної літератури

- 1. Позин М. Е. Технология минеральных солей / М. Е. Позин. Л.: Химия. 1974. Т. 2. С. 1430– 1453.
- 2. Сергиенко В. И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства / В. И. Сергиенко // Эфферентная терапия. 1996. Т. 2, № 4. С. 28–31.
- 3. ГОСТ 11086-76. Межгосударственный стандарт. Гипохлорит натрия. М.: ИПК Изд. стандартов, 1976. 14 с.
- 4. Уильямс У. Дж. Определение анионов / У. Дж. Уильямс; пер. с англ. С. У. Крейнгольда, Л. А. Деминой, В. Н. Антонова. М.: Химия. 1982. С. 371.
- 5. March J. G. A green method for the determination of hypochlorite in bleaching products based on its native absorbance / J. G. March, B. M. Simonet // Talanta. 2007. Vol. 73, N 2. P. 232–236.
- 6. Gengan P. New spectrophotometric method with KMnO₄ for determination of hypochlorite in commercial bleaches / P. Gengan, S. B. Jonnalagadda // Bull. Chem. Soc. Ethiopia. 2005. Vol. 19, N 1. P. 1–8.
- Narayana B. A facile spectrophotometric method for the determination of hypochlorite using azure B / B. Narayana, K. Vipin, M. Mathew [et al.] // Indian J. Chem. A. 2004. Vol. 43, N 3. P. 573–575.
- 8. Нараяна Б. Простой спектрофотометрический метод определения гипохлорита с помощью тионина / Б. Нараяна, М. Мэтью, К. Випин [и др.] // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 8. С. 798–801.
- Pasha C. Facile Spectrophotometric Method for the Determination of Hypochlorite using Rhodamine B / C. Pasha, B. A. Narayana // J. Braz. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 18, N 1. – P. 167–170.

- Salami F. H. Spectrophotometric Multicommutated Flow System for the Determination of Hypochlorite in Bleaching Products / F. H. Salami, V. G. Bonifcio, G. Gabriel de Oliveira, O. Fatibello-Filho // Anal. Lett. – 2008. – Vol. 41, N 17. – P. 3187–3197.
- Запорожец О. А. Спектрофотометрическое определение гипохлорита с N,N-диэтиланилином / О. А. Запорожец, О. С. Погребняк, Н. Н. Визир // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 53–62.
- 12. Запорожец О. А. Спектрофотометрическое определение оксогалогенидов *N*,*N*-диэтиланилином / О. А. Запорожец, О. С. Погребняк, Н. Н. Визир // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 8. С. 770–776.
- Новиков Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина, З. Н. Болдина. – М.: Медицина. – 1990. – С. 91–93.
- Zaporozhets O. A. Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate / O. A. Zaporozhets, N. I. Petruniock, V. V. Sukhan // Talanta. – 1999. – Vol. 50. – P. 865–873.
- 15. Запорожец О. А. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / О. А. Запорожец, О. М. Гааер, В. В. Сухан // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 703–712.
- Комарь Н. П. Основы качественного химического анализа / Н. П. Комарь. Харьков: Изд-во ХГУ. 1955. – 336 с.

| Одержано редакцією | 01.12.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Запорожец О. А., Погребняк О. С. Цветометрическое и визуальное **тест-определение** гипохлоритов *N*,*N*-диэтиланилином. Предложена методика цветометрического и визуального тест-определения гипохлоритов, которая базируется цвета модифицированного на изменении силикагеля, *N*,*N*,*N*',*N*'-тетраэтилбензидином. Модификатор было получено окислением в растворе N,N-диэтиланилина гипохлоритом. Координаты ивета в системе RGB и Lab определяли путем компьютерной обработки в программе Adobe Photoshop 6.0 изображения, полученного фотографированием кювет с окрашенным сорбентом иифровой фотокамерой при дневном освещении. Предел обнаружения гипохлорита по иветометрической и тест-методике составляют 100 и 25 мг/дм³, а диапазон определяемых концентраций составляет 100–1000 и 25–1000 мг/дм³ соответственно. Метрологические характеристики методик были проверены на стандартных растворах и отбеливающих средствах на основе гипохлорита натрия. Относительное стандартное отклонение определения гипохлорита не превышает 0.18 для тестшкалы и 0.05 для цветометрии. Определению гипохлорита не мешают кратные количества других оксогалогенатов. Методики просты в исполнении и пригодны для определения гипохлоритов в различных объектах.

Ключевые слова: гипохлорит, N,N-диэтиланилин, цветометрия, тест-определение, модифицированный силикагель.

Summary. Zaporozhets O. A., Pogrebniak O. S. Colorimetric and visual-test determination of hypochlorite with N,N-diethylaniline. The colorimetric and visual testtechniques of hypochlorite determination, based on the color blend of N,N,N',N'tetraethylbenzidine immobilized onto silica surface, were proposed. Modifying agent was prepared via oxidation of N,N-diethylaniline by hypochlorite in solution. The coloured sorbents photos were processed using computer program Adobe Photoshop 6.0 and the colour coordinates in RGB and Lab system, were obtained. The detection limits of colorimetric and visual-test techniques were 100 and 25 mg L⁻¹, respectively. The calibration curves in the concentration range of 100–1000 and 25–1000 mg L⁻¹ were linear, respectively. The metrological characteristics of the techniques were tested on standard solutions and bleachers containing sodium hypochlorite. The relative standard deviations were ≤ 0.18 for visual-test and ≤ 0.05 for colorimetric techniques. The other oxyhalides do not influence on determination of hypochlorite. The techniques are simple and suitable for determination of hypochlorite in different objects.

Key words: *hypochlorite, N,N-diethylaniline, colorimetry, visual-test determination, modified silica gel.*

УДК 538.221+547.992.2

М. В. Іванчук, Б. П. Мінаєв, Л. П. Шепетун, Я. Д. Король, В. А. Литвин, Р. Л. Галаган

ОДЕРЖАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК НІКЕЛЮ У МАТРИЦІ АМОРФНОГО КАРБОНУ

твердофазного піролізу нікель(ІІ) фульвату у Методом відновлюючій атмосфері Н₂ одержано феромагнітні наночастинки нікелю в аморфній карбоновій матриці. Використаний в роботі нікель(ІІ) фульват було добуто шляхом осадження з розчину синтетичного натрій фульвату іонами Ni²⁺. Використання карбонвмісних прекурсорів на основі синтетичних аналогів гумінових речовин обумовлено відсутністю в їх будові впорядкованих структурних фрагментів, з яких в умовах піролізу могли б формуватися нанокристалічні утворення з атомів Карбону. При повністю стохастичній структурі гумінових речовин, вони характеризуються иілком визначеними показниками вмісту функціональних груп. Наявністю у структурі синтетичних фульвокислот (СФК) карбоксигруп, хіноїдних фрагментів і фенольних гідроксигруп пояснюється їх здатність до соле- та комплексоутворення з полівалентними катіонами перехідних і неперехідних металів. Проведення піролізу фульватів металів групи Феруму у відновлюючій атмосфері H₂ дозволяє практично повністю вилучити з кінцевого продукту наявний в СФК Оксиген, частково у вигляді СО₂, частково у складі води. Іони перехідного металу за цих умов відновлюються до атомів металу, які формують наночастинки в оточенні просторової сітки хаотично поєднаних у жорстку структуру лінійних і циклічних карбонових блоків. Досліджено вплив температури піролізу на розміри наночастинок нікелю та характер карбонової матриці. Одержаний нанокомпозит охарактеризовано методом рентгенівської дифракції. Показано, що середній розмір частинок в інтервалі температур піролізу 300-1000 °C змінюється від 9 до 52 нм. Масова частка нікелю у композиті при підвищенні температури синтезу збільшується до певної межі, досягаючи при t = 1000 °С значень 40-41 %.

Ключові слова: синетичні фульвати, нікель, нанокомпозити, твердофазний піроліз, аморфний карбон, рентгенівська дифрактометрія.

Вступ

Останнім часом магнітні наночастинки в карбонових матрицях викликають значний інтерес як з наукової точки зору так і у зв'язку з можливостями їх практичного застосування [1–3]. Зокрема, такі матеріали можуть бути використані у системах магнітного запису, в біології, медицині, магнітних фарбах, як каталізатори в хімічній промисловості та модифікатори будівельних матеріалів.

Серед методів одержання металічних наночастинок важлива роль належить твердофазному піролізу (термічний розклад) металорганічних прекурсорів. Зокрема, широко використовуються солі органічних кислот, солі поліакрилової кислоти,

композиції на основі полівінілового спирту, металфталоціаніни тощо. Однак, при використанні перелічених матеріалів у процесі піролізу формуються різноманітні нанокристалічні карбонові утворення, наприклад, фрагменти гексагональної сітки графітових площин. У ряді випадків спостерігається ріст карбонових нанотрубок. Для одержання істинно аморфної карбонової матриці застосування перелічених прекурсорів є проблематичним, оскільки у кожному з них з самого початку вже присутні впорядковані структури з атомів Карбону.

У пропонованій роботі зроблено спробу використати у ролі карбонвмісного попередника синтетичні гумінові речовини, зокрема, синтетичні фульвокислоти та їх солі – фульвати. Відомо [4, 5], що для гумінових речовин і продуктів їх взаємодії з метал-іонами характерним є високий ступінь структурної невпорядкованості, обумовлений стохастичним характером процесів формування їх складу і структури.



Для таких речовин, як фульвокислоти, принципово неможливо записати структурну формулу, а зображення, подібні до наведеного вище, покликані лише відобразити природу та кількісне свпіввідношення функціональних груп різних типів, знайдене за експериментальними даними.

Метою роботи була розробка технології синтезу Ni/C нанокомпозиту із використанням синтетичних фульвокислот, як джерела аморфного Карбону.

Матеріали та методика дослідження

Для синтезу нікель-карбонового нанокомпозиту було використано розчин синтетичних фульвокислот, одержаних за методикою, описаною у [6]. Масова частка фульвокислоти у розчині встановлювалася гравіметрично, шляхом вапаровування води з аліквоти 5 мл розчину і висушування сухого залишку при t = 115 °C. Певний об'єм розчину фульвокислоти нейтралізували лугом до pH = 11 і до одержаного розчину натрій фульвату додавали розчин Ni(NO₃)₂. Осад, що випав, промивали методом декантації і висушували при t = 120 °C. Одержаний порошок нікель(II) фульвату аналізували на вміст нікелю спектрофотометрично, проводячи мокре озолення за допомогою нітратної кислоти або суміші нітратної кислоти і калій нітрату. Одержаний мінералізат доводили дистильованою водою до об'єму 25 мл і вимірювали оптичну густину розчину при довжині хвилі 395 нм.

Піроліз висушеного при t = 120 °С нікель(II) фульвату проводили в атмосфері водню в установці, схема якої наведена на рис. 1. У кожному з дослідів визначалася втрата маси вихідного нікель(II) фульвату шляхом зважування тигля з речовиною до та після піролізу з точністю ±0.0001 г. Оцінка розмірів наночастинок у композитах, синтезованих при різних температурах піролізу, проводилась за уширенням ліній на рентгенівських дифрактограмах, знятих за методом порошку у випромінюванні лінії Fe_{Ka}.



Рис. 1. Схема установки для піролізу в амосфері Н2

Результати та їх обговорення

Розклад нікель(II) фульвату при нагріванні у водневій атмосфері починається при температурі близько 240 °С і супроводжується виділенням ряду рідких і газоподібних продуктів. Залежність зменшення маси від температури при фіксованому часі витримки зразка (10 хв) при номінальній температурі наведена на рис. 2.



Рис. 2. Залежність втрати маси нікель(II) фульвату від температури синтезу

З наведеної кривої випливає, що видалення летких продуктів розкладу практично завершується в інтервалі температур 900–1000 °С. Вміст нікелю при цьому зростає від 19 % у вихідному нікель(ІІ) фульваті до 41.4 % у кінцевому нікель-карбоновому композиті. Розміри наночастинок нікелю, визначені за уширенням ліній на рентгенівських дифрактограмах (рис. 3), закономірно зростають з підвищенням температури синтезу.



Рис. 3. Дифрактограми Ni/C-композиту для різних температур синтезу

Таблиця 1

| Розміри наночастинок нікелю | у нанокомпозитах, синтезованих |
|-----------------------------|--------------------------------|
| при різних | температурах |

| Температура, t °С | Розмір, нм |
|-------------------|------------|
| 1000 | 51.6 |
| 900 | 28.4 |
| 600 | 23.2 |
| 500 | 10.2 |
| 400 | 9.5 |
| 300 | 8.7 |

Композит, одержаний при температурі 300 °С не має магнітних властивостей, отже розмір наночастинки є меншим за розмір магнітного домена у металічному нікелі. Порошки ж нанокомпозитів, синтезованих при вищих температурах притягуються до постійного магніту. На дифрактограмах всіх нанокомпозитів є дуже слабо виражене гало в області кутів 20-30°, характерне для карбонових матеріалів з певним ступенем аморфізації. Відсутні також рефлекси, характерні для кристалічних форм Карбону. Однак, на дифрактограмах для температур 900 і 1000 °С вже фіксуються слабкі рефлекси графітоподібної фази (ГПФ). Відповідні ділянки дифрактограм показані на рис. 4 у збільшеному вигляді. Дані факти, на нашу думку, свідчать про те, що карбонова матриця, яка складає близько 60 % від маси композиту, € рентгеноаморфною.



Рис. 4. Початкові ділянки дифрактограм з рефлексами ГПФ. Для слабких рефлексів, помічених знаком «?», не знайдені відповідники у базі даних

На якісному рівні було відстежено також залежність електропровідності композитів від температури піролізу. При підвищенні температури електропровідність змінювалась від дуже малої величини, характерної для порошків діелектриків, до значень, які є характерними для металічних порошків.



Рис. 5. Картки бази даних PDF для графіту

Зіставлення міжплощинної відстані для атомних площин {002} графіту за базою даних PDF і розрахованої за формулою Брегга-Вульфа демонструє достатньо точний збіг значень: 3.395 Å для графіту і 3.390 Å для ГПФ у нанокомпозиті. Проте, для більших кутів такої кореляції не спостерігається. Це може бути наслідком того, що ГПФ каталітично формується лише на поверхні наночастинок нікелю, як на темплаті. Однак, за літературними даними [7], подібні дифрактограми можуть давати карбонові наноструктури (у вигляді багатошарових нанотрубок та нановолокон), одержані при піролізі вуглеводнів.

Висновки

Разроблено методику синтезу нікель-карбонового нанокомпозиту з використанням синтетичних фульвокислот як джерела Карбону. В основу методики покладено піроліз нікель(ІІ) фульвату, що протікає у відновлюючій водневій атмосфері. За цих умов формується карбонова матриця з дуже низьким ступенем впорядкованості, про що свідчать результати рентгено-структурного аналізу. Розмір металічних частинок у композиті в інтервалі температур синтезу 300 – 1000 °С зростає від 9 до 52 нм. При проведенні піролізу за температури 900–1000 °С, спостерігається утворення невеликої кількості графітоподібної фази, формування якої може відбуватись за механізмом темплатного синтезу на каталітично активній поверхні наночастинок нікелю.

Список використаної літератури

- Манукян А. С. Получение и исследование наночастиц никеля в различных углеродных матрицах / А. С. Манукян А. А. Мирзаханян, Г. Р. Бадалян и др. // Изв. НАН Армении, Сер. Физика. – 2010. – Т. 45, №3, С. 202–209.
- 2. Козлов В. В. Разработка основ технологии новых металлоуглеродных нанокомпозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК нагрева полимеров: Автореф. дис. ... док. техн. наук: 05.27.06 / Владимир Валентинович Козлов. М.: 2009. 50 с.
- Ахметшина Л. Ф. Функционализация металл/углеродных нанокомпозитов фосфатами аммония для улучшения свойств вспучивающихся огнезащитных покрытий / Л. Ф. Ахметшина, Г. А. Лебедева, В. И. Кодолов // Хим. физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13, №4. – С. 520–530.
- 4. Alvarez-Puebla R. A. Retention and induced aggregation of Co(II) on a humic substance: sorption isotherms, infrared absorption, and molecular modeling / R. A. Alvarez-Puebla, J. J. Garrido, C. Valenzuela-Calahorro, J. G. Goulet // Surf. Sci. 2005. Vol. 575 P. 136–146.
- Leenheer J. A. Models of Metal Binding Structures in Fulvic Acid from the Suwannee River, Georgia / J. A. Leenheer, G. K. Brown, P. Maccarthy, and S. E. Cabaniss // Environ. Sci. Technol. – 1998. – Vol. 32. – P. 2410–2416.
- 6. Патент Украины № 78162, МПК⁶ С07С 37/00 /Способ получения синтетических фульватов. / Галаган Р. Л.; заявл. 02.12.2005, опубл.15.02.2007, Бюл. №2.
- 7. Кузьмичева Г. М. Рентгенография наноразмерных объектов. Часть II /Г. М. Кузьмичева. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2010. 80 с.

| Одержано редакцією | 24.12.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Иванчук М. В., Минаев Б. Ф., Шепетун Л. П., Король Я. Д., Литвин В.А., Галаган Р. Л. Получение и исследование наночастиц никеля в **матрице аморфного углерода.** Методом твердофазного пиролиза никель(II) фульвата в восстановительной атмосфере H₂ получены ферромагнитные наночастицы никеля в матрице аморфного углерода. Использованный в работе никель(II) фульват был получен путем осаждения из раствора синтетического натрий фульвата ионами Ni²⁺. Использование углеродсодержащих прекурсоров на основе синтетических аналогов гуминовых веществ обусловлено отсутствием в их составе упорядоченных структурных фрагментов, из которых в условиях пиролиза могли бы сформироваться нанокристаллические образования из атомов углерода. При полной стохастичности структуры гуминовых веществ они характеризуются вполне определенными показателями содержания функциональных групп. Наличием в структуре синтетических фульвокислот (СФК) карбоксигрупп, хиноидных фрагментов и фенольных гидроксигрупп объясняется их способность к соле- и комплексообразованию с поливалентными катионами переходных и непереходных металлов. Проведение пиролиза фульватов металлов группы железа в восстановительной атмосфере H₂ позволяет практически полностью удалить из конечного продукта содержащийся в СФК кислород, частично в виде СО₂, частично в составе воды. Ионы переходного металла в этих условиях восстанавливаются до формирующие наночастицы в окружении сетки хаотично атомов металла, соединенных в жесткой структуре линейных и циклических углеродных блоков. Исследовано влияние температуы пиролиза на размеры наночастиц никеля и характер Полученный нанокомпозит охарактеризован углеродной матрицы. методом рентгеновской дифракции. Показано, что средний розмер частиц в интервале температур пиролиза 300–1000 °C изменяется от 9 до 52 нм. Массовая доля никеля в композите при повышении тепературы синтеза возрастает до определенного предела, достигая при 1000 °С значений 40-41 %.

Ключевые слова: синетические фульваты, никель, твердофазный пиролиз, нанокомпозиты, аморфный углерод, дифрактометрия.

Summary. Ivanchuk M. V., Minaev B. F., Shepetun L. P., Korol Ya. D., Litvin V. A., Galagan R. L. Preparation and study of nickel nanoparticles in the matrix of amorphous carbon. The ferromagnetic nickel nanoparticles are obtained in the matrix of amorphous carbon by solid-phase pyrolysis of nickel(II) fulvates in a reducing atmosphere of H_2 . The nickel(II) fulvates used in the work were obtained by precipitation of Ni²⁺ ions from a solution of synthetic sodium fulvates. The use of carbon-containing precursors on the basis of synthetic analogues of humic substances is due to the absence of the ordered structural fragments in their composition, from which the nanocrystal formations of carbon atoms might be obtained under the pyrolytic conditions. At full stochasticity of the structure of humic substances they are characterized by the well-defined indicators of the functional groups content. The presence of the carboxy-groups, quinoid fragments and phenolic hydroxy-groups in the structure of synthetic fulvic acids (SFA) determines their ability to the salt and complexes formation with polyvalent cations of transition and non-transition metals. The pyrolysis of the fulvates of the iron-group metals in the reducing atmosphere of H_2 allows to remove the contained oxygen from the final product in the SFA almost completely, partly in the form of CO_2 and the rest - in the form of water. The transition metal ions are reduced to the metal atoms under these conditions, forming the nanoparticles being surrounded by a grid of linear and cyclic carbon blocks being randomly connected into a rigid structure. The pyrolysis temperature influence on the size of nickel nanoparticles and the nature of the carbon matrix was investigated. The obtained nanocomposite was characterized by the X-ray

diffraction. It is shown that the average size of the particles varies within 9 to 52 nm in the pyrolysis temperature interval of 300-1000 °C. The mass fraction of nickel in the composite increases with the rise of the synthesis temperature to a certain limit, reaching the values of 40-41% at the temperature 1000 °C.

Keywords: *synthetic fulvates, nickel nanoparticles, nanocomposites, pyrolysis in solid phase, amorphous carbon, diffractometry.*

УДК 541.138.3.546

О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Н. Є. Карловська, Є. В. Глазков, О. П. Хомич

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ АМІНОБЕНЗЕНУ НА ПЛАТИНОВОМУ МІКРОЕЛЕКТРОДІ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЄЮ З КОНТРОЛЬОВАНИМ ЗМІННИМ СТРУМОМ

В роботі показана перспектива використання хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом як для вивчення механізму електродних процесів у водних розчинах на платиновому мікроелектроді, так і для електроаналізу. Метод знайшов суттєве удосконалення в дослідженнях електрохіміків Китаю, які приділили належну увагу як його апаратурному оформленню, так і теорії та практичному використанню саме циклограм «швидкість зміни потенціалу – потенціал». Спеціально розглянута і мотивована необхідність застосування хемотроніки в мікроаналізі та аналізі слідів речовин в розчині з використанням цього методу.

Експериментальна частина роботи присвячена: одержанню циклограм електроокиснення амінобензену в кислотному хлоридному розчині на платиновому мікроелектроді; вивченню впливу кислотного фону, концентрації амінобензену на параметри циклограм; поясненню доцільності використання хлоридного фону у порівнянні з сульфатним; описанню розробленої авторами методики електроаналізу кислотних хлоридних розчинів амінобензену із застосуванням методу калібрувального графіка. Запропоновані міркування щодо механізму відповідного електродного процесу на основі зіставлення з результатами, одержаними постійнострумовою вольтамперометрією

Ключові слова: хронопотенціометрія, синусоїдний струм, мікроелектрод, амінобензен.

Вступ

При застосуванні хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом (ХПКЗС) в електроаналізі метод функціонує як самостійний серед інших вольтамперометричних методів. При вивченні кінетики швидких електродних процесів цей метод, на нашу думку, має перспективу на теж саме. Переконати в цьому можуть, наприклад, відомі процеси катодного відновлення нітробензену в лужному середовищі, як при поляризації ртутного електрода синусоїдним струмом [1], так і при поляризації платинового електрода постійним струмом [2]. При цьому не виникало ускладнень з поясненням механізму процесу, пов'язаного з «водневою» чи «кисневою» областями потенціалів [3]. Щоб простежити, чи впливають ці області потенціалів на електродний процес анодного окиснення амінобензену на платиновому електроді та показати, що в окисненні його не бере участі електролітичний кисень, для дослідження обрали хлоридний кислотний розчин амінобензену з застосуванням методу ХПКЗС.
Мета даної роботи: показати, що ХПКЗС із застосуванням платинового індикаторного мікроелектрода дає можливість пояснити механізм електроокиснення амінобензену в кислотному водному розчині, зіставивши поляризаційні залежності, які нами одержані, з відомими вольтамперограмами, отриманими при лінійній розгортці потенціалу [2] та розробити відповідну методику кількісного аналізу, а також показати роль природи фону у виборі оптимальних умов поляризації електрода.

Методика експерименту

Хронопотенціометрією з контрольованим змінним струмом проведено експериментальне дослідження та наведено міркування стосовно механізму електроокиснення амінобензену на платиновому електроді в хлоридному кислотному розчині та розроблено відповідну методику електроаналізу. Для одержання циклічних диференціальних хронопотенціограм dE/dt = f(E) в даній роботі використано апаратнопрограмний комплекс [3] з удосконаленою нами електричною схемою поляризації електроду, яка відрізняється від наведеної в літературі [3-7] тим, що в ній початковий (або стартовий) потенціал поляризації електроду задається і підтримується автоматично за допомогою цифро-аналогового перетворювача (ЦАП). Програмою передбачено автоматичну фіксацію послідовних циклограм [8]. Спостереження за одержанням стабільних і відтворюваних циклограм розчину фону, за однакових умов поляризації електроду, є стандартизацією платинового мікроелектрода, що забезпечує належну точність хронопотенціометричних вимірювань. Техніка одержання інформації про електродний процес передбачає зіставлення (накладання одна на одну) циклограм для розчинів фону і речовин на цьому фоні [3]. До підвищення інформативності циклограм, на нашу думку, можна віднести і можливість достатньо точно вимірювати умовну площу між контурами циклограм для розчинів фону і досліджуваної речовини на цьому фоні. Це обумовлено тим, що, по-перше, комп'ютерний запис циклограм дає можливість, при потребі, відтворити на моніторі зображення будь-якої циклограми, одержаної заздалегідь; по-друге, програмним забезпеченням передбачено можливість експортувати збережену циклограму у вигляді масиву точок з чітко заданими координатами E, dE/dt (x, y), які є вершинами багатокутника. Величина площі багатокутника пропорційна і адсорбційній здатності речовини на електроді, якщо контури її циклограми виходять за межі контурів циклограми фону [9, 10]. Ця здатність залежить, перш за все, від будови речовини та умов поляризації електрода. Розташування цієї площі відносно вісі потенціалів вказує на інтервал потенціалів адсорбції речовини. Умовну площу багатокутника вершинами 3 $P_1(x_1, y_1), P_2(x_2, y_2), \dots, P_n(x_n, y_n)$ обраховували за формулою [11], а саме:

$$S = \left| \frac{1}{2} \Big[(x_1 - x_2) (y_1 + y_2) + (x_2 - x_3) (y_2 + y_3) + \dots + (x_n - x_1) (y_n + y_1) \Big] \right|$$

Умовну площу характерних як фарадеївського, так і ємнісного зубців, а не лише глибину їх або величину Q-квоцієнтів, як це прийнято [9, 10], ми використали і для кількісного електроаналізу розчину.

Зручнішою є така ситуація, коли циклограма фону набуває характерну для ХПКЗС форму овалу. Параметри циклограми залежать від величин початкового потенціалу (Е_{поч.}) поляризації електроду та амплітуди розгортки потенціалу (РП).

Робочий стан апаратно-програмного комплексу перед початком одержання циклограм досліджуваних розчинів визначали при застосуванні платинового мікроелектрода за характерною циклограмою 1 М розчину фону (HCl). Та частина кожної циклограми, що нижче вісі потенціалів, відповідає катодному процесу, а та, що вище вісі потенціалів, відповідає анодному процесу. Процес очищення електродів здійснювався як хімічно, так і електрохімічно [3].

Користувалися в дослідженні трьохелектродною електролітичною коміркою. Розчин електроліту – протічний. Індикаторний дисковий платиновий мікроелектрод виготовили із платинової дротини діаметром 0.1·10⁻⁴ м. Площа мікроелектрода становила 0.785·10⁻⁸ м². Потенціал індикаторного електрода вимірювали відносно аргент-хлоридного електрода насиченого порівняння. Для стандартизації мікроелектрода за циклограмою розчину фону в заданому інтервалі розгортки потенціала поляризації одержували для нього відтворювану циклограму з відхиленням, за величиною dE/dt, не більше 2–3%. При комп'ютерній реєстрації циклограм довжина її відносно вісі dE/dt вимірюється автоматично. Як фон використали і 1 М розчин калій хлориду, виготовлений на 1 М розчині хлоридної кислоти (рис. 3а). Концентрація фону є належною по відношенню до концентрації робочих розчинів амінобензену (1·10⁻³ – 1·10⁻² М). Величину початкового потенціалу поляризації електроду (0.14 В) підібрали такою, щоб якомога менше заходити у "водневу" область потенціалів для платинового електроду [12]. Таке перекриття ускладнює стандартизацію поверхні платинового електроду через насичення його воднем.



Рис. 1. Динаміка циклограм 1 М HC1 (початкова анодна поляризація; $E_{nov.} = 0.10$ В;): 1. РП = 0.30 В; 2. РП = 0.52 В; 3. РП = 0.78 В; 4. РП = 0.95 В; 5. РП = 1.08 В)

Стабільна циклограма для 1М розчину HCl при розгортці потенціалу 0.9 В не симетрична відносно вісі потенціалів та максимальних величин dE/dt(рис. 1, 2(III)), проте має зручну, для зіставлень з циклограмами амінобензену, овальну форму. На початку поляризації електрода на анодній частині циклограми фону при потенціалах 0.40–0.50 В та 0.90–1.00 В спостерігаються характерні ознаки у вигляді гальмувань величини dE/dt, які послаблюються на стабільній циклограмі (рис.1).





Рис. 2. Послідовно одержані циклограми dE/dt = f(E) для розчинів (платиновий мікроелектрод, фон – 1M розчин HCl, початкова анодна поляризація, т – тривалість поляризації електроду, τ_{стаб.} – тривалість стабілізації параметрів циклограми):

- 1M HCl ($E_{nov.} = 0,10B$, PII(1) = 0,20B, PII(2) = 0,32B, PII(3) = 0,50B; $\tau(1) = 0,58c$, $\tau(2) = 1,55c$, I. $\tau(3) = 2,30c)$ – динаміка циклограм «кондиціювання»;
 - II. 1М HCl ($E_{поч.} = 0,10B$, $P\Pi = 0,50B$, $\tau_{cтаб.} = 40c$) – циклограма «кондиціювання»;
 - III. 1M HCl ($E_{\pi o q.} = 0,14B$, $P\Pi = 0,90B$, $\tau_{cra6.} = 90c$);
 - 5·10⁻³М амінобензен (Е_{поч.} = 0,14В, РП(1) = 0,37В, РП(2) = 0,56В, РП(3) = 0,76В, РП(4) = IV. $0,77B, P\Pi(5) = 0,83B, P\Pi(6) = 0,90B; \tau(1) = 0,82c, \tau(2) = 1,18c, \tau(3) = 1,41c, \tau(4) = 3,28c, \tau(5) = 0,77B, \tau(5) = 0,83B, \tau(5) = 0,90B; \tau(5) = 0,83B, \tau(5)$ 4,03c, т(6) = 7,03c) – динаміка циклограм;
 - IVa. 5·10⁻³М амінобензен ($E_{поч.} = 0,14B$, РП = 0,87B, $\tau = 0,82c$);
 - IV6. 5·10⁻³M амінобензен ($E_{\Pi o q} = 0,14B$, PΠ = 0,90B, $\tau = 19c$); IV8. 5·10⁻³M амінобензен ($E_{\Pi o q} = 0,14B$, PΠ = 0,90B, $\tau = 29c$);

 - IVг. 5·10⁻³М амінобензен ($E_{поч} = 0,14B$, $P\Pi = 0,90B$, $\tau = 46c$);
 - IVд. 5·10⁻³М амінобензен ($E_{поч.} = 0,14B$, $P\Pi = 0,90B$, $\tau_{cra6.} = 154c$).

На відміну від циклограми 1М розчину хлоридної кислоти, на циклограмі 0.5 М розчину сульфатної кислоти (рис. 36) [12], в межах потенціалів 0.80-1.04 В, на анодній частині та при 0.50-0.70 В на катодній частині проявилися ефекти "кисневої" області потенціалів.



a) 1.0 M KCl, pH = 0.9 6) 0.5 M H₂SO₄, pH = 1.0

Аналіз та обговорення результатів експерименту

Відповідно до уявлень [2], електроокиснення амінобензену є багатоступінчастим процесом, що включає ряд проміжних стадій. Окиснення ароматичних амінів у водних розчинах на обертових платиновому та вугільному анодах може бути використано для їх кількісного визначення. Вважають, що основним продуктом окиснення амінобензену є *n*-амінофенол або *N*-феніл-*n*-фенілендіамін і загальна схема окиснення амінобензену може бути така:



Продукти окиснення, які накопичуються біля поверхні електрода, прискорюють швидкість електрохімічної реакції, тобто електроокиснення амінобензену носить автокаталітичний характер.

На рис. 2 зображено ряд циклограм dE/dt=f(E), які ми одержали при дослідженні розчину амінобензену. Критерієм достатньої очистки електрода після регенерації його поверхні було відтворення циклограми І, одержаної при поляризації електрода в "подвійношаровій" області потенціалів, і яку ми назвали "циклограма кондиціювання". При цьому контролювали форму кривої та збіг потенціалів і значень максимумів величини dE/dt на анодній та катодній частинах циклограми. Циклограми на рисунках 6 та 7 для розчину фону і досліджуваної речовини на цьому фоні дають можливість визначити найзручніший діапазон потенціалів, як розгортку потенціала, для одержання характерних і стабільних циклограм, відповідно, для розчинів фону та амінобензену. За стабільними циклограмами фону можна простежити, зокрема, про рівень регенерації поверхні електроду від продуктів поляризації (циклограма II), так і про відтворення її величини (циклограма IV).

Врахувавши, що механізм електроокиснення *N*-алкілпохідних амінобензену в кислотних сульфатних розчинах на платиновому електроді передбачає утворення на 90–100 % *n*-бензохінону [13] та те, що в цьому розчині електроокиснення води не заважає електроокисненню [2], вважаємо, що механізм анодного окиснення

амінобензену не залежить від природи кислотного фону, а схему його можна зобразити і описати так:



При анодному окисненні амінобензен (АБ) віддає один електрон і переходить (1) у катіон-радикал (КR⁺⁻), який, в залежності від густини струму, димеризується або протонізується. Димеризується при високих значеннях густини струму з утворенням (2) бензидину (БЗД), який двоелектронно окиснюється (3) до катіондихінондііміну (КДХДІ). При низьких значеннях густини струму КR⁺⁻ депротонізується (4) і при цьому формується стабілізований резонансом радикал (R⁻), що взаємодіє з амінобензеном з відщепленням електрона і протона. І тільки після цього проходить димеризація (5) з утворенням 4-амінодифеніламіна (4-АДФА), який окиснюється (6) до діімінної (ДІ) форми. Надалі має місце гідроліз (7) її з утворенням *n*-бензохінону (*n*-БХ) і АБ. *n*-Бензохінон відновлюється (8) у *n*-дигідроксибензен (9) (*n*-ДГБ). Потенціали електроокиснення АБ дуже близькі як при застосуванні ХПКЗС, так і ВА (рис. 2(IVб), 5), бо в обох випадках використано платиновий електрод.

Було показано [3], що у разі використання кислого хлоридного фону, для якого концентрацію хлорид-аніона змінювали, готуючи розчини з кислоти та з одночасним використанням її солі, із збереженням величини рН розчину (0.9), ефекти «кисневої» області потенціалів на циклограмі (рис. 2), на відміну від кислих сульфатних розчинів, не з'являються (рис. 2(III); За, б). Це обумовлено більшою адсорбційною здатністю



хлорид-аніонів.

Рис. 4. Циклограма dE/d t = f(E) 0.5 M розчину Na₂SO₄ (початкова анодна поляризація, $E_{nou} = 0.1$ B, $P\Pi = 1.0$ B, pH = 1.0)

Ефекти «кисневої» області потенціалів при потенціалах, більших за 0.85 В, на циклограмах для кислотних сульфатних розчинів спостерігаються як на анодній, так і катодній частинах (рис. 3б), а на циклограмах для кислотних хлоридних розчинів (рис. 4) – лише на катодній частині, як зубець dE/dT в межах потенціалів 0.30–1.10 В (в залежності від РП) і, на нашу думку, відповідає катодному

відновленню атомарного кисню, що утворився при взаємодії хлору з водою, який є продуктом катодного окиснення хлорид-іонів. Схемою це можна показати так:

$$2CI^{-} - 2\bar{e} = Cl_{2}$$

$$Cl_{2} + H_{2}O = HCl + HClO$$

$$HClO = HCl + O.$$



Рис. 5 Циклограми dE/d t = f(E) 1 М розчину HC1 (платиновий мікроелектрод, початкова АП, $E_{\text{поч.}} = 0.1$ В, pH = 0.9): 1. PП = 1.1 В; 2. PП = 1.2 В; 3. PП = 1.4 В



Рис. 6. Циклограма dE/dt = f(E) 1.10 м *n*-бензохінону (початкова анодна поляризація; $E_{поч} = 0.1$ B; РП = 1.0 B, фон 1 M HCl)

При збільшенні кінцевого потенціалу поляризації електроду для 1 М розчину HCl, тобто при збільшенні РП і, відповідно, збільшенні ймовірності електроокиснення хлорид-аніонів, зменшується перенапруга катодного відновлення атомарного кисню. Добре помітним при цьому (рис. 5), у межах потенціалів 1.35–1.45 В та 0.95–1.10 В, відповідно, є неоднакове, відносно вісі потенціалів, на обох частинах циклограми 1 М розчину HCl гальмування dE/dT, що може вказувати і на можливість необоротного електродного процесу для редокс-системи $Cl_2/2Cl^{-}$. Експериментальним підтвердженням цього є зіставлення параметрів циклограми для кислотних хлоридних розчинів HCl та KCl з величиною pH = 0.9 (рис. 2(III); 3a). Ця особливість проявлення «кисневої» області потенціалів на циклограмах для хлоридних розчинів виявилася сприятливою при виборі умов поляризації платинового електроду для одержання характерних циклограм амінобензену. «Киснева» область потенціалів на циклограмі dE/dT = f(E) за однакової поляризації електроду в кислих розчинах H₂SO₄ та Na₂SO₄ (рис. 36; 4) не залежить від концентрації сульфат-іонів, величини Епоч. та РП. Це обумовлено тим, що для сульфатних розчинів редокс-процес протікає у системі вода кисень, з нижчою, у порівнянні з хлорид-іонами, адсорбційною здатністю сульфатіонів.

З досліджень методами IBA відомо [14, 15], що застосування великих швидкостей РП зменшує вплив розчиненого кисню та інших електроактивних домішок на величину аналітичного сигналу. Тому необхідність видалення кисню з розчину залежить від досліджуваних речовин і визначається за попередніми спеціально поставленими дослідами. У ХПКЗС використовують ті ж способи видалення кисню з розчину, що і в класичній полярографії [16]. Вплив атомарного і молекулярного кисню на характерні зубці циклограм досліджуваної речовини залежить від її здатності окиснюватися ним на чи біля поверхні електрода.

На циклограмі для хлоридних розчинів амінобензену на початку поляризації електрода при потенціалі 0.50 В спостерігаються характерні зубці як на анодній, так і катодній частинах її, а далі зубець починає дещо зміщуватися в бік більш позитивних величин потенціалів, роздвоюватися і вже через хвилину поляризації електрода форма циклограми втрачає щойно описану особливість. Роздвоєння характерного зубця на анодній частині циклограми амінобензену (рис. 2(IV)), на нашу думку, обумовлене

можливістю, поряд з амінобензеном, катодного відновлення і *n*-дигідроксибензену, який є продуктом електроокиснення *n*-бензохінону [2] :

На рисунку 6 наведена циклограма розчину *n*-бензохінону, яка, практично, одержана за тих же умов поляризації електрода, що й для розчину амінобензену (рис. 2(IVб). Потенціали екстремальних точок на циклограмі для розчину амінобензену з «роздвоєним» зубцем близькі або співпадають з екстремальними точками на характерних зубцях для розчинів амінобензену (0.55 В) та розчину *n*-бензохінону (0.60 В).

Доцільним вважаємо також подавати результати експерименту так званими "параметрами циклограм", що описують особливості форми циклограм, використавши їх умовні позначення [3]. Зокрема, глибина зубця на анодній частині циклограми, виміряна як проекція ближньої до початкового потенціалу поляризації електроду сторони зубця на вісь $dE/dt - h_{a,\delta}$. Глибину характерного зубця на циклограмі вимірювали за величиною проекції на вісь dE/dt тієї сторони зубця, яка ближча до точки початкового потенціалу поляризації електроду. Виходили з того, що ця сторона зубця в більшій мірі характеризує швидкість зміни потенціалу, яка обумовлена саме природою деполяризатора, а не фону.

Вивченню електрохімічної поведінки амінобензену з початковою анодною, а не катодною, поляризацією електрода приділили більшу увагу, оскільки результати даного дослідження, за метою роботи, вимагають порівняння характерних ознак електролітичного процесу на циклограмах dE/dt=f(E) з характерними ознаками на циклічних анодних вольтамперограмах, одержаних постійнострумовими методами з використанням швидкої розгортки потенціала [17, 18].



Рис. 7. Циклограми *dE/d t* = *f*(*E*) розчинів амінобензену (2) (фон 1 M HCl (1)), початкова анодна поляризація, E_{поч.} = 1.14 B, РП = 0.90 B): а) 5·10⁻⁵ M, τ_{пол-ї} = 5 c; б) 5·10⁻⁴ M, τ_{пол-ї} = 5 c; в) 5·10⁻³ M анілін, т_{пол-ї} = 5 c

Методика кількісного аналізу розчинів амінобензену. Вихідний $1 \cdot 10^{-2}$ M розчин амінобензену готували з очищеної перегонкою речовини, розчиняючи розраховану аліквоту в 1 M розчині хлоридної кислоти, приготовленого з її концентрованого розчину марки "х.ч.". Методом розведення вихідного розчину амінобензену одержували розчини меншої концентрації.

На рис. 7 наведені циклограми амінобензену, на яких добре помітна зміна глибини характерних зубців при збільшенні його концентрації в межах $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$ М (тривалість поляризації електрода 5 секунд). Параметри циклограм dE/dt = f(E) для кислотного хлоридного розчину амінобензену (АН), на яких концентрація його адекватно відбивається на глибині характерного зубця на анодній частині циклограми, використано для розробки методики кількісного аналізу. Для кількісного визначення амінобензену застосовано метод калібрувального графіка (рис. 8).



Рис. 8. Залежність умовної площі S₁(*dE/dt*,*E*) анодного зубця від логарифма концентрації амінобензену

Для кількісного аналізу за графіком (рис. 8) можна скористатися формулою $x = \sqrt[0.414]{\frac{y}{11.447}}$.

Висновки

Висока відтворюваність та інформативність циклограм при застосуванні платинового мікроелектрода у ХПКЗС обумовила можливість дослідження анодного окиснення амінобензену та успішної розробки кількісного електроаналізу його розчинів.

Запропоновано механізм електроокиснення амінобензену в розчині хлоридної кислоти, як фону, який визначається характерними зубцями (0.50 В) на циклограмі.

Показано, що інформація з циклограм dE/dT = f(E) може суттєво доповнювати уявлення про механізм електродного процесу, дослідженого постійнострумовим методом.

Доцільно обирати оптимальні умови поляризації індикаторного електрода для одержання характерних циклограм за їх динамікою в перші секунди поляризації.

Список використаної літератури

- 1. Kalvoda R. 60 Years of Oscillographic Polarography and Its Contribution to Electroanalytical Stripping Analysis / R. Kalvoda // Electroanalysis. 2002. Vol. 14, № 7–8. P. 469–472.
- 2. Томилов А. П. Электрохимия органических соединений / А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. Л.: Химия, 1968. С. 266–267, 234–236, 314–316, 35–355.

- 3. Біла Л. М. Дослідження електрохімічної поведінки водних розчинів органічних та біоорганічних речовин методом хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом на платиновому мікроелектроді / Л. М. Біла, Р. Л. Галаган, Н. Е. Карловська, О. В. Білий, Є. В. Глазков, О. П. Хомич // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки.– Черкаси, 2011. – В. 195. – С. 3–17.
- 4. Gao Hong. Progress in oscilographic chronopotentiometry / Hong Gao, Hongfang Zhang, Yuanzhen Zhou, Xiaohui Zheng, Jianbin Zheng // Sciece in China. Ser. B. Chemistry. 2005. Vol. 48, Supp. P. 1–8.
- Palecek E. Fifty Years of Nucleic Acid Electrochemistry / E. Palecek // Electroanalysis. 2009. Vol. 21, № 3–5. – P. 239–251.
- 6. Делимарский Ю. К. Полярография на твердых электродах / Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец. К.: Техника, 1970. – С. 3–5, 72–73, 122–151.
- 7. Білий О. В. Про застосування осцилографічної полярографії на твердих електродах у фармацевтичному аналізі / О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Л. М. Біла, Т. В. Гуржій // Фарм. журн. – 1981, № 6. – С. 45–49.
- Хомич О. П. Удосконалення хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом / О. П. Хомич, О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Л. М. Біла, В. М. Бочарнікова, Н. Є. Карловська, Т. І. Нелень, Є. В. Глазков // Збірник наукових праць. Дванадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2009". – Львів, 2009. – С. 52–56.
- Heyrovsky J. Oszillographsche Polarography Mit Wechselstrom / J. Heyrovsky, R. Kalvoda. Berlin, 1960. – 195 p.
- 10. Kalvoda R. Techika Oscilografickych mereni. SNTL / R. Kalvoda. Praga, 1965. 151 p.
- 11. Бронштейн И. Н. Справочник по математике / И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев. М.: Наука. 1964. С. 201.
- 12. Органическая электрохимия / Под ред. Петросяна В. А., Феоктистова Л. Г. М.: Химия, 1988. Т. 1. С. 76.
- 13. Lund H. Organic electrochemistry / H. Lund, O. Hammerich. New York: Basel, 2001.– P. 471–499, 1147– 1163.
- 14. Данилов А. И. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине. Раствор 0,5 М H₂SO₄ / А. И. Данилов, Е. Б. Молодкина, Ю. М Полукаров // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 6. С. 667–679.
- 15. Савинова Д. В. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине в растворе хлорной кислоты / Д. В. Савинова, Е. Б. Молодкина, А. М. Данилов, Ю. М. Полукаров // Электрохимия, 2004. Т. 40, № 7. С. 779–783.
- Файт Л. Идентификация лекарственных веществ и ядов / Л. Файт, Г. Душински. М.: Медицина, 1979. – 290 с.
- 17. Томилов А. П. Электрохимический синтез органических веществ / А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. Л.: Химия, 1976. С. 320–322.
- Килимник А. Б. Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе / А. Б. Килимник, Е. Э. Дегтярева. – Тамбов: изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 116 с.

| Одержано редакцією | 26.12.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 09.01.2013 |

Аннотация. Белый О. В., Галаган Р. Л, Карловская Н. Е., Глазков Е. В., Хомич А. П. Исследование электроокисления анилина на платиновом микроэлектроде хронопотенциометрией с контролируемым переменным током. В работе показана перспектива использования хронопотенциометрии с контролируемым переменным током как для изучения механизма электродных процессов в водных растворах на платиновом микроэлектроде, так и для електроанализа. Метод нашел существенное усовершенствование в исследованиях электрохимиков Китая, которые уделили должное внимание как его аппаратурному оформлению, так и теории, практическому использованию именно циклограмм «скорость изменения потенциала – потенциал». Специально рассмотрена и мотивирована необходимость применения хемотроники в микроанализе и анализе следов вещества в растворе с использованием этого метода.

Экспериментальная часть работы посвящена: получению циклограмм слектроокисления анилина в кислотном хлоридном растворе на платиновом микроэлектроде; изучению влияния кислотного фона, концентрации анилина на параметры циклограмм; объяснению целесообразности использования хлоридного фона по сравнению с сульфатным; описанию разработанной авторами методики електроанализа кислотных хлоридных растворов анилина с применением метода калибровочного графика. Предлагаются размышления, касающееся механизма соответствующего электродного процесса, на основе сопоставления с результатами, полученными постояннотоковой вольтамперометрией.

Ключевые слова: хронопотенциометрия, синусоидный ток, микроэлектрод, анилин.

Summary. Bely O. V., Galagan R. L., Karlovskaia N. E., Glazkov E. V., Khomich A. P. Alternating Current Chronopotentiometric Study of Aniline Electrooxidation on the Platinum Microelectrode. The perspective of alternating current chronopotentiometry for both studying the mechanism of the electrode processes in aqueous solutions on the platinum microelectrode and for electroanalysis is shown in this paper. The method has been significantly improved in studies of the chinese electrochemists who paid tribute exactly to the hardware design, theory and practical use of the cyclograms "potential change rate – potential". The need of chemtronics usage in microanalysis and traces-scale analysis in solution with this method is motivated and considered in details.

Experimental part is dedicated to the following: obtaining the cyclograms of aniline electrooxidation in chloride-acid solution on the platinum microelectrode; studying the influence of the acid background and aniline concentration on the cyclograms parameters; explanation of expediency of the chloride background usage comparing to the sulfate one; description of the authors-developed methodology of chloride-acid aniline solutions electroanalysis by using the calibration curve method. The considerations concerning the mechanism of the corresponding electrode process is proposed on the basis of comparison the results of constant current voltammetry.

Keywords: chronopotentiometry, sinusoidal current, microelectrode, anilin.

УДК 546. 65' 56' 431

Ю. А. Шафорост, І. С. Кравченко, В. В. Фатенко, Я. Д. Король

НАДПРОВІДНІСТЬ В СИСТЕМІ YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y

Синтезовано ряд зразків складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_v$ $(0.5 \ge x \ge 0)$ методом твердофазного синтезу. В кожній системі проведено рентгенографічні дослідження сполук, визначено вміст Оксигену (у) та залежність його вмісту від ступеня заміщення. Одержані результати рентгенографічного аналізу свідчать, що в системах $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ (0.5 $\geq x \geq 0$) утворюються неперервні ряди твердих розчинів. Досліджено характер зміни параметрів кристалічних траток $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ від складу. Розрахунок параметрів елементарних комірок показав, що в системах YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y зі збільшенням ступеня заміщення х параметри а, b, c зменшуються, відповідно зменшується й об'єм елементарної комірки кристалічної ґратки. Визначення вмісту Оксигену твердих розчинів замішення типу У123 проводили методом йодометричного титрування. Проведені дослідження показали, що значення кисневого індексу для всіх зразків складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ ($0.5 \ge x \ge 0$) є однаковими і становлять 6.98. Досліджено електропровідність синтезованих зразків. Показано, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К в системах YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y спостерігається для всіх зразків. Визначено, що при збільшенні вмісту стронцію критична температура переходу в надпровідний стан зменшується.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, параметри кристалічної *гратки, киснева стехіометрія, твердофазний синтез, критична температура.*

Вступ

Високотемпературні надпровідні купрати типу Y123 є одними із найбільш перспективних класів оксидних матеріалів із структурно-чутливими властивостями. Заміщення окремих позицій іонів в їх структурі може впливати на електронну структуру високотемпературних надпровідників (ВТНП), вміст Оксигену, динамічні властивості кристалічної гратки. А це в свою чергу впливає на характеристики надпровідного переходу. Особливу увагу в літературі приділяють заміщенню в сполуках типу 123 купрум-іонів, у зв'язку з його визначальним значенням в забезпеченні надпровідних властивостей даних ВТНП [1, 2].

Поряд з проведенням великої кількості робіт по заміщенню купруму в структурі $YBa_2Cu_3O_y$ на інші катіони, велике значення мають і дослідження, пов'язані із заміщенням барій-іонів. Під час синтезу надпровідника шляхом спікання оксидів завдяки їх відносно великій хімічній стійкості частина вихідних реагентів не вступає в реакцію та залишається в кінцевому продукті як домішки, що значно погіршує його надпровідні властивості. Тому при керамічному методі синтезу як реагенти часто використовують менш стійкі хімічні сполуки, що приводить до утворення більш однорідного за складом продукту. Висока хімічна активність ітрієвої кераміки обумовлена наявністю в ній іонів Ba^{2+} . Тому потрібно вести пошук та розробку таких високотемпературних надпровідних матеріалів, які б не містили хімічно активних барій-іонів, але мали б високі критичні параметри.

Дослідження заміщення компонентів фази Y123 на інші катіони в системах $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ є одним із можливих шляхів для кращого розуміння високотемпературної надпровідності. При заміщенні барію на стронцій в структурі $YBa_2Cu_3O_y$ можна одержати хімічно більш стабільну сполуку. Менший іонний радіус Sr^{2+} (порівняно з Ba^{2+}) призводить до стабілізації кристалічної структури. Тому нами був використаний цей метод для вивчення зв'язку надпровідних властивостей із хімічним складом, важливих з точки зору практичного застосування ВТНП матеріалів.

Метою даної роботи є синтез високотемпературних надпровідників складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ ($0.5 \ge x \ge 0$) та вивчення взаємозв'язку між хімічним складом, кристалографічними параметрами та надпровідними властивостями; визначення кисневого індексу, а також встановлення впливу природи замісників на властивості складнооксидних сполук.

Метод дослідження

Серії зразків було синтезовано твердофазним методом [3-5]. Рентгенографічні дослідження систем $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ ($0.5 \ge x \ge 0$) проведено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-7 в автоматичному дискретному режимі з кроком сканування 0.1°, Fe_{Ka} випромінювання з Mn-фільтром. Дифрактограма оброблена програмою первинної обробки DIFWIN, яка виконала процедуру згладжування спектра, відділення фону й обрахунок параметрів максимумів. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної гратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2). Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим комплексонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим. Загальний вміст Оксигену визначався методом йодометричного титрування, який засновано на визначенні кількості І₂, що виділився при взаємодії аналізованого зразка з Питомий електричний опір зразків, які мали розчином KI. форму лисків

діаметром 15 мм та товщину 2.0–2.5 мм, вимірювався чотирьохконтактним методом на приладі Pillar-1UM в інтервалі температур 300–77 К.

Результати та їх обговорення

Властивості металооксидних надпровідних матеріалів в більшості випадків суттєво залежать від технології та умов синтезу. У даній роботі для синтезу високотемпературних надпровідних матеріалів типу Y123 за основу було взято керамічний метод. Суть даного методу полягає у перетиранні суміші вихідних речовин у співвідношенні 1:2:3 та прожарювання отриманої шихти при певних умовах (температура, тривалість, атмосфера) з метою формування складнооксидних матеріалів. Як вихідні речовини для синтезу зразків були використані купрум(II) оксид, ітрій оксид, барій карбонат та стронцій карбонат. Суміш відповідних оксидів, карбонатів металів гомогенізували в агатовій ступці і прожарювали у фарфорових тиглях у муфельній печі протягом 20 годин при температурі 900 °C. При цьому через кожні 5 годин робили проміжне перетирання з метою розкладу карбонатів. Після розкладу карбонатів зразки знову перетирали й пресували в таблетки масою ~0.5 г, діаметром 10 мм і товщиною 1–2 мм, які спікались в печі протягом 15 годин при температурі 900 °C.

Твердофазним методом синтезовано системи складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ ($0.5 \ge x \ge 0$). Фазовий склад зразків даної системи визначали за допомогою порошкової рентгенівської дифракції. Одержані результати рентгенографічного аналізу свідчать, що в системах $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ ($0 \le x \le 0.5$) утворюються неперервні ряди твердих розчинів.

На рис. 1 і 2, у якості прикладу, наведені дифрактограми для системи складу YBa_{1.95}Sr_{0.05}Cu₃O_y та YBa_{1.6}Sr_{0.4}Cu₃O_y.



Рис. 1. Дифрактограма системи складу YBa_{1.95}Sr_{0.05}Cu₃O_y

Синтезовані зразки є гомогенними та повністю відповідають фазі 123. Рентгенографічні дослідження показали, що одержані сполуки мають орторомбічну сингонію, просторову групу *Р4/mmm*.





За даними рентгенофазового аналізу були розраховані параметри кристалічних граток. У табл. 1 наведені значення параметрів елементарної комірки для системи $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_v$ ($0 \le x \le 0.5$).

Розрахунок параметрів елементарних комірок показав, що в системах $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ зі збільшенням ступеня заміщення (x) параметри *a*, *b*, *c* зменшуються, відповідно зменшується й об'єм елементарної комірки кристалічної ґратки, що пояснюється меншим іонним радіусом стронцій-іонів ніж у барій-іонів.

Таблиця 1

| Силон | Параметри кристалічних граток | | | | |
|---|-------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------|--|
| Склад | $a \pm 0.0001$, нм | $b \pm 0.0001$, нм | $c \pm 0.003$, нм | $V \pm 0.001$, нм ³ | |
| YBa ₂ Cu ₃ O _y | 0.3835 | 0.3896 | 1.168 | 0.174 | |
| YBa _{1.95} Sr _{0.05} Cu ₃ O _y | 0.3834 | 0.3893 | 1.168 | 0.174 | |
| $YBa_{1.9}Sr_{0.1}Cu_3O_y$ | 0.3822 | 0.3883 | 1.167 | 0.173 | |
| $YBa_{1.8}Sr_{0.2}Cu_3O_y$ | 0.3822 | 0.3882 | 1.166 | 0.173 | |
| YBa _{1.7} Sr _{0.3} Cu ₃ O _y | 0.3821 | 0.3881 | 1.166 | 0.173 | |
| YBa _{1.6} Sr _{0.4} Cu ₃ O _y | 0.3817 | 0.3879 | 1.166 | 0.173 | |
| YBa _{1.5} Sr _{0.5} Cu ₃ O _y | 0.3816 | 0.3872 | 1.166 | 0.172 | |

Параметри елементарної комірки кристалічної гратки для системи YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_v

У табл. 2 наведені дані загального вмісту Оксигену (у) для твердих розчинів $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ ($0 \le x \le 0.5$) в гомогенних однофазних зразках.

Проведені дослідження показали, що значення кисневого індексу для всіх зразків складу $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ ($0 \le x \le 0.5$) є однаковим і становить 6.98. Отже, заміщення барій-іонів на стронцій-іони в системі $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ ($0 \le x \le 0.5$) на значення кисневого індексу не впливає.

Таблиця 2

| Склад | y ± 0.02 |
|---|----------|
| YBa ₂ Cu ₃ O _y | 6.98 |
| YBa _{1.95} Sr _{0.05} Cu ₃ O _y | 6.98 |
| YBa _{1.9} Sr _{0.1} Cu ₃ O _y | 6.98 |
| YBa _{1.8} Sr _{0.2} Cu ₃ O _y | 6.98 |
| YBa _{1.7} Sr _{0.3} Cu ₃ O _y | 6.98 |
| YBa _{1.6} Sr _{0.4} Cu ₃ O _y | 6.98 |
| YBa _{1.5} Sr _{0.5} Cu ₃ O _y | 6.98 |

Кисневий індекс (у) у системах YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_v

Резистивні вимірювання зразків сполук у системах $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ в інтервалі температур 77-300 К показали, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається для всіх сполук типу Y123, критична температура переходу в надпровідний стан яких є в межах 88–76 К.

На рис. З наведено графік залежності питомого опору однофазних зразків даної системи від температури. Дані вимірювання свідчать, що температура переходу в надпровідний стан є дещо нижчою в порівняні з чистим Y–123, але наближена до цих значень.



Рис. 3. Температурна залежність питомого електричного опору для однофазних зразків системи YBa_{1.8}Sr_{0.2}Cu₃O_{6.98}

Визначено, що при збільшенні вмісту стронцію критична температура переходу в надпровідний стан зменшується. З одержаних результатів можна зробити висновок, що введення Стронцію в структури сприяє зменшенню критичної температури.

Висновки

Синтезовано тверді розчини складу YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y в межах $0 \le x \le 0.5$ методом твердофазного синтезу. Встановлено, що область існування твердих розчинів системи YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y знаходиться в межах $0 \le x \le 0.5$. Для одержання надпровідної кераміки складу YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y визначені умови синтезу: температура 900 °C, час термообробки 35 годин. Показано, що заміщення барій-іонів на стронцій-іони в системі YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y ($0 \le x \le 0.5$) на значення кисневого індексу не впливає. Температура переходу в надпровідний стан для зразків YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y ($0 \le x \le 0.5$) є дещо нижчою в порівняні з чистим YBa₂Cu₃O_y і становить в межах 88–76 К. Показано, що при

збільшенні вмісту стронцію в системі YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y критична температура переходу в надпровідний стан зменшується.

Список використаної літератури

- Bednorz J. G. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system / J. G. Bednorz, K. A. Muller // Z. Phys. B. – 1986. – Vol. 64, N 2. – P. 189–193.
- 2. Киселев А. А. Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования / А. А. Киселев. Л.: Машиностроение. 1990. Вып. 1. 686 с.
- 3. Третьяков Ю. Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 1. С. 1–34.
- 4. Неділько С. А. Високотемпературна надпровідність: монографія / С. А. Неділько, О. Г. Дзязько, М. А., Зеленько. К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2010. С. 45–80.
- 5. Можаев А. П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А. П. Можаев, В. И. Першин, В. П. Шабатин // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1989. Т. XXXIV, № 4. С. 504–508.

| Одержано редакцією | 05.01.2013 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Шафорост Ю. А., Кравченко И. С., Фатенко В. В., Король Я. Д. Сверхпроводимость в системе YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y. Синтезирован ряд образцов состава $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ ($0 \le x \le 0.5$) методом твердофазного синтеза. В каждой системе проведены рентгенографические исследования соединений, определено содержание кислорода (у) и зависимость его от степени замещения. Полученные результаты рентгенографического анализа свидетельствуют, что в системах YBa2-xSrxCu3Ov $(0 \le x \le 0.5)$ образуются непрерывные ряды твердых растворов. Исследован характер изменения параметров кристаллической решетки YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y в зависимости от состава системы. Расчет параметров элементарных ячеек показал, что в системах $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_v$ с увеличением степени замещения х параметры a, b, c уменьшаются, соответственно уменьшается и объем элементарной ячейки кристаллической решетки. Определение содержания кислорода в твердых растворах замещения типа Y123 проводили методом йодометрического титрования. Проведенные исследования показали, что значение кислородного индекса для всех образцов состава YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_v $(0 \le x \le 0.5)$ одинаково и составляет 6.98. Исследована электропроводность синтезированных образцов. Показано, что сверхпроводящий переход при температуре выше 77 К в системах YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y наблюдается для всех образцов. Определено, что при увеличении содержания стронция критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние уменьшается.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, параметры кристаллической решетки, кислородная стехиометрия, твердофазный синтез, критическая температура.

Summary. Shaforost Yu. A., Kravchenko I. S., Fatenko V. V., Korol Ya. D. Superconductivity in the YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y system. A range of samples from the YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y ($0 \le x \le 0.5$) system has been synthesized by the solid-phase synthesis technique. In each system, we have performed X-ray examination of the compounds and have determined a content of oxygen (y) and also an interdependence between its content and the degree of substitution. Results of the X-ray examination prove the formation of continuous series of solid solutions in the YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y ($0 \le x \le 0.5$) systems.

We have also examined the nature of the content-dependent parameter changes in crystal lattice of $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$. Calculating parameters of the elementary cells we have proved that in the $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ systems an increase of the substitution degree (x) leads to decrease of parameters a, b and c, and therefore, to decrease of the size of elementary cell in

crystal lattice. Content of oxygen in the Y123-type solid substitutional solutions has been determined by iodometric titration. The research has proved that the value of oxygen index for all samples of $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ is the same and is equal to 6.98.

We have also examined the electrical conductivity of the synthesized samples. Examination proved the occurrence of a superconducting transition in all samples of the $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ systems at the temperatures exceeding 77 K. Increase of the Strontium content has been proved to lead to decrease of the critical temperature during transition to the superconducting state.

Key words: *high-temperature superconductivity; parameters of crystal lattice; the oxygen stoichiometry; solid-phase synthesis; critical temperature.*

УДК 547.92

Г. В. Баришніков, Л. І. Ткаченко, В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, О. П. Черкасова

АНАЛІЗ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ В КРИСТАЛІЧНИХ УПАКОВКАХ СТАТЕВИХ ГОРМОНІВ ПРОГЕСТЕРОНУ, 17α-ГІДРОКСИПРОГЕСТЕРОНУ, ТЕСТОСТЕРОНУ ЗА МЕТОДОМ БЕЙДЕРА

На основі розрахунків методом DFT/B3LYP в базисі атомних орбіталей 6-31G(d) проведено аналіз функції розподілу електронної густини в кристалічних упаковках прогестерону, 17а-гідроксипрогестерону та тестостерону за методом Бейдера. Елементарна ячейка кожного із трьох досліджуваних гормонів складається із чотирьох молекул, причому молекули розташовуються в ячейках таким чином, що кожна з них взаємодіє з трьома оточуючими. Для аналізу функції розподілу електронної густини використано адитивну схему розбиття кристалічної упаковки гормонів на шість димерних пар. Аналіз міжмолекулярних зв'язків О…Н за значенням густини електронної енергії та знаку Лапласіана в критичних точках всіх димерів дав можливість віднести дані контакти до взаємодій замкнених оболонок. Серед усіх знайдених міжмолекулярних зв'язків особливої уваги заслуговує міцний водневий зв'язок О…Н в одній з димерних пар 17а-гідроксипрогестерону, існування якого зазначалося раніше в літературі. Для даного зв'язку визначені топологічні параметри електронної густини в критичній точиі та передбачена енергія міжатомної взаємодії на основі кореляційної залежності Еспінози. Запропонований у роботі підхід до аналізу міжмолекулярних взаємодій можна ефективно застосовувати до моделювання взаємодії «гормон-рецептор».

Ключові слова: статеві гормони, теорія функціоналу густини, наближення B3LYP/6-31G(d), критична точка, електронна густина, міжмолекулярні зв'язки.

Вступ

Гормони є регуляторами важливих життєвих процесів і необхідні для нормальної діяльності організму [1]. За хімічною природою виділяють кілька груп гормонів: гормони білкової природи; гормони пептидної природи; гормони – похідні амінокислот; гормони стероїдної природи (кортикостероїди, статеві гормони). Статеві гормони – біологічно активні речовини, що виробляються в статевих залозах, корі надниркових залоз і плаценті, стимулюють і регулюють статеве диференціювання в ранньому ембріональному періоді, розвиток первинних і вторинних статевих ознак, функціонування статевих органів, формування специфічних поведінкових реакцій, а також впливають на обмін речовин, стан систем адаптації організму та ін. За біологічною дією вони діляться на андрогени (наприклад, тестостерон), естрогени і гестагени – гормони жовтого тіла. Тестостерон – головний чоловічий статевий стероїдний гормон; прогестерон – головний гормон, який зберігає вагітність і виробляється жовтим тілом та плацентою; 17α-гідроксипрогестерон – важливий проміжний продукт біосинтезу статевих гормонів [2].

Будова та спектральні властивості більшості гормонів, і зокрема статевих гормонів прогестерону, 17α-гідроксипрогестерону і тестостерону (рис. 1), добре досліджені експериментальними та теоретичними методами [3–6], однак важливим завданням сучасної біохімії гормонів є моделювання механізму взаємодії «гормонрецептор». Дані дослідження доцільно проводити методами молекулярної динаміки та докінг-методом [7, 8], однак важливі результати можна отримати і за допомогою квантово-хімічного моделювання на рівні теорії функціоналу густини [9].



Рис. 1. Структурні формули гормонів: а) прогестерон; б) 17α -гідроксипрогестерон; в) тестостерон

Загальновідомо, що в молекулах стероїдних гормонів активними акцепторними центрами, які схильні до взаємодії з рецептором, є атоми Оксигену у 3-му та 17-му положеннях (рис. 2). Зазначені атоми легко формують міжмолекулярні водневі зв'язки, які передують формуванню комплексу «гормон-рецептор». Схильність атомів ³О та ¹⁷О до утворення водневих зв'язків можна прослідкувати на основі аналізу функції розподілу електронної густини в молекулярних кристалах гормонів, елементарні ячейки яких, зазвичай, містять від двох до чотирьох молекул. Аналіз розподілу електронної густини в ячейках такого розміру з метою пошуку невалентних міжмолекулярних взаємодій може бути ефективно проведений в рамках теорії Бейдера «Атоми в молекулах» [10]. Подібні дослідження вже з успіхом застосовуються до аналізу невалентних взаємодій в кристалах органічних сполук [11], однак, дані щодо аналізу розподілу електронної густини у молекулярних кристалах гормонів і, зокрема, статевих гормонів, досі відсутні у наявній літературі.



Рис. 2. Нумерація атомів у молекулах стероїдних гормонів

Метою роботи є аналіз міжмолекулярних взаємодій у молекулярних кристалах статевих гормонів прогестерону, 17α-гідроксипрогестерону, тестостерону за методом Бейдера на основі орбіталей Кона-Шема.

Метод розрахунку

Кожна елементарна ячейка трьох досліджуваних гормонів містить по чотири молекули [12–14], причому молекули розташовані таким чином, що кожна з них безпосередньо взаємодіє з трьома оточуючими (рис. 3), за виключенням прогестерону (рис. 3 а). Аналіз функції розподілу електронної густини для системи з чотирьох молекул є складним завданням навіть для сучасних комп'ютерів. Тому в даній роботі нами застосована адитивна схема розбиття кристалічної упаковки гормонів на шість димерних пар, причому в основу квантово-хімічних розрахунків покладені експериментальні геометричні параметри, визначені методом рентгеноструктурного аналізу, що іноді зустрічається в літературі [15]. Основною перевагою даної схеми є значне скорочення часу проведення розрахунків; до недоліків слід віднести нехтування впливом сусідніх молекул на розподіл електронної густини в конкретному димері.



Рис. 3. Кристалічні упаковки гормонів: а) прогестерону; б) 17α-гідроксипрогестерону; в) тестостерону

Для тетрамерних структур 17α-гідроксипрогестерону та тестостерону побудовано всі можливі димерні структури, загальна кількість яких для кожного тетраметру становить шість. Оскільки молекули в кристалічній решітці прогестерону розташовуються квазілінійно (рис. 3а), то в даному випадку має місце існування трьох можливих димерів.

Розрахунок орбіталей Кона-Шема для неоптимізованих (експериментальних) геометричних параметрів димерів проведений на рівні методу DFT/B3LYP [9, 16] в базисі атомних орбіталей 6-31G(d). На основі даних розрахунків проведено аналіз функцій розподілу електронної густини за методом Бейдера [10]. Для розрахунку енергії міжмолекулярних зв'язків у димерах відповідних гормонів використано кореляційну залежність Еспінози [17, 18]:

$E = 313.754 \cdot v(\mathbf{r})$

де E – енергія міжмолекулярної взаємодії (ккал/моль), $v(\mathbf{r})$ – густина потенціальної енергії (а.о.) у відповідній критичній точці (3, -1). Згідно теорії Бейдера, критичною точкою (КТ) називається точка в просторі, в якій перша похідна функції електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ дорівнює нулю.

Бейдер показав, що для рівноважних і енергетично стійких молекулярних систем

ранг матриці Гессе (ω) в критичних точках рівний трьом ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \neq 0$). Критичну точку з $\omega < 3$ називають виродженою. Така КТ є нестабільною в тому сенсі, що невелика локальна зміна $\rho(\mathbf{r})$ приводить до її зникнення або розщеплення на ряд невироджених стабільних КТ з $\omega = 3$. За умови, що $\omega = 3$ можуть реалізовуватися 4 значення сигнатури: -3, -1, -1, -3. Відповідно, Бейдером було виділено 4 типи КТ, які повністю і однозначно описують будь-яку молекулярну систему:

1) КТ (3, -3) відповідає положенню атомного ядра в просторі (λ_1 , λ_2 , $\lambda_3 < 0$);

2) КТ (3, +1) відповідає утворенню циклу ($\lambda_1 < 0, \lambda_2, \lambda_3 > 0$);

3) КТ (3, +3) відповідає утворенню поліедричної структури (λ_1 , λ_2 , $\lambda_3 > 0$);

4) КТ (3, -1) є індикатором утворення зв'язуючої взаємодії (λ_1 , $\lambda_2 < 0$, $\lambda_3 > 0$). Саме критична точка (3, -1) грає ключову роль в описанні молекулярної структури, так як її наявність є необхідною і достатньою умовою існування хімічних зв'язків (незалежно від їх типу та міцності).

Однією з характеристик критичних точок є еліптичність (ε), яка виражається співвідношенням ($\lambda_1/\lambda_2 - 1$), запропонованим Бейдером і співавторами [19] для кількісного описання відхилення розподілу електронної густини в КТ (3, -1) від циліндричної симетрії. Фактично, величина ε є мірою π -складової зв'язку. Крім того, величина ε характеризує схильність зв'язку в складі циклу до розриву. Циклічна структура, яка має зв'язок із високою еліптичністю, потенціально нестабільна.

Згідно методу Бейдера всі хімічні зв'язки можна класифікувати на основі знаків Лапласіана електронної густини $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ в КТ зв'язку і густини електронної енергії [20], яка виражається формулою

$$h_e(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}),$$

де $g(\mathbf{r})$ – густина кінетичної енергії в КТ (3, -1), $v(\mathbf{r})$ – густина потенціальної енергії в КТ (3, -1). Величина $v(\mathbf{r})$ завжди негативна, тоді як $g(\mathbf{r})$ завжди позитивна.

Значення $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ в КТ є мірою концентрації електронної густини в міжатомному просторі і може бути обчислене як сума компонентів кривизни $\rho(\mathbf{r})$ в КТ:

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3.$$

Для неполярних і слабкополярних ковалентних зв'язків $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$ і $|v(\mathbf{r})| > g(\mathbf{r})$, а, отже, $h_e(\mathbf{r}) < 0$. Для взаємодій проміжного типу $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$, але $|v(\mathbf{r})| > g(\mathbf{r})$, отже $h_e(\mathbf{r}) < 0$. Для взаємодії замкнених оболонок (іонні зв'язки, водневі і ван-дер-ваальсові взаємодії) $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$, а $|v(\mathbf{r})| < g(\mathbf{r})$, тобто $h_e(\mathbf{r}) > 0$. Таким чином вся різноманітність типів хімічного зв'язування чітко і однозначно класифікується Бейдером на основі електронних параметрів критичної точки відповідного зв'язку.

Результати та їх обговорення

Здатність молекул досліджуваних гормонів до утворення міжмолекулярних асоціатів обумовлена наявністю кетонної групи у третьому положенні, гідроксильної групи в 17α-положенні в молекулах 17α-гідроксипрогестерону та тестостерону, а також групи СОСН₃ в молекулах прогестерону та 17α-гідроксипрогестерону (рис. 1).

Аналіз функції розподілу електронної густини в димерах прогестерону, 17α-гідроксипрогестерону та тестостерону виявив ряд водневих зв'язків О…Н та невалентних зв'язків Н…Н, С…Н, які стабілізують просторову будову димерів.

У димерах прогестерону виявлено міжмолекулярні водневі зв'язки О…Н, утворені за рахунок атома Оксигену у третьому положенні. Всі зв'язки характеризуються позитивним значенням густини електронної енергії та знаку Лапласіана в критичних точках, що дозволяє нам віднести дані контакти до взаємодій замкнених оболонок (табл. 1). Енергії даних зв'язків, розраховані на основі кореляційної залежності Еспінози, досягають невеликих значень і знаходяться в межах від -0.57 до -1.34 ккал/моль. Відповідні значення електронної густини в критичних точках даних зв'язків є дуже низькими і коливаються в межах 0.0035–0.0068 $e \cdot a_0^{-3}$. Сумарна енергія зв'язків О····Н в кристалічній ячейці прогестерону складає -3.4 ккал/моль. В димерах прогестерону додатково існує ряд зв'язків H····H та C····H, сумарна енергія яких становить -6.27 ккал/моль, що дає суттєвий внесок у стабілізацію структури димерів. Загальна енергія всіх міжмолекулярних зв'язків у тетрамері прогестерону становить -9.67 ккал/моль.

Таблиця 1

| Зв'язок | d, Å | $ ho(\mathbf{r}),\ e\cdot a_0^{-3}$ | v(r), <i>a.o.</i> | $h_e(\mathbf{r}),$ a.o. | $\nabla^{2} \rho \left(\mathbf{r} \right),$ $e \cdot a_{0}^{-5}$ | ε | <i>Е</i> , ккал/ моль |
|---|------|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---|------|-----------------------------|
| | | 17α-Γί | дроксипро | огестерон | | | |
| $^{17\alpha}$ O····H (10 CH ₃) | 2.96 | 0.0035 | -0.0018 | 0.0009 | 0.0140 | 0.10 | -0.56 |
| $^{3}OH (^{17}{}_{\beta}COCH_{3})$ | 3.35 | 0.0014 | -0.0005 | 0.0004 | 0.0055 | 0.54 | -0.16 |
| ${}^{17_{\beta}}O\cdots H({}^{2}CH_{2})$ | 2.91 | 0.0037 | -0.0020 | 0.0009 | 0.0152 | 0.15 | -0.63 |
| ${}^{17_{\beta}}O\cdots H({}^{16}CH_2)$ | 3.12 | 0.0025 | -0.0012 | 0.0006 | 0.0098 | 0.09 | -0.36 |
| $^{17_{\beta}}O\cdots H(^{17_{\beta}}COCH)$ | 3.00 | 0.0029 | -0.0016 | 0.0007 | 0.0123 | 0.07 | -0.50 |
| ³ O…H (^{17α} OH) | 2.33 | 0.0257 | -0.0227 | 0.0001 | 0.0901 | 0.04 | -7.12 |
| ^{3}O ····H ($^{17\beta}\text{COCH}_{3}$) | 2.52 | 0.0091 | -0.0061 | 0.0008 | 0.0311 | 0.13 | -1.92 |
| $^{17_{\beta}}$ O…H (10 CH ₃) | 3.65 | 0.0005 | -0.0002 | 0.0002 | 0.0025 | 0.05 | -0.06 |
| ^{3}O ····H ($^{10}\text{CH}_{3}$) | 3.42 | 0.0014 | -0.0007 | 0.0005 | 0.0067 | 0.80 | -0.23 |
| $^{17\alpha}$ O····H (⁶ CH ₂) | 2.82 | 0.0050 | -0.0028 | 0.0009 | 0.0182 | 0.02 | -0.88 |
| | | | Прогесте | рон | | | |
| $^{3}O - H (^{7}CH_{2})$ | 2.98 | 0.0042 | -0.0024 | 0.0009 | 0.0169 | 1.69 | -0.74 |
| $^{3}O - H (^{10}CH_{3})$ | 2.80 | 0.0043 | -0.0024 | 0.0009 | 0.0171 | 0.04 | -0.75 |
| $^{3}O - H (^{6}CH_{2})$ | 2.63 | 0.0068 | -0.0043 | 0.0009 | 0.0242 | 0.01 | -1.34 |
| $^{3}O - H (^{8}CH)$ | 2.98 | 0.0035 | -0.0018 | 0.0008 | 0.0135 | 0.29 | -0.57 |
| Тестостерон | | | | | | | |
| $^{17}O - H (^{16}CH_2)$ | 3.91 | 0.0004 | -0.0002 | 0.0001 | 0.0018 | 0.43 | -0.05 |
| $^{3}O - H (^{2}CH_{2})$ | 2.71 | 0.0061 | -0.0037 | 0.0011 | 0.0234 | 0.31 | -1.16 |
| $^{17}O - H (^{15}CH_2)$ | 3.06 | 0.0028 | -0.0014 | 0.0007 | 0.0115 | 0.05 | -0.44 |
| $^{3}O - H (^{10}CH_{2})$ | 3.20 | 0.0023 | -0.0012 | 0.0006 | 0.0093 | 2.13 | -0.36 |

Довжини невалентних зв'язків (*d*), їх енергії (*E*) та топологічні характеристики електронної густини в КТ (3, -1)

Примітка: $\rho(\mathbf{r})$ – електронна густина в критичній точці зв'язку; $v(\mathbf{r})$ – густина потенціальної енергії в критичній точці зв'язку; $h_e(\mathbf{r})$ – густина електронної енергії в критичній точці зв'язку; $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ – Лапласіан електронної густини в критичній точці зв'язку; ε –еліптичність зв'язку.

Для тетрамеру 17α-гідроксипрогестерону нами знайдено 10 невалентних міжмолекулярних зв'язків О····Н, серед яких виявлено існування міцного водневого зв'язку ³O···HO^{17α}, утвореного за рахунок атома Оксигену в третьому положенні однієї молекули та атома Гідрогену групи О····Н в 17α-положенні іншої молекули. Енергія

виявленого водневого зв'язку становить -7.12 ккал/моль. Раніше, дослідним шляхом було виявлено існування такого водневого зв'язку в кристалічній упаковці 17α-гідроксипрогестерону [21].



Рис. 4. Молекулярний граф одного із димерів 17α-гідроксипрогестерону

Окрім міцного водневого зв'язку в кристалічній упаковці 17 α -гідроксипрогестерону існує ряд зв'язків О…Н, енергія яких коливається в межах від -0.06 до -1.92 ккал/моль ($\rho(\mathbf{r}) = 0.0005 \div 0.0091 \ e \cdot a_0^{-3}$), та зв'язків Н…Н, С…Н, які дають додатковий внесок у стабілізацію структури тетрамеру. На міжмолекулярні зв'язки О…Н в молекулярному кристалі 17 α -гідроксипрогестерону припадає -12.42 ккал/моль. Сумарна енергія всіх невалентних міжмолекулярних зв'язків становить -19.78 ккал/моль, що значно перевищує енергію кристалічної упаковки прогестерону.

Для тетрамеру тестостерону (рис. 3 в) наявність міжмолекулярних зв'язків О····Н спостерігається лише для трьох із шести димерних пар. У інших димерах наявні лише слабкі зв'язки Н····Н та С····Н, які беруть участь у стабілізації структури. Загальна енергія кристалічної упаковки тестостерону становить -10.62 ккал/моль, із яких лише -2 ккал/моль припадає на зв'язки О····Н (табл. 1).

Відношення $|\lambda_1/\lambda_3|$ (табл. 2) для всіх зв'язків О…Н у кристалічних упаковках досліджуваних гормонів є меншим за одиницю, що свідчить про значну концентрацію електронної густини в просторі атомних басейнів, що відповідає взаємодії замкнених оболонок.

Таблиця 2

| 38,4304 | λ ₁ , | λ2, | λ ₃ , | b. A al | |
|--|------------------|----------------|------------------|--------------------------|--|
| JB NJOK | <i>a. o.</i> | a. o. | a. o. | 10 1/ 10 3 | |
| | 17α-Гід | роксипрогестер | ОН | | |
| $^{17\alpha}OH(^{10}CH_3)$ | -0.0031 | -0.0028 | 0.0199 | 0.1544 | |
| $^{3}OH (^{17\beta}COCH_{3})$ | -0.0033 | -0.0029 | 0.0215 | 0.1545 | |
| $^{17_{\beta}}O\cdots H(^{2}CH_{2})$ | -0.0010 | -0.0007 | 0.0072 | 0.1416 | |
| $^{17_{\beta}}O\cdots H(^{16}CH_{2})$ | -0.0020 | -0.0019 | 0.0137 | 0.1477 | |
| $^{17_{\beta}}OH(^{17_{\beta}}COCH_{3})$ | -0.0021 | -0.0020 | 0.0165 | 0.1305 | |
| $^{3}O\cdots H(^{17\alpha}OH)$ | -0.0360 | -0.0347 | 0.1609 | 0.2242 | |
| $^{3}OH (^{17\beta}COCH_{3})$ | -0.0090 | -0.0079 | 0.0479 | 0.1869 | |
| $^{17_{\beta}}$ O…H (10 CH ₃) | -0.0004 | -0.0003 | 0.0033 | 0.1124 | |
| $^{3}OH(^{10}CH_{3})$ | -0.0009 | -0.0005 | 0.0081 | 0.1102 | |
| 17α O····H (⁶ CH ₂) | -0.0046 | -0.0045 | 0.0274 | 0.1687 | |

Значення і співвідношення елементів кривизни функції $\rho(\mathbf{r})$ в КТ (3, -1) зв'язків

| | П | Ірогестерон | | | | | |
|---------------------------|-------------|-------------|--------|--------|--|--|--|
| $^{3}O - H (^{7}CH_{2})$ | -0.0032 | -0.0012 | 0.0213 | 0.1505 | | | |
| $^{3}O - H (^{10}CH_{3})$ | -0.0035 | -0.0034 | 0.0239 | 0.1471 | | | |
| $^{3}O - H (^{6}CH_{2})$ | -0.0063 | -0.0062 | 0.0367 | 0.1704 | | | |
| $^{3}O - H (^{8}CH)$ | -0.0024 | -0.0019 | 0.0178 | 0.1345 | | | |
| | Тестостерон | | | | | | |
| $^{17}O - H (^{16}CH_2)$ | -0.0003 | -0.0002 | 0.0022 | 0.1104 | | | |
| $^{3}O - H (^{2}CH_{2})$ | -0.0051 | -0.0039 | 0.0324 | 0.1575 | | | |
| $1^{17}O - H (^{15}CH_2)$ | -0.0023 | -0.0022 | 0.0160 | 0.1432 | | | |
| $^{3}O - H (^{10}CH_2)$ | -0.0017 | -0.0005 | 0.0115 | 0.1452 | | | |

кристалічних упаковках прогестерону, 17α-гідроксипрогестерону В 1 тестостерону також має місце утворення внутрішньомолекулярних зв'язків Н…Н, які забезпечують конформаційну стійкість молекул. Співставляючи енергії кристалічних упаковок прогестерону, 17α-гідроксипрогестерону та тестостерону можна зробити найбільшою стабільністю молекулярний що володіє кристал висновок. 17α-гідроксипрогестерону. Даний факт можна пояснити наявністю групи ОН у 17α-положенні (рис. 1б). Атом Оксигену даної групи утворює додаткові міжмолекулярні водневі зв'язки, на відміну від прогестерону та тестостерону, в молекулах яких група ОН в 17α-положенні відсутня.

Висновки

Аналіз функції розподілу електронної густини за методом Бейдера для кристалічних упаковок прогестерону, 17α -гідроксипрогестерону та тестостерону показав, що в одному із шести димерів 17α -гідроксипрогестерону існує міцний міжмолекулярний водневий зв'язок між атомом Гідрогену групи ОН в 17α -положенні однієї молекули та атомом Оксигену в третьому положенні іншої молекули. Енергія даного зв'язку, розрахована за формулою Еспінози, становить -7.12 ккал/моль.

Оцінюючи міцність кристалічної упаковки на основі величини міжмолекулярної стабілізації кожного тетрамеру гормонів, можна зробити висновок, що найміцнішим є тетрамер 17 α -гідроксипрогестерону, оскільки загальна енергія всіх міжмолекулярних зв'язків складає -19.78 ккал/моль. Даний факт можна пояснити наявністю одразу трьох акцепторних центрів в молекулі 17 α -гідроксипрогестерону: кетонної групи в третьому положенні, гідроксильної групи в 17 α -положенні та групи СОСН₃ в 17 β -положенні.

Список використаної літератури

- 1. Боєчко Л. О. Основи біохімії вітамінів і гормонів: Навчальний посібник / Л. О. Боєчко. Черкаси, видавництво ЧНУ, 2005 294 с.
- 2. Досон Р. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс. М.: Мир, 1991. 543 с.
- Мінаєв Б. П. Дослідження геометрії і електронної структури тестостерону, 17α-метилтестостерону та етистерону методом функціоналу густини / Б. П. Мінаєв, В. О. Мінаєва, Р. М. Приступа // Вісн. Черк. держ. технол. унів. – 2006. – № 2. – С. 134–140.
- 4. Минаева В. А. Исследование инфракрасного спектра тестостерона и этистерона квантовохимическим методом функционала плотности / В. А. Минаева, Б. Ф. Минаев, С. С. Капинус // Біополімери і клітина. – 2010. – Т. 26, № 1. – С. 62–70.
- Минаева В. А. Применение квантово-химического DFT/B3LYP/6-31G метода к исследованию строения и колебательных спектров стероидных гормонов прогестерона и 17α-гидроксипрогестерона / В. А. Минаева, Б. Ф. Минаев, Г. В. Барышников, О. П. Черкасова. В. А. Володин. А. А. Слипец, Е. В. Мышенко, С. С. Капинус // Вісн. Черк. Унів. Сер. Хім. Науки. – 2011. – В. 195, Ч. І. – С. 25–48.

- Черкасова О. Температурная динамика низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света прогестерона, 17α-гидроксипрогестерона и кортизона / О. Черкасова, В. Володин, В. Минаева, Б. Минаев, Г. Барышников // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2010. – Т. 5, № 4. – С. 176–180.
- Meng E. C. Automated docking with grid-based energy evaluation / E. C. Meng, B. K. Shoichet, I. D. Kuntz // J. Comput. Chem. – 1992. – Vol. 13, N 14. – P. 505–524.
- Morris G. M. Automated docking using a Lamarckian genetic algorithm and an empirical binding free energy function / G. M. Morris, D. S. Goodsell, R. S. Halliday, R. Huey1, W. E. Hart, R. K. Belew, A. J. Olson // J. Comput. Chem. – 1992. – Vol. 19, N 14. – P. 1639–1662.
- Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol. 38, N 6. – P. 3098–3100.
- 10. Bader R. F. W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. / R. F. W. Bader. Oxford: Clarendon Press, 1990. 458 p.
- Підгорна А. Т. Квантово-хімічне визначення параметрів ван-дер-ваальсових взаємодій на прикладі димерів роданіну / А. Т. Підгорна, Г. В. Баришніков, В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв // Вісн. Черк. Унів. Сер. Хім. Науки. – 2011. – В. 195, Ч. І. – С. 59–63.
- Roberts P. J. Crystal and molecular structure of 17β-hydroxyandrost-4-en-3-one (testosterone) / P. J. Roberts, R. C. Pettersen, G. M. Sheldrick, N. W. Isaacs, O. Kennard // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1973. – P. 1978–1984.
- Foresti E. Progesterone / E. Foresti Serantoni, A. Krajewski, R. Mongiorgi, L. Riva di Sanseverino, R. Cameroni // Cryst. Struct. Commun. – 1975. – P. 189–192.
- Declercq J. P. 17α-Hydroxyprogesterone / J. P. Declercq, G. Germain, M. van Meerssche // Cryst. Struct. Commun. – 1972. – P. 9–11.
- Bertolotti F. Experimental and theoretical charge density of hydrated cupric acetate / F. Bertolotti, A. Forni, G. Gervasio, D. Marabello, D. Eliano // Polyhedron. – 2012. – Vol. 42. – P. 118–127.
- Lee C., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee , W. Yang, R. G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, N 2. – P. 785–789.
- 17. Espinosa E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285, N 3–4. P. 170–173.
- 18. Espinosa E. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions / E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 336, N 5-6. P. 457-461.
- Bader R. F. W. Description of Conjugation and Hyperconjugation in Terms of Electron Distributions / R. F. W. Bader, T. S. Slee, D. Cremer, E. Kraka // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – Vol. 105, N 15. – P. 5061–5068.
- 20. Cremer D. A description of the chemical bond in terms of local properties of electron-density and energy / D. Cremer, E. Kraka // Croat. Chem. Acta. 1984. Vol. 57. P. 1259–1281.
- 21. Duax W. L. Atlas of steroid structure / W. L. Duax, D. A. Norton. N. Y: Plenum press, 1975 Vol. 1. 473 p.

| Одержано редакцією | 05.01.2013 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Барышников Г. В., Ткаченко Л. И., Минаева В. А., Минаев Б. Ф., Черкасова О. П. Анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллических прогестерона, 17α-гидроксипрогестерона, упаковках половых гормонов тестостерона по методу Бейдера. На основании расчетов по методу DFT/B3LYP в базисе атомных орбиталей 6-31G(d) проведен анализ функции распределения электронной плотности в кристаллических упаковках прогестерона. 17α-гидроксипрогестерона и тестостерона по методу Бейдера. Элементарная ячейка каждого из трех исследованных гормонов состоит из четырех молекул, причем молекулы размещаются в ячейках таким образом, что каждая из них взаимодействует с трема окружающими. Для анализа функции распределения электронной плотности использована аддитивная схема разбиения кристаллической упаковки гормонов на шесть димерных пар. Анализ межмолекулярных связей О…Н по значению плотности электронной энергии и знака Лапласиана в критических точках всех димеров дал возможность нам отнести данные контакты к взаимодействиям замкнутых оболочек. Среди всех найденных межмолекулярных связей особого внимания заслуживает прочная водородная связь О…Н в одной из димерных пар 17α-гидроксипрогестерона, существование которой отмечалось ранее в литературе.

Для данной связи определены топологические параметры электронной плотности в критической точке и предсказана энергия межатомного взаимодействия на основании корреляционной зависимости Эспинозы. Предложенный в работе подход к анализу межмолекулярных взаимодействий можно эффективно применять к моделированию взаимодействия «гормон-рецептор».

Ключевые слова: гормоны, теория функционала плотности, приближение B3LYP/6-31G(d), критическая точка, электронная плотность, межмолекулярные связи.

Summary. Baryshnikov G. V., Tkachenko L. I., Minaeva V. A., Minaev. B. F., Cherkasova O. P. The Bader theory analysis of intermolecular interactions in the crystal packings of sexual hormones, progesterone, 17α -hydroxyprogesterone, testosterone. The analysis of functions of electronic density distribution in crystal packings of progesterone, 17α -hydroxyprogesterone and testosterone has been carried out on the basis of calculations with the DFT/B3LYP method in the basis of atomic 6-31G(d) orbitals by the Bader's method. The elementary cell of each of the three investigated hormones consists of four molecules, and the molecules take places in the cells in such a way that each of them cooperates with the surrounded three. The additive scheme of crystal packing of hormones on six dimers couples is used for the analysis of function of electronic density distribution. The analysis of intermolecular O cdots H links by the value of electronic energy density and by the sign of Laplasian at the critical points of all dimers provides the chance to assign these contacts as an interaction of the close shells. Among all found intermolecular links, a strong hydrogen O... H bond in one of the pairs of 17α -hydroxyprogesterone, whose existence was marked earlier in the literature, is very important and deserves our attention. For this link the topological parameters of electronic density in a critical point are defined and the energy of internuclear interaction on the basis of Espinosa's correlation dependence are determined. The proposed approach for analysis of intermolecular interactions can be effectively applied to the modeling of "hormone-receptor" interaction.

Keywords: hormones, the density functional theory, the B3LYP/6-31G(d) approach, a critical point, electronic density, intermolecular links.

УДК 544.353.21

О. О. Тіщенко, Б. П. Мінаєв, Г. В. Баришніков, В. О. Мінаєва

КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ СПІНОВИХ ЕФЕКТІВ В АКВАКОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

На основі квантово-хімічних розрахунків у напівемпіричному наближенні РМЗ проведено аналіз та порівняння енергетичних та геометричних параметрів, а також розподілу спінової густини для серії аквакомплексів іонів перехідних металів при різних допустимих значеннях спінової мультиплетності іона-комплексоутворювача. Дані результати дали можливість визначити найстійкіший спіновий стан аквакомплексів та прослідкувати відповідні зміни у геометричній будові комплексів при зміні мультиплетності (М). В залежності від того, скільки неспарених електронів міститься на зовнішньому енергетичному рівні, маємо різні сили взаємодії між атомами, а, відповідно, і різні довжини зв'язків. Чим більше значення мультиплетності, тим помітніші зміни довжини зв'язків – відбувається значне видовження зв'язків при збільшенні М та послаблення сили притягання між катіоном металу та атомом Оксигену. За рахунок такої зміни спостерігається зменшення довжини зв'язку між атомами Оксигену та Гідрогену в молекулах води.

Аквакомплекси є досить цікавими системами з точки зору того, що молекула води належить до лігандів «слабкого поля» і сприяє формуванню високоспінових комплексів, які характеризуються парамагнітними властивостями.

Ключові слова: аквакомплекси, іони перехідних металів, метод РМЗ, мультиплетність, спінова густина.

Вступ

Аквакомплекси – різновид координаційних сполук, в яких лігандами є молекули води. Утворення аквакомплексів характерне для більшості катіонів перехідних металів і зокрема для іонів Fe³⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ та Co³⁺. Для аквакомплексів зазначених іонів координаційний поліедр має форму октаедра: координаційне число рівне 6, а характерний тип гібридизації атомних орбіталей (AO) іона металу – sp³d². Прояв спінових ефектів у аквакомплексах перехідних металів може впливати на тип гібридизації AO, а саме залучати до хімічного зв'язування електрони незаповненого dпідрівня, тим самим знижуючи сумарний спін комплексу. У квантовій механіці повний спін системи кількох електронів ототожнюють з поняттям мультиплетності, яке має доволі простий математичний зміст: M = 2S + 1, де S – сумарне спінове квантове число. Для систем з непарним числом електронів маємо S = 1/2, 3/2, 5/2 і т. д.; з парним – S = 0, 1, 2 і т. д. Відповідні значення спінової мультиплетності приймають значення M = 2, 4, 6 і т. д. (непарне число електронів) та M = 1, 3, 5 і т. д (парне число електронів) [1].

Метою даної роботи є аналіз та порівняння енергетичних та геометричних параметрів, а також розподілу спінової густини для серії аквакомплексів перехідних металів ($[Fe^{II,III}(H_2O)_6]^{2+,3+}$, $[Co^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$) при різних допустимих значеннях спінової мультиплетності іона-комплексоутворювача.

Метод дослідження

Повна оптимізація геометричної будови комплексів проведена методом самоузгодженого поля Хартрі-Фока необмеженого за спіном (UHF) у напівемпіричному наближенні РМЗ. Для оптимізованих структур проведено розрахунок ІЧ спектрів поглинання. Відсутність уявних коливальних мод з від'ємним значенням хвильового числа свідчить про знаходження істинного мінімуму енергії досліджуваних комплексів. Всі квантово-хімічні розрахунки проведені в рамках програмного обчислювального комплексу Gaussian 03 [2]. Візуалізація результатів розрахунків проведена з використанням програми ChemCraft v. 1.6 [3].

Результати та обговорення

Оптимізовані структури комплексів $[Fe^{II, III}(H_2O)_6]^{2+, 3+}$, $[Co^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ для найбільш енергетично вигідних значень спінової мультиплетності представлені на рис. У рамках наближення РМЗ найбільш енергетично стійкими є комплекси ⁵ $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, ⁶ $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, ¹ $[Co^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, ⁴ $[Cr^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, ³ $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ (табл.). Зокрема, аквакомплекс складу ⁵ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ має квінтетний основний стан, причому спінова густина в основному зосереджена на іоні металу (табл.). Триплетний стан даного комплексу також характеризується високим значенням спінової густини на іоні металу. Аксіальні довжини зв'язків Fe–O в комплексі ⁵ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ значно коротші ніж в синглетному і триплетному станах; екваторіальні зв'язки є найдовшими. В синглетному стані комплексу Fe(II) нижня вакантна орбіталь є розпушуючою. При цьому її форма нагадує сферу, так як вклад атомів Гідрогену найбільший і вони утворюють товсту «електронну шубу» навколо всього аквакомплексу.



Рис. Оптимізовані методом РМЗ структури комплексів ⁵[Fe(H₂O)₆]²⁺ (a), ⁶[Fe(H₂O)₆]³⁺ (б), ³[Ni(H₂O)₆]²⁺ (в), ¹[Co(H₂O)₆]³⁺ (г), ⁴[Cr(H₂O)₆]³⁺ (д)

Для аквакомплексу ⁶[Fe(H₂O)₆]³⁺ високоспінові секстетний та квартетний стани є квазівиродженими – різниця енергій між ними складає близько 3 ккал/моль. Подібно до комплексу Fe(II), спінова густина в комплексах ⁶[Fe(H₂O)₆]³⁺ та ⁴[Fe(H₂O)₆]³⁺ сильно сконцентрована на іоні металу. Також помічено, що для обох аквакомплексів Fe(II) і Fe(III) спостерігається видовження зв'язків Fe–O зі зростанням мультиплетності, що призводить до незначного зменшення довжини зв'язків O–H.

Таблиця

Електронні та енергетичні параметри аквакомплексів іонів перехідних металів, розраховані у напівемпіричному наближенні РМЗ

| Аквакомплекс | М | ρ | <i>Е</i> ₀ , ккал/моль | v_1, cm^{-1} | μ, D | $\Delta H_{f},$ ккал/моль |
|-----------------------|---|-------|--------------------------------------|----------------|------|---------------------------|
| | 2 | 0.821 | -56518 | 43 | 3.49 | 216.7 |
| $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ | 4 | 1.904 | -56522 | 73 | 3.67 | 212.9 |
| | 6 | 3.042 | -56525 | 26. | 2.11 | 209.9 |
| | 1 | 0 | -56890 | 99 | 0.21 | -154.9 |
| $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ | 3 | 1.229 | -56911 | 57 | 1.51 | -175.7 |
| | 5 | 2.701 | -56942 | 45 | 0.01 | -206.9 |
| $[C_r(H, O)]^{3+}$ | 2 | 0.774 | -49969 | 45 | 0.01 | 397.3 |
| $[CI(H_2O)_6]$ | 4 | 2.401 | -49995 | 66 | 0.06 | 371.0 |
| | 1 | 0 | -62461 | 57 | 0.87 | 209.1 |
| $[Co((H_2O)_6]^{3+}]$ | 3 | 0.677 | -62395 | 32 | 1.46 | 275.0 |
| | 5 | 1.464 | -62345 | 37 | 0.03 | 325.3 |
| $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ | 1 | 0 | -68700 | 88 | 0.03 | -164.6 |
| | 3 | 0.573 | -68701 | 88 | 0.54 | -165.5 |

Примітка: М – спінова мультиплетність; ρ – спінова густина; E_0 – повна енергія комплексу; v_1 – хвильове число першої коливальної моди; μ – дипольний момент комплексу; ΔH_f – теплота утворення комплексу.

Взаємоперетворення між аквакомплексами Fe(II) і Fe(III) докладно розглядається в контексті механізму реакції Фентона [4]. Зокрема, в роботі [4] показано, що у водному розчині сульфатної кислоти окисненню іонів перехідних металів сприяє введення сульфат SO₄²⁻-іонів у першу координаційну сферу аквакомплексів.

Комплекс $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, за даними розрахунків, має триплетний основний стан. Однак синглетний стан має енергію лише на 1 ккал/моль вищу, ніж основний триплет, що знаходиться в межах похибки розрахунку. При переході від синглетного до триплетного стану спостерігається видовження координаційних зв'язків Ni-O та незначне зменшення довжини зв'язків О–Н в молекулах води. Кути Н–О–Н в середньому збільшуються на 1.5°. Комплекс $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, по аналогії до комплексу $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ має триплетний основний стан, тоді як більш високоспіновий квінтетний стан має енергію майже на 50 ккал/моль вищу, ніж відповідний основний триплет (табл.). В квінтеті для комплексу Со³⁺ відбувається сильне спотворення октаедричної геометрії комплексу за рахунок ефекту Яна-Теллєра. Комплекс $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ – єдиний серед досліджуваних комплексів, який має квартетний основний стан. Однак, високе позитивне значення теплоти утворення даного комплексу ($\Delta H_f = 371.0$ ккал/моль) свідчить про його термодинамічну нестійкість. Дублетний стан аквакомплексу Cr(III) також є термодинамічно нестійким ($\Delta H_f = 397.3$ ккал/моль). Дані результати доводять загальновідомий факт про легке взаємоперетворення аквакомплексів Cr(III) у водному розчині [5].

Висновки

Для всіх досліджуваних аквакомплексів високоспінові стани характеризуються найнижчою повною енергією. При збільшенні значення мультиплетності спостерігається видовження аксіальних координаційних зв'язків та зменшення довжини екваторіальних зв'язків. У молекулах води зв'язки О–Н також зазнають незначного скорочення при зростанні спінової мультиплетності.

Обмежений за спіном метод Хартрі-Фока (RHF) в загальному випадку для досліджуваних аквакомплексів дає суттєво іншу геометрію і вищу енергію, ніж необмежений за спіном метод UHF.

Список використаної літератури

- 1. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь / К. С. Краснов. М.: Высш. школа, 1977. 280 с.
- 2. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel et. al. Gaussian 03. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 3. Zhurko G. A. ChemCraft v. 1.6. http://www.chemcraftprog.com.
- Zakharov I. I. DFT-based thermodynamics of fenton reactions rejects the 'pure' aquacomplex models / I. I. Zakharov, K. Yu. Kudjukov, V. V. Bondar, N. F. Tyupalo, B. F. Minaev // Comp. and Theor. Chem. – 2011. – Vol. 964, Iss. 1–3. – P. 94–99.
- 5. Степаненко О. М. Загальна та неорганічна хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закладів. Ч. 1. / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовських, С. В. Іванов. Київ: Пед. преса, 2002. 520 с.

| Одержано редакцією | 10.01.2013 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Аннотация. Тищенко Е. А., Минаев Б. П., Барышников Г. В., Минаева В. А. Квантово-химические расчеты спиновых эффектов в аквакомплексах переходных металлов. На основе квантово-химических расчетов в полуэмпирическом приближении РМЗ проведен анализ и сравнение энергетических и геометрических параметров, а также распределения спиновой плотности для серии аквакомплексов переходных металлов при различных допустимых значениях спиновой мультиплетности. Данные

результаты позволили определить наиболее устойчивое спиновое состояние аквакомплексов и проследить соответствующие изменения в геометрическом строении комплексов при изменении мультиплетности (М). В зависимости от того, сколько неспаренных электронов находится на внешнем энергетическом уровне, имеем различные силы взаимодействия между атомами, а, соответственно, и разные длины связей. Чем больше значение мультиплетности, тем заметнее изменение длины связей – происходит значительное удлинение связей при увеличении M и ослабление силы притяжения между катионом металла и атомом кислорода. За счет такого изменения наблюдается уменьшение длины связи между атомами кислорода и водорода в молекулах воды.

Аквакомплексы – достаточно интересные системы с точки зрения того, что молекулы воды относятся к лигандам «слабого поля» и способствуют формированию високоспинових комплексов, которые характеризуются парамагнитными свойствами. Ключевые слова: аквакомплексы, ионы переходных металлов, неограгиченный метод Хартри-Фока РМЗ, мультиплетность, спиновая плотность.

Summary. Tischenko O. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Minaeva V. A. Quantumchemical calculations of the spin effects in transition metal aquacomplexes. Analysis and comparison of energy and geometric parameters as well as the distribution of spin density for a series of transition metal aquacomplexes with different possible values of spin multiplicity have been performed on the basis of quantum-chemical calculations at a semiempirical PM3 level. The obtained results make it possible to determine the most stable spin state of aquacomplexes and to trace the appropriate changes in the geometrical structure of the complexes by changing multiplicity (M). Depending on the amount of unpaired electrons, which occupy the outer energy level, we have different interaction forces between atoms and, consequently, the different bond lengths. The higher multiplicity value the more noticeable are the changes in the bonds length – a significant lengthening of bonds with increasing M and weakening the forces of attraction between the metal cation and oxygen atom is observed. Due to this change, a decrease of the bond length between the atoms of oxygen and hydrogen is noticed.

Aquacomplexes are very interesting systems from the point of view that water molecule belongs to the "weak field" ligands and promotes the high spin complexes formation, which are characterized by paramagnetic properties.

Keywords: *aquacomplex, transition metal ions, the unrestricted Hartree-Fock method PM3, multiplicity, spins density.*

УДК 544.163.3

Т. С. Нинова, В. И. Бойко, Е. М. Хоменко, Г. И. Кобзев

ПОЛВЕКА НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОФЕССОРА БОРИСА ФИЛИППОВИЧА МИНАЕВА И 70 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ



В статье освещены основные периоды жизни, научной и педагогической деятельности доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники Украины Бориса Филипповича Минаева, а также дан краткий обзор избранных научных трудов ученого. Статья отражает весомые достижения Б. Ф. Минаева в научно-исследовательской деятельности и информирует научную общественность о достижениях ученого в области физической органической химии и молекулярной электроники. Материалы статьи знакомят читателя с кругом научных интересов Минаева Б. Ф., к которым относятся эффекты спин-орбитального взаимодействия в молекулах и их влияние на спектры, фотохимию, люминесценцию, проводимость, магнитные и химические свойства молекул. Борис Филиппович является автором концепции спин-катализа и ее применения в ферментативном, гомогенном и гетерогенном катализе. Он впервые рассчитал интенсивности атмосферных полос молекулярного кислорода, показал роль спин-орбитального взаимодействия в формировании магнитной фосфоресценции кислорода, разработал квантовую теорию фосфоресценции непредельных углеводородов и красителей, спинового расщепления в нулевом магнитном поле, сверхтонкой структуры в триплетном состоянии и влияния растворителя на эти параметры электронного парамагнитного резонанса.

Работы профессора Минаева Б. Ф. хорошо известны в мире, опубликованы в ведущих международных научных журналах и широко цитируются в мировой научной литературе. На сегодняшний день по данным всемирного агенства «Scopus» Минаев Б. Ф. имеет рейтинг Хирша h = 21 и входит в пятерку лучших учених-химиков вузов Украины. Поздравляем профессора Минаева Б. Ф. с юбилеем! **Ключевые слова:** спин-катализ, фосфоресценция, молекулярный кислород, спиновые эффекты, спин-орбитальное взаимодействие.

Заведующему кафедрой качества, стандартизации и органической химии ЧНУ профессору Б. Ф. Минаеву исполняется 70 лет со дня рождения 21 сентября сего года. Одновременно мы празднуем еще одну знаменательную дату - 50 лет его научной деятельности. Б. Ф. Минаев родился в Свердловске (ныне Екатеринбург) в семье служащих. Его отец, Филипп Прокопьевич, в это время работал зам. председателя Свердловского облисполкома, руководил УралМашем и другими крупными уральскими заводами, где создавалось оружие Победы. После войны отца направляли руководить Новгородским и Семипалатинским облисполкомами, министерством стройматериалов в Казахстане, так что семья часто переезжала из одного конца Союза в другой. Б. Ф. Минаев закончил школу в г. Караганде в 1962 г. Свои первые научные исследования он начал, будучи студентом второго курса физического факультета Томского госуниверситета (ТГУ). Окончив университет в 1967 году, Б. Ф. Минаев поступил в аспирантуру при ТГУ на кафедру оптики и спектроскопии. Уже тогда молодого аспиранта увлекали методы квантовой химии, которые он применял для расчета электронного строения и спектров молекул [1-4]. Под руководством профессора Н. А. Прилежаевой на кафедре оптики и спектроскопии ТГУ в те годы были созданы первые в Сибири лазеры и начали применяться первые ЭВМ для расчета молекул и их спектров. Наталья Александровна Прилежаева была ученицей академика А. Н. Теренина и рассказывала о его открытии триплетной природы фосфоресценции. Помимо спектров газового разряда, профессор Прилежаева интересовалась теорией возбужденных состояний молекул; она привила этот интерес и своему аспиранту.

В 1970 году Б. Ф. Минаев становится младшим научным сотрудником Сибирского физико-технического института, а через год переходит на кафедру органической химии ТГУ. В начале 1973 года он защищает диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме «Эффекты спинорбитального взаимодействия в оптических и ЭПР спектрах молекул и радикалов». Уже в ранних работах молодого ученого проявилась его тяга к глубокому осмыслению закономерностей в молекулярных спектрах различных классов соединений (от двухатомных молекул [4] до комплексов с переносом заряда [1] и биополимеров) на основе фундаментальных теорий. Б. Ф. Минаев разработал методы расчета эффектов спин-орбитального взаимодействия (СОВ) на основе теории самосогласованного поля Хартри-Фока и методов конфигурационного взаимодействия для возбужденных состояний. Учет СОВ и расчеты времени жизни фосфоресценции ароматических молекул позволили Б. Ф. Минаеву впервые объяснить роль прочно связанных σ-электронов в спектрах этого широкого класса органических соединений [2–5]. Ранее $\sigma \rightarrow \pi^*$ переходы практически не учитывались: окраска органических молекул и красителей справедливо объяснялась за счет π→π* переходов [5]. Для объяснения времени жизни фосфоресценции [1–5] $\sigma \rightarrow \pi^*$ переходы являются главным источником «заимствования интенсивности» для запрещенного триплет-синглетного $T \rightarrow S$ излучения, поэтому молодой аспирант вынужден был много внимания уделить изучению возбуждений о-электронов. Б. Ф. Минаев показал, что первые о→*π** переходы в ароматических соединениях попадают в ближнюю УФ область, но имеют малую интенсивность и потому перекрыты интенсивными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами [2–4]. Работая на кафедре органической химии ТГУ, Б. Ф. Минаев развил теорию спектров комплексов с переносом заряда на основе нитробензола и его производных и объяснил свойства комплексов Мезенгеймера [6]. Опыт исследования эффектов СОВ позволил Минаеву в то время провести первые систематические расчеты анизотропии д-фактора на основе теории самосогласованного поля для большой серии радикалов [7]. Четверть века спустя, он провел первые неэмпирические расчеты g-факторов совместно с коллегами из Швеции и этот приоритет является ныне общепризнанным [8, 9].

С 1974 по 1988 год Б. Ф. Минаев работал в Карагандинском госуниверситете (КарГУ), сначала доцентом кафедры теоретической физики, а затем заведующим кафедрой физической химии. В 1984 г. в КарГУ была создана вторая в Советском Союзе кафедра квантовой химии, которую возглавил профессор Минаев. За это время он подготовил семь кандидатов и двух докторов наук. Его научная школа заняла прочные позиции в квантовой химии бывшего СССР и приобрела широкую известность за рубежом. Здесь, в КарГУ, профессор Минаев разрабатывает свою знаменитую теорию интенсивностей свечения синглетного кислорода в газовой фазе и в растворах. Эту теорию Б. Ф. Минаев впервые доложил в 1982 году на всесоюзной школе по квантовой химии под Карагандой, однако широкое признание теория получила только после 1997 года, когда немецкие физики провели прямую экспериментальную проверку ее на основе импульсных экспериментов [10, 11]. В 1984 году Б. Ф. Минаев защитил докторскую диссертацию по химии «Теоретический анализ и прогнозирование эффектов СОВ в молекулярной спектроскопии и химической кинетике». В письме за подписью академика В. А. Легасова экспертный совет ВАК СССР разрешил Б. Ф. Минаеву защиту без написания диссертации. Защита прошла в Ордена Ленина Институте химической физики АН СССР в Москве и вызвала большой интерес в научных кругах.

Усиление хаоса по мере развала СССР заставило Минаева уехать из Казахстана. Он был приглашен по конкурсу на должность зав. кафедрой химии в филиал КПИ в Черкассах и с февраля 1988 года работал в этом вузе, который позднее был преобразован в ЧГТУ. Одновременно профессор Минаев читал лекции по квантовой химии в ЧНУ им. Б. Хмельницкого. В 2007 г. он перешел на должность заведующего кафедрой качества, стандартизации и органической химии Черкасского национального университета им. Б. Хмельницкого. Таким образом, вот уже четверть века в Черкассах проводятся исследования электронного строения, спектров и химической реакционной способности молекул с учетом спин-орбитального и других слабых магнитных взаимодействий, начало которым положено трудами профессора Минаева. Помимо традиционного подхода к магнетохимии, когда магнитные возмущения учитываются для расчета сверхтонкой структуры в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) радикалов или ядерного магнитного резонанса (ЯМР) диамагнитных молекул, в работах Минаева упор делается на роль триплетных состояний в химии, молекулярной электронике, биохимии и катализе при учете СОВ, спин-спинового взаимодействия, анизотропии g-фактора и других магнитных взаимодействий [12, 13].

Химически стабильные вещества, которые существуют при обычных условиях, как правило, диамагнитны, то есть имеют синглетное основное состояние: из-за насыщения химических валентностей все спины спарены, полный спин равен нулю. Первое возбужденное состояние таких молекул всегда является триплетным (T_1) и характеризуется наличием двух неспаренных электронных спинов [8]. Триплетные состояния многих молекул являются фотохимически стабильными и хорошо изучены в спектрах фосфоресценции, ЭПР, а также с помощью Т-Т переноса энергии в кристаллах, стеклах и в жидких растворах [8]. Поскольку спонтанный переход из T_1 -состояния в основное синглетное состояние (S_0) запрещен по спину и разрешается только за счет слабого спин-орбитального взаимодействия, которое слегка смешивает синглеты и триплеты, T_1 -состояние является метастабильным. Неудивительно, что многие фотохимические реакции идут через промежуточное T_1 - состояние. На кафедре проводятся многочисленные расчеты электронных механизмов фотохимических

реакций с учетом СОВ, в частности, для Т-S переходов в промежуточных бирадикалах [13–18]. Б. Ф. Минаев показал также, что роль триплетных состояний гораздо шире и не исчерпывается только фотохимическими процессами: он давно высказывает мысль о том, что почти вся химия диамагнитных веществ закодирована в свойствах неспаренных электронов возбужденного триплетного состояния [8, 11, 12]. Когда реагирующие молекулы проходят стадию активированного комплекса, их электронная структура гораздо ближе к свойствам триплета, чем к свойствам основного S_0 состояния. Эта идея получена из теоретических расчетов методами квантовой химии и кажется сейчас очевидной, хотя ее экспериментальная проверка очень сложна. Ведь все измерения в химии проводятся над стабильными молекулами и исследовать переходное состояние в реакции можно только косвенными методами химической кинетики. Решая же уравнение Шредингера, мы можем рассчитать и нестабильную молекулу и любое ее возбужденное состояние. Такие расчеты переходных состояний в ряде химических реакций показали, что распаривание и переворот спинов могут осуществляться в ходе темновых (а не только фотохимических) превращений. Спинорбитальное взаимодействие в активированном комплексе может эффективно смешивать S и T состояния, переключая каналы химических реакций и получая больший выигрыш в обменной энергии, которая в основном управляет химической связью. Если затраты энергии на преодоление энергетического активационного барьера химической реакции можно сравнить с тараном, ломающим крепостную стену, то слабое спин-орбитальное взаимодействие можно сравнить с маленьким ключом, легкий поворот которого открывает крепостные ворота. По такому же принципу действуют и многие катализаторы, в частности, ферменты, хотя роль спина в катализе может быть и более сложной; при этом важную роль могут играть не только магнитные взаимодействия, но и спиновый обмен с катализатором [13–18]. Например, окисление органических веществ сильно экзотермично, что и обеспечило быструю эволюцию аэробных форм жизни после возникновения фотосинтеза на Земле (первых синезеленых водорослей) и появления кислорода в атмосфере 1.4 миллиарда лет назад. Заметим при этом, что вся живая материя термодинамически неустойчива в смысле возможного сгорания в кислороде воздуха [13]. Однако вся биосфера Земли вполне устойчива, что, по сути, противоречит основным принципам термодинамики. Этот парадокс объясним в силу кинетических спиновых запретов для реакций триплетного кислорода. До работ Б. Ф. Минаева [13-14] в биохимии не существовало ясного представления о роли этих запретов и о том, как они преодолеваются в живой материи (в дыхательной цепи и в клеточном окислении углеводов, жиров, липидов). Кислород парамагнитен, а большинство органических питательных веществ и продукты их окисления –диамагнитны. В силу запрета по спину горение органических топлив требует начальной активации в виде высокотемпературной стадии зажигания создания начальных радикалов [15]. Радикально-цепной процесс горения дает неконтролируемое выделение энергии в виде тепла и света [15-17]. Ясно, что такой механизм окисления молекулярным кислородом не приемлем для живых клеток. В ходе метаболизма энергетические потребности клеток животных удовлетворяются за счет энергии, высвобождающейся при окислении органических соединений с участием кислорода [13]. Эта энергия используется клеткой для проведения всех химических синтезов ДНК и белков, транспорта ионов, механической работы и деятельности мозга [18].

Все многообразные метаболические процессы и дающие энергию реакции подчиняются тонкому ферментативному контролю [18]. До сих пор оставался неясным вопрос о специфике спинового контроля в процессах биологического окисления молекулярным кислородом. Б. Ф. Минаевым совместно с коллегами из университета Стокгольма проведены квантово-химические расчеты электронного строения ряда

ферментов флавопротеидов и медь-аминооксидаз [14]. Эти ферменты образуют супероксид ион O_2^- , что происходит и при самопроизвольном окислении гемоглобина, ферредоксинов и адреналина [14]. Минаев впервые показал, почему окислительная атака молекулой O_2 происходит медленно и почему после присоединения первого электрона к кислороду дальнейшее восстановление протекает легко [13]. Оказалось, что активация кислорода, эта вековая загадка биохимии, сводится к очень простому и ясному с физической точки зрения спиновому эффекту: большому спин-орбитальному взаимодействию между квазивырожденными состояниями супероксид-иона, образованного в радикальной паре с ферментом (флавопротеидом) и быстрой спинрешеточной релаксации в этом радикале [13].

Переворот спина в супероксид-ионе равнозначен T-S переходу в ионрадикальной паре $\Phi A \square H_2^+ ... O_2^-$, после чего идет обычная «синглетная химия» диамагнитных веществ – перенос атомов водорода с образованием пероксида H_2O_2 и окисленного флавинадениндинуклеотида ($\Phi A \square$). Необычным здесь является твердо установленный Б. Ф. Минаевым факт переворота спина на стадии переноса электрона и образования ион-радикальной пары [13, 14]. Предложенный механизм спиновой релаксации в супероксид-ионе снимает все вопросы в этой проблеме. Последующие реакции уже в синглетном состоянии системы флавопротеида имеют малые энергии активации и протекают быстро [14]. Поскольку выход радикалов в объем клетки является губительным для организма, спиновый переход подавляет радикальный канал.

Мы видим, что спиновые эффекты играют важную роль в открытии сокровенных тайн живой материи. Спин – это сугубо квантовое свойство электрона; переворот спина при T-S переходе относится к числу наиболее тонких квантовых эффектов, не имеющих никаких аналогов в классической физике. Мы замечаем, что специфика живого (на примере дыхательной цепочки и ферментов оксидаз, использующих кислород воздуха для окисления глюкозы) определяется квантовыми эффектами.

Отсюда напрашивается вывод, что наиболее эффективной медициной может быть та, что непосредственно воздействует на квантовые переходы в живых клетках с помощью электромагнитных полей СВЧ [19] и радиодиапазона тера-Герц [20]. Заметим, что T-S расщепление в радикальной паре $\Phi A Д H_2^+ ... O_2^-$ относится к СВЧ диапазону, и на этой частоте можно воздействовать на скорость спиновой конверсии и на работу фермента. СВЧ поля давно используются в лечении и в диагностике (ядерная томография основана на спектрах ЯМР, то есть на переходах между спиновыми подуровнями ядер).

Еще одним примером квантовой медицины является использование лазеров видимого диапазона для терапии рака [11, 21]. К больной клетке подводится краситель, затем с помощью лазера и световода его переводят в возбужденное состояние. Краситель переносит свою энергию электронного возбуждения на триплетный молекулярный кислород, всегда присутствующий в клеточных растворах, и получается новая активная форма ${}^{1}O_{2}$ – синглетный кислород в состоянии ${}^{1}\Delta_{g}$ [22]. Для синглетного кислорода нет запрета по спину в реакциях с диамагнитными веществами, и он очень реакционноспособен. Такой кислород убивает больные клетки [11]. Теоретическим исследованиям синглетного кислорода посвящено более сотни статей Минаева и его учеников, защищена докторская и восемь кандидатских диссертаций. Последние обзоры [11, 25] суммируют основные достижения в этой области. Б. Ф. Минаев впервые объяснил механизм свечения синглетного ${}^{1}\Delta_{g}$ и ${}^{1}\Sigma_{g}^{+}$ кислорода в безстолкновительном газе (при нулевом давлении) и в растворах, дал объяснения тушения ${}^{1}\Delta_{g}$ кислорода, рассчитал влияние O_{2} на синглет-триплетные переходы в красителях и предсказал кооперативные эффекты в комплексах столкновения

кислорода с диамагнитными и парамагнитными молекулами [25]. Опыт исследования спиновых эффектов в кислороде, безусловно, помог в разработке теории ферментативного спин-катализа. Например, в теории тушения синглетного кислорода алифатическими аминами в газовой фазе, предложенной почти 30 лет назад [26], были учтены эффекты СОВ между состояниями переноса заряда, которые были использованы недавно при объяснении скорости спиновой релаксации в супероксид-ионе [13, 14].

Много внимания Б. Ф. Минаев уделяет и проблемам экологии [25-46]. Известно, что синглетный ¹ Δ_{g} кислород участвует в образовании смога над задымленными городами. В верхней атмосфере идет постоянное фоторазложение О₂ на атомы и их обратная рекомбинация с образованием метастабильных форм кислорода. Молекула О2 поглощает почти всю солнечную радиацию в ультрафиолетовой области за счет поглощения в полосе Шумана-Рунге. Вопрос о более длинноволновом поглощении кислорода чрезвычайно важен для моделирования фотохимии атмосферы и проблемы озонового слоя. Поскольку все переходы молекулы кислорода в более длинноволновой области (200-1200 нм) запрещены по спину или по четности, вопрос определения интенсивности этих слабых переходов очень сложен, хотя во всем мире проводятся попытки измерить интенсивность полос кислорода с помощью новейших экспериментальных методов [27]. Б. Ф. Минаевым недавно проведен новый цикл расчетов по определению интенсивности синглет-триплетных полос кислорода методами квантовой химии. Впервые рассчитаны спектры поглощения синглетного кислорода $b^1 \Sigma_g^+ \to B^3 \Sigma_u^-$ [25], получено, что переход $a^1 \Delta_g \to c^1 \Sigma_u^-$ является сравнительно интенсивным, что было подтверждено исследователями из НАСА (США) [25, 27].

Поглощение стратосферного озона в ближней УФ области спасает жизнь на Земле от губительных лучей Солнца [28]. Минаевым и его учениками из ЧГТУ много лет велась госбюджетная тематика по расчетам спектров поглощения озона и его фотокаталитического распада с участием оксидов галогенов [28-30]. В этих работах впервые рассмотрена роль СОВ и спин-эффектов в процессе распада озона. Показано, что слабое поглощение озона в области 1000 нм (полоса Вульфа) является триплетсинглетным переходом [28]. Верхнее Т возбужденное состояние этой системы полос метастабильно: его энергия лежит чуть выше диссоционного предела, однако отделена от него небольшим потенциальным барьером. Поскольку такие состояния могут образовываться в ходе рекомбинации атомов и молекул кислорода в нижней стратосфере, где давление посторонних газов еще достаточно велико, то для образования озона из метастабильных Т состояний не требуется тройных столкновений. Это обстоятельство чрезвычайно важно для фотохимии озонового слоя и парникового эффекта. Б. Ф. Минаевым предсказаны также эффекты СОВ при фоторазложении гипохлористой и гипобромистой кислот [29, 30], которые играют важную роль в фотокаталитическом цикле распада озона. Изучена спин-селективность процессов фотолиза этих кислот и самого озона, что позволяет судить о возможном влиянии внешних магнитных полей на озоновый слой.

В последние годы [31-40] Б. Ф. Минаев уделяет много внимания квантовым нанотехнологиям. Теперь можно собирать нано-кластеры «вручную», что позволяет их встраивать в полупроводниковые структуры, использовать их в качестве элементов памяти, молекулярных проводов и т. д. Фуллерены и нанотрубки обладают уникальными свойствами, которые можно использовать в электронике, в квантовых компьютерах, в диагностике ДНК, в генной инженерии и в медицине. При этом важную роль играют методы квантовой химии, позволяющие предсказывать и понимать протекающие процессы на атомном и электронном уровнях. Здесь квантовая теория напрямую смыкается с технологией. Конструирование и синтез новых органических

полимеров с высокой проводимостью и сверхпроводимостью могут планироваться на основе квантово-химических расчетов; последние могут подсказать, как допировать полимер примесями ионов металлов, чтобы получить новые материалы для молекулярной электроники [35-45]. Новые полупроводниковые диоды, излучающие свет, созданные на основе политиофена и других сопряженных полимеров, содержат примеси коплексов иридия и рутения. Расчетами их электронной структуры занимаются многие лаборатории США, Японии и других стран. Б. Ф. Минаевым впервые учтены эффекты влияния СОВ на проводимость таких полимеров и молекулярных проводников [36, 39, 40]. На этой основе предсказано влияние внешнего магнитного поля и СВЧ полей на проводимость полимерных пленок [39]. Возможность ферромагнитного выстраивания спинов в молекулярных системах, составленных из бирадикалов и монорадикалов, уже давно волнует физиков и химиков [1]. Расчеты, проводимые на кафедре [45-48], учитывают не только обменные взаимодействия, но и СОВ: учет расщепления в нулевом поле и спин-селективности реакций синтеза магнитных полимеров может оказаться очень существенным для получения таких материалов. Эти исследования тесно примыкают к большой теме, которой Б. Ф. Минаев занимается много лет, - к проблеме спин-катализа [1, 3, 18-25, 41-59].

Известно, что около 90% всех процессов в химической промышленности и почти все биохимические реакции являются каталитическими. По высокой активности и химической специфичности ферменты значительно превосходят промышленные катализаторы. Как уже отмечалось, спин-эффекты играют центральную роль в работе ряда ферментов, таких как оксидазы на основе ФАД. Неудивительно, что общая теория катализа должна их учитывать. Получение аммиака, серной и азотной кислот, крекинг нефти и синтез полимеров - все это многотоннажные производства, зависящие от активности катализаторов [42, 54]. Б. Ф. Минаевым предложены модели катализа, в которых основное внимание уделено спин-зависимым электронным механизмам активации. Например, активация метана кластерами платины и палладия сводится к примешиванию триплет-возбужденного состояния метана к триплетным состояниям металлов [42-45]. Такое дву-триплетное состояние [46-48] имеет полный спин, равный нулю, как и исходные реагенты, однако триплетный метан спонтанно диссоциирует на радикалы СНз + Н, а в основном синглетном состоянии его распад требует большой энергии активации [41]. Катализатор позволяет «подключить» триплетное состояние метана к процессу разрыва С-Н связи. При этом выявлена важная характеристика катализатора – положение его триплетного уровня [41]. Ранее этот параметр катализатора не рассматривался. Распаривание спинов на активируемой химической связи может происходить под действием катализатора без изменения спина всей системы (обменный механизм) либо за счет СОВ с переворотом спина. Идеи спинкатализа применены к адсорбции ацетилена, этилена и бензола на поверхности ряда металлов [42-45]. Показано, что адсорбированные молекулы имеют форму, практически совпадающую со структурой триплет-возбужденных молекул, при этом кластер, моделирующий поверхность металла, также имеет неспаренные спины.

Координация алканов с металлокомплексами является начальной стадией многих важных каталитических процессов. Органометаллические комплексы родия и иридия активируют метан, а аналогичные изовалентные комплексы кобальта – нет. Объяснение этому парадоксу найдено в теории спин-катализа [44]. Комплекс кобальта имеет триплетное основное состояние и не может совершать T-S переходы из-за слабых СОВ: его каталитическая активность в активации метана блокирована по спину. За время работы в Черкассах Б. Ф. Минаев показал, что эффекты СОВ играют важную роль во многих физических, химических и биологических процессах [42–59]. Они

важны в катализе, молекулярной электронике, химии атмосферы, физике горения, биологии.

Все эти годы рядом с Борисом Филипповичем трудится его жена – верный спутник в науке и жизни, кандидат химических наук, доцент Валентина Александровна Минаева. Количество их совместных научных работ составляет более ста. Эти работы посвящены расшифровке ИК и УФ спектров органических и элементоорганических красителей, стероидных гормонов, гемоглобина и других соединений.

Много внимания Борис Филиппович уделяет работе с молодежью [60–63]. Его лекции по биохимии, экологии и квантовой химии не оставляют студентов равнодушными. Здесь сочетаются высокий профессионализм, научная глубина и эмоциональный накал: сведения об атомах и квантах всегда преподносятся интересно, с добавлениями из личного опыта исследований и зачастую – с юмором. В работе с аспирантами Борис Филиппович очень требователен и одновременно очень щедр: он постоянно делится своими находками, дарит идеи и вообще сильно помогает в этой трудной работе по расчету электронных свойств молекул.

Коллектив Института естественных наук ЧНУ, редакционная коллегия журнала «Вісник Черкаського університету» и благодарные ученики поздравляют профессора Б. Ф. Минаева с юбилеем и желают ему дальнейшей плодотворной работы!

Список использованной литературы

- 1. Минаев Б. Ф. Спин-орбитальное взаимодействие в комплексах с переносом заряда / Б. Ф. Минаев, А. Ф. Терпугова. Изв. ВУЗов СССР. Физика. – 1969. – №2. – С. 303–309.
- 2. Минаев Б. Ф. Расчет молекулы бензола по методу ППДП КВ с учетом спин-орбитального взаимодействия / Б. Ф. Минаев // Изв. ВУЗов СССР. Физика. 1971. № 8. С. 118–122.
- 3. Минаев Б. Ф. Расчет спектров ненасыщенных углеводородов по методу ППДП КВ с учетом спинорбитального взаимодействия / Б. Ф. Минаев // Изв. ВУЗов СССР. Физика. – 1971. – № 5. – С. 93–100.
- 4. Минаев Б. Ф. Спин-орбитальное взаимодействие в дублетных состояниях молекул / Б. Ф. Минаев // Опт. спектроск. – 1972. – Т. 31, № 1. – С. 22–27.
- 5. Минаев Б. Ф. Расчет транс-бутадиена по методу Попла-Сантри-Сегала с конфигурационным взаимодействием. Роль σπ* состояний в спектрах углеводородов / Б. Ф. Минаев // Изв. ВУЗов СССР. Физика. 1971. № 4. С. 146–150.
- 6. Ryzhova G. L. Experimental and theoretical study of donor-acceptor complexes of trinitrobenzene with alkoxy ions / G. L. Ryzhova, S. S. Kravtsova, B. F. Minaev // Tr. Tomsk. Univ. 1973. № 240. P. 3–11.
- 7. Минаев Б. Ф. Расчет анизотропии g-фактора по методу полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием с учетом спин-орбитального взаимодействия / Б. Ф. Минаев // Опт. спектроск. 1974. Т. 36, № 2. С. 275–279.
- Мулдахметов З. М. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния / З. М. Мулдахметов, Б. Ф. Минаев, Г. А. Кецле. – Алма-Ата: Наука. – 1983. – 322 с.
- 9. Bolvin H. An alternative approach to the g-matrix: Theory and applications / H. Bolvin // ChemPhysChem. 2006. Vol. 7, N 7. P. 1575–1589.
- Tyczkowski, G. Matrix-isolated oxygen: Line-shapes and transition probabilities of the b¹Σ⁺_g→ X³Σ⁻_g, b¹Σ⁺_g→ a ¹Δ_g and a¹Δ_g → X ³Σ⁻_g transitions / G. Tyczkowski, U. Schurath, M. Bodenbinder, H. Willner // Chem. Phys. – 1997. – Vol. 215, N 3. – P. 379–396.
- 11. Schweitzer C. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen / C. Schweitzer, R. Schmidt // Chem. Rev. 2003. Vol. 103, N5. P. 1685-1757.
- 12. Шарапов В. М. Профессору Минаеву Борису Филипповичу 60 лет / В. М. Шарапов, Е. М. Хоменко // Вісник ЧДТУ. 2003. № 2. С. 150–155.
- 13. Minaev B. F. Spin effects in reductive activation of O₂ by oxidase enzymes / B. F. Minaev // RIKEN Review. 2002. V. 44. P. 147-148.
- Prabhakar R. A theoretical study of the dioxygen activation by glucose oxidase and by copper amine oxidase / R. Prabhakar, P. Siegbahn, B. Minaev // Biochim. Biophys. Acta. – 2003. – Vol. 1647, N 1–2. – P. 173–178.
- 15. Минаев Б. Ф. Квантово-химическое исследование механизма реакции зарождения цепей при горении водорода // Хим. Физика. 1984. Т. 3, № 7. С. 983–987.
- Minaev B. F. Spin-orbit coupling induced chemical reactivity and spin-catalysis phenomena / B. F. Minaev, H. Agren // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1995. – Vol. 60, N 3. – P. 339–371.
- Minaev B. F. Spin-catalysis phenomena / B. F. Minaev, Agren H. // Int. J. Quant. Chem. 1995. Vol. 57, N 3. – P. 519–525.
- Minaev B. Spin–Orbit Coupling in Enzymatic Reactions and the Role of Spin in Biochemistry / B. F. Minaev, V. O. Minaeva, H. Agren // Handbook of Computational Chemistry: Springer, New York. – P. 1067–1095.
- Kalhori S. Quantum chemical model of an S_{N2} reaction in microwave field / S. Kalhori, B. Minaev, S. Stone–Elander // J. Phys. Chem A. – Vol. 106, N 37. – P. 8516–8524.
- Cherkasova O. P. Vibrational spectra of corticosteroid hormones in THz range / O. P. Cherkasova, M. M. Nazarov, A. A. Man'kova, E. V. Fedulova, V. A. Volodin, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov // XII International conference on laser Applications in life Sciences, June 9–11, 2010: theses of report. – Oulu, Finland 2010. – P. 258.
- Minaev B. F. Spin effects in enzymatic reactions / B. F. Minaev, V. A. Minaeva // V. A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry: 13th session, 23–27 Apr., 2012: theses of report, 2012. – P. 9–10.
- Minaev B. F. Collition influence of the b¹Σ_g⁺ a¹Δ_g transition in molecular oxygen: model calculations for the collision complex O₂ + H₂ / B. F. Minaev, S. Lunell, G. I. Kobzev // Int. J. Quantum Chem. 1994. – Vol. 50, N 4. – P. 279–292.
- 23. Minaev B. F. Solvent induced emission of molecular ${}^{1}\Delta_{g}$ oxygen / B. F. Minaev // J. Mol. Structure (THEOCHEM). 1989. Vol. 52, N 3–4. P. 207–214.
- Minaev B. F. Magnetic phosphorescence of molecular oxygen / B. F. Minaev, O. Vahtras, H. Ågren // Chem. Phys. - 1996. - Vol. 208, N 3. - P. 299-311.
- Minaev B. F. Electronic mechanisms of molecular oxygen activation / B. F. Minaev // Rus. Chem. Rev. 2007. – V. 76, N 11.– P. 998–1023.
- 26. Minaev B. F. Theory of solvent effect on radiation probability of $a^1\Delta_g X^3\sum_g^-$ transition in the oxygen molecule / B. F. Minaev // Opt. Spectrosc. 1985. Vol. 58. P. 761–764.
- Gordon I. E. First identification of the a¹Δg X³Σg electric quadrupole transitions of oxygen in solar and laboratory spectra / I. E.Gordon, S. Kassi, A. Campargue, G. C.Toon // J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer. – 2010. – Vol. 111. – P. 1174–1183.
- 28. Minaev B. F. The interpretation of the Wulf absorption-band of ozone / B. F. Minaev, H. Agren // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 217, N 5-6. P. 531-538.
- 29. Minaev B. F. Response theory calculations of the singlet-triplet transition probabilities in HOCl molecule / B. F. Minaev, H. Agren // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. Vol. 94, N 15. P. 2061–2067.
- Minaev B. The singlet-triplet absorption and photodissociation of the HOCl, HOBr and HOJ molecules calculated by MCSCF quadratic response method / B. Minaev // J. Phys. Chem. A. – 1999. – Vol. 103, N 36. – P.7294–7309.
- 31. Minaev B. IR, Raman and UV–Visible Spectra of the Ru(II) Cyano Complexes Studied by DFT / B. Minaev, V. Minaeva, G. Baryshnikov, M. Girtu, H. Agren // Molecular Simulation. 2011. Vol. 37, N 8. P. 670–677.
- Baryshnikov G. V. DFT and QTAIM study of the tetra-*tert*-butyltetraoxa[8]circulene regioisomers structure / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Baryshnikova // J. Mol. Struct. - 2012. -Vol. 1026. - P. 127-132.
- Minaeva V.A. Experimental and theoretical study of IR and Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, H. Agren, M. Pittelkow // Vib. Spectrosc. 2012. Vol. 61. P. 156-166.
- Minaev B. F. Structure and spectral properties of triphenylamine dye functionalized with 3,4-propylenedioxythiophene / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, and A. A. Slepets // Optics and Spectroscopy. – 2012, Vol. 112, N. 6. – P. 829–835.
- Oprea C. I. DFT study of electronic structure and optical properties of some Ru- and Rh-based complexes for dye-sensitized solar cells / C. I. Oprea, B. Frecuş, B. F. Minaev, M. A. Gîrţu // Mol. Phys. – 2011. – Vol. 109, N 21. – 2511–2523.
- 36. Xin Li. Theoretical study of phosphorescence of iridium complexes with fluorine-substituted phenylpyridine ligands / Xin Li, B. Minaev, H. Agren, He Tian // Eur. J. Inorg. Chem. -2011. - Vol. 2011, N 16. - P. 2517-2524.
- Minaev B. F. Electronic structure and spectral properties of the triarylamine-dithienosilole dyes for efficient organic solar cells / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // Dyes and Pigments. – 2011. – Vol. 92, N 1. – 531–536.
- Minaev B. F. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // Comp. Theor. Chem. – 2011. – Vol. 972, N 1–3. – P. 68–74.
- Minaev B. Organometallic materials for electroluminescent and photovoltaic devices / B. Minaev, X. Li, Z. Ning, H. Tian, H. Ågren // Organic light emitting diode – material, process and devices: Published by InTech, Croatia. – 2012. – P. 61–100.

- Li X. Density Functional Theory Study of Photophysical Properties of Iridium(III) Complexes with Phenylisoquinoline and Phenylpyridine Ligands / X. Li, B. Minaev, H. Ågren, H. Tian // J. Phys. Chem. C – 2011. – Vol. 115, N 42. – P. 20724–20731.
- 41. Minaev B. On the interpretation of the external heavy-atom effect on singlet-triplet transitions / B. Minaev, S. Knuts, H. Agren // Chem. Phys. 1994. Vol. 181, N 1-2. P. 15-28.
- 42. Minaev B. F. Spin uncoupling in molecular hydrogen activation by platinum clusters / B. F. Minaev, H. Agren // J. Mol. Catalysis A: Chemical. 1999. Vol. 149. P. 179–195.
- 43. Triguero L. Spin uncoupling in surface chemisorption of unsaturated hydrocarbons / L. Triguero, L. G. M. Pettersson, B. F. Minaev, H. Agren // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108, No. 3. P. 15–22.
- 44. Minaev B. F. Spin effects in activation of hydrocarbons. The role of triplet states in catalysis / B. F. Minaev // J. Mol. Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 171. P. 53–72.
- 45. Минаев Б. Ф. Принципы спин-катализа при активации углеводородов комплексами переходных металлов / Б. Ф. Минаев, С. Н. Шишкина, Г. В. Барышников // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. 2012. Т. 227, № 14. С. 92–100.
- Minaev B. F. Photochemical Water Decomposition in the Troposphere: DFT Study with a Symmetrized Kohn–Sham Formalism / B. F. Minaev, I. I. Zakharov, O. I. Zakharova, A. B. Tselishtev, A. V. Filonchook, A. V. Shevchenko // Chem Phys Chem. – 2010. – Vol. 11, N 18. – P 4028–4034.
- 47. Bondarchuk S. V. Density functional study of ortho-substituted phenyl cations in polar medium and in the gas phase / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // Chem. Phys. 2011. Vol. 389. P. 68-74.
- 48. Bondarchuck S. V. About possibility of the triplet mechanism of the Meerwein reaction / S. V. Bondarchuck, B. F. Minaev // J. Mol. Structure: THEOCHEM. 2010. Vol. 952. P. 1–7.
- Agren H. Response theory studies of triplet-state spectra and radiative lifetimes of naphthalene, quinoxaline, and phthalazine / H. Agren, B. Minaev, S. Knuts // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, N 15. – P. 3943–3949.
- Luo Y. The hyperpolarizability of molecular oxygen / Y. Luo, H. Ågren, B. F. Minaev, P. Jorgensen // J. Mol. Structure (THEOCHEM). – 1995. – Vol. 336, N 1. – P. 61–67.
- 51. Minaev B. Responce theory calculations of singlet-triplet transitions in molecular nitrogen / B. Minaev, P. Norman, D. Jonsson // Chem. Phys. 1995. Vol. 190, N 1. P. 11–29.
- 52. Minaev B. F. Spin-catalysis of ortho-para hydrogen conversion / B. F. Minaev, H. Ågren // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99, N 21. P. 8936–8940.
- 53. Minaev B. F. Character and spectra of triplet states in short polyens / B. F. Minaev, D. Jonsson, P. Norman, H. Agren // Chem. Phys. 1995. Vol. 194, N 1. P. 19–3.
- 54. Zakharov I. I. DFT Calculations of Intermediate and Transition State of the NO Oxidation Reaction in the Gas Phase / I. I. Zakharov, B. F. Minaev // Theor. Experim. Chem. 2011. Vol. 47, N 2. P. 92–98
- 55. Minaev B. The vibronically induced phosporescence in benzene / B. Minaev, S. Knuts, H. Agren, O. Vahtras // Chem. Phys. 1993. Vol. 175, N 2–3. P. 245–254.
- 56. Luo Y. Response theory calculations of the vibronically induced ¹A_{1G}-¹B_{2U} 2–photon spectrum of benzene / Y. Luo, H. Agren, S. Knuts, B. Minaev // Chem. Phys. Lett. – 1993. Vol. 209, N 6. – P. 513–518.
- Minaev B. F. Configuration interaction study of the O₂-C₂H₄ exciplex: collision-induced probabilities of spin-forbidden radiative and nonradiative transitions / B. F. Minaev, V. V. Kukueva, H. Agren // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. Vol. 90, N 11. P. 1479–1486.
- 58. Minaev B. F. Classification of spin-orbit coupling effects in organic chemical reactions / B. F. Minaev, S. Lunell // Zeitshr. Phys. Chemie. 1993. Vol. 182. P. 263-284.
- 59. Bohling R. Excitation of O₂(a¹Δ_g, b¹Σ_g⁺) and I(²P_{1/2}) by energy transfer from I₂(²A, A³Π_{1,2u}) in solid rare gases / R. Bohling, A. Becker, K. Seranski, B.F. Minaev, U. Schurat // Chem. Phys. 1990. Vol. 142, N 3. P. 445–454.
- 60. Litvin V. A. Synthesis and Properties of Synthetic Analogs of Natural Humic Acids / V. A. Litvin, R. L. Galagan, and B. F. Minaev // Russ. J. Appl. Chem. 2012. Vol. 85, No. 2. P. 296–302.
- 61. Litvin V. A. Kinetic and mechanism formation of silver nanoparticles coate by synthetic humic substances / V. A. Litvin, R. L. Galagan, B. F. Minaev // Colloids and Surfaces A. 2012. Vol. 414, N 2. P. 234–243.
- 62. Perumal S. Spin-spin and spin-orbit interactions in nanographene fragments: A quantum chemistry approach / S. Perumal, B. Minaev, and H. Ågren // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136, N 10. P. 104702–104718.
- Baryshnikov G. V. Application of Bader's Atoms in Molecules Theory to the Description of Coordination Bonds in the Complex Compounds of Ca²⁺ and Mg²⁺ with Methylidene Rhodanine and Its Anion / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Podgornaya, and H. Agren // Rus. J. Gen. Chem. – 2012. – Vol. 82, N 7. – P. 1254–1262.

| Одержано редакцією | 16.11.2012 |
|------------------------|------------|
| Прийнято до публікації | 18.01.2013 |

Анотація. Нінова Т. С., Бойко В. І., Хоменко О. М., Кобзев Г. І. Півсторіччя наукової діяльності професора Бориса Пилиповича Мінаєва і 70 років з дня народження. У статті висвітлені основні періоди життя, наукової та педагогічної діяльності доктора хімічних наук, професора, заслуженого діяча науки та техніки України Бориса Пилиповича Мінаєва, а також наведено огляд вибраних наукових праць вченого. Стаття відображає величезний доробок вченого у науково-дослідній діяльності та інформує науковий загал про досягнення вченого у галузі фізичної органічної хімії та молекулярної електроніці. Матеріали статті ознайомлюють читача з колом наукових інтересів Мінаєва Б. П., до яких належать ефекти спінорбітальної взаємодії в молекулах та їх вплив на спектри, фотохімію, люмінесценцію та хімічні властивості молекул. Борис Пилипович є автором теорії спін-каталізу і її використання для ензиматичного, гомогенного та гетерогенного каталізу. Він вперше розрахував інтенсивності атмосферних смуг молекулярного кисню, показав роль спінорбітальної взаємодії у формуванні магнітної фосфоресценції кисню, розробив квантову теорію фосфоресценції ненасичених вуглеводнів та барвників, спінового розщеплення у нульовому магнітному полі, надтонкої структури у триплетному стані та впливу розчинника на ці параметри ЕПР.

Праці професора Мінаєва Б. П. добре відомі у світі, опубліковані у провідних міжнародних наукових журналах і широко цитуються у світовій науковій літературі. На сьогоднішній день за даними всесвітньої агенції «Scopus» Мінаєв Б. П. має рейтинг Хирша h = 21 та входить у п'ятірку найкращих науковців хімікив ВНЗ України. Щиро вітаємо професора Б. П. Мінаєва с ювілеєм!

Ключові слова: спін-каталіз, фосфоресценція, молекулярний кисень, спінові эфекти, спін-орбитальна взаємодія.

Annotation. Ninova T. S., Bovko V. I., Khomenko O. M., Kobzev G. V. Halfcentury of scientific activity of professor Boris Filippovich Minaev and 70 years from his birth day. In the article the main periods of life, scientific and pedagogic activity of doctor of chemical sciences, the Honoured Scientist of Ukraine, professor Boris Filippovich Minaev are described and a short review of his scientific works is presented. A significant contribution of the scientist and his achievements in the field of physical organic chemistry and molecular electronics are represented in the article. The material of the article informs the reader on the range of scientific interests of B. F. Minaev which includes spin-orbit coupling effects in molecules and their influence on spectra, photochemistry, luminescence and chemical reactivity. Boris filippovich is an author of spin-catalysis theory and of its applications in enzymaric, homogeneous and heterogeneous catalysis. For the first time he has calculated the atmospheric bands intensity of molecular oxygen, indicated the role of spin-orbit coupling in the oxygen magnetic phosphorescence formation, has developed the quantum theory of phosphorescence for unsaturated hydrocarbons and dyes, spin splitting in zero magnetic field, hyperfine structure in the triplet state and the solvent effects on these EPR parameters.

The scientific work of professor Minaev B. F. is well known in the world, published in the leading international journals and is widely cited in the world scientific literature. According to Scopus agency the Hirsch index of Minaev B. F. is equal h = 21 and professor Minaev B. F. enters the five best chemists of all Ukrainian universities. Congratulations to professor Minaev's seventieth anniversary!

Keywords: *spin-catalysis, phosphorescence, molecular oxygen, spin effects, spin-orbit coupling.*

Наші автори

- Аксіментьєва О. I. доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, м. Львів, Україна
- **Баришніков Г. В.** викладач кафедри якості, стандартизації та органічної хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- **Бас Ю. П.** асистент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна
- Білий О. В. професор, кандидат хімічних наук, професор кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- **Бойко В. І.** кандидат хімічних наук, завідувач кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Бондарчук С. В. викладач кафедри якості, стандартизації та органічної хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Воловенко О.Б. інженер І категорії кафедри аналітичної хімії Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, м. Київ, Україна
- Галаган Р. Л. старший викладач кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету і Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Глазков Є. В. лаборант лабораторії хімічного аналізу КП "Черкасиводоканал", м. Черкаси, Україна
- Запорожець О. А. доктор хімічних наук, професор, заступник декана з учбового процесу хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна
- Іванчук М. В. магістрант ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Іщенко М. В. кандидат хімічних наук, асистент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна
- Каричковська Г. I. кандидат сільськогосподарських наук, доцент кафедри хімії Уманського національного університету садівництва, м. Умань, Україна

- Карловська Н. Є. кандидат хімічних наук, доцент кафедри якості, стандартизаці та органічної хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Кеда Т. Є. кандидат хімічних наук, асистент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна
- **Кобзев Г. І.** доктор хімічних наук, професор кафедри хімії Оренбурзького державного університету, м. Оренбург, Росія
- Ковтун Л. В. магістрант ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Король Я. Д. кандидат фізико-математичних наук, завідувач навчальнонауковим центром фізико-хімічних експериментальних досліджень Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Кравченко І.С. учениця 10 класу Черкаського гуманітарно-правового ліцею, м. Черкаси, Україна
- Литвин В. А. лаборант кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Лут О. А. кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Черкаського національного університету ім. Богдана Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- **Малахов А. М.** студент ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Микитюк О. Ю. магістрант ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Мінаєв Б. П. доктор хімічних наук, професор, заслужений діяч науки та техніки України, завідувач кафедри якості, стандартизації та органічної хімії Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Мінаєва В. О. кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Нінова Т. С. кандидат педагогічних наук, доцент, директор ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- **Озірна І. М.** студентка ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна

- **Піттельков М.** доктор, дослідник хімічного факультету Копенгагенського університету, Данія
- **Пилипюк Я. С.** кандидат хімічних наук, доцент, науковий співробітник кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна
- Погребняк О. С. ст. викладач кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Богдана Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Семашко В. В. магістрант Київського національного університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна
- Смик Н. I. кандидат хімічних наук, асистент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна
- **Тіщенко О. О.** студентка ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- **Ткаченко Л. I.** студентка ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Фатенко В. В. студентка ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Хоменко О. М. кандидат хімічних наук, завідувач кафедри екології Черкаського державного технологічного університету, м. Черкаси, Україна
- **Хомич О. П.** –ведучий розробок програм забезпечення "СПД Україна", м. Черкаси, Україна
- **Черкасова О. П.** кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник Інституту лазерної фізики СО РАН, м. Новосибірськ, Росія
- Шафорост Ю. А. кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Шевченко О. П. кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна
- Шепетун Л. П. студентка ННІ природничих наук Черкаського національного університету ім. Б. Хмельницького, м. Черкаси, Україна

3MICT

| Б. Ф. Минаев | |
|--|-----|
| Спин как источник новых парадигм химической науки. 70 лет со дня открытия | |
| триплетной природы фосфоресценции | 3 |
| Г. В. Баришніков, С. В. Бондарчук, Б. Ф. Мінаєв, Л. В. Ковтун, | |
| А. М. Малахов | |
| Аналіз ароматичності та функції розподілу електронної густини за методом | |
| Бейдера для заміщених катіонів арендіазонію | 11 |
| Ю. П. Бас, О. А. Запорожець | |
| Змішана молібдофосфорностибієва ГПК як твердофазний аналітичний реагент для | |
| визначення катехоламінів | 19 |
| О.Б. Воловенко, О.А. Запорожець, В.В. Семашко, М.В. Іщенко, | |
| Я.С.Пилипюк | |
| Визначення паладію у відпрацьованих електролітах комбінованими | |
| сорбційно-спектроскопічними методами | 25 |
| В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, Г. В. Баришніков, І. М. Озірна, М. Піттельков | |
| IЧ- та КР-спектри N, N'-дипропіл-тетра-трет-бутилдіазадіокса[8]циркулену. | |
| DFT-розрахунок та експеримент | 32 |
| Л. П. Шепетун, В. А. Литвин, Р. Л. Галаган | |
| Амперометрия с двумя поляризуемыми электродами в кулонометрическом | |
| титровании синтетических фульвокислот | 55 |
| Г. І. Каричковська | |
| Вплив різних факторів на процес утворення нерозчинного у воді калій | |
| поліфосфату | 62 |
| Г. В. Баришніков, О. Ю. Микитюк, Б. П. Мінаєв, В. О. Мінаєва | |
| Дослідження ароматичності тіа[n]циркуленів (n = 5-10) на основі квантово- | |
| хімічних розрахунків незалежних від ядер хімічних зсувів | 66 |
| Т. Є. Кеда | |
| Тест-методи визначення Cu(II), Ni(II) і Zn(II) у водах і грунтах | 72 |
| О. П. Шевченко, О. А. Лут, О. І. Аксіментьєва | |
| Відновлення саліцилової кислоти на наноструктурованих електродах, | |
| модифікованих хромом | 79 |
| Н. І. Смик | |
| Метод капілярного електрофорезу для визначення низькомолекулярних органічних | |
| кислот у соках | 85 |
| О. А. Запорожець, О. С. Погребняк | |
| Кольорометричне та візуальне тест-визначення хлоратів(І) <i>N</i> , <i>N</i> -діетиланіліном | 96 |
| М. В. Іванчук, Б. П. Мінаєв, Л. П. Шепетун, Я. Д. Король, В. А. Литвин, | |
| Р. Л. Галаган | |
| Одержання і дослідження наночастинок нікелю у матриці аморфного карбону | 102 |
| О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Н. Є. Карловська, Є. В. Глазков, О. П. Хомич | |
| Дослідження електроокиснення амінобензену на платиновому мікроелектроді | |
| хронопотенціометрією з контрольованим змінним струмом | 108 |
| Ю. А. Шафорост, І. С. Кравченко, В. В. Фатенко, Я. Д. Король | |
| Надпровідність в системі YBa _{2-x} Sr _x Cu ₃ O _y | 118 |
| Г. В. Баришніков, Л. І. Ткаченко, В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, О. П. Черкасова | |
| Аналіз міжмолекулярних взаємодій в кристалічних упаковках статевих гормонів | |
| прогестерону, 17α-гідроксипрогестерону, тестостерону за методом Бейдера | 124 |
| О. О. Тіщенко, Б. П. Мінаєв, Г. В. Баришніков, В. О. Мінаєва | |
| Квантово-хімічні розрахунки спінових ефектів в аквакомплексах перехідних металів | 132 |
| Т. С. Нинова, В. И. Бойко, Е. М. Хоменко, Г. И. Кобзев | |
| Полвека научной деятельности профессора Бориса Филипповича Минаева и 70 лет | |
| со дня рождения | 137 |

SUMMARY

| B. F. Minaev | |
|--|--------|
| Spin as a source of new paradigms in chemical science. 70 years from the discovery of | |
| the triplet nature of phosphorescence | 3 |
| G. V. Baryshnikov, S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev, L. V. Kovtun, | |
| A. M. Malachov | |
| Bader Analysis of the Aromaticity and Electron Density Distribution in Substituted Aryl | |
| Diazonium Cations | 11 |
| J. P. Bas, O. A. Zaporozhets | |
| Mixed molybdo-phosphorus-antimonic heteropoly acid using solid-phase analytical | |
| reagents for the determination of catecholamines | 19 |
| O. B. Volovenko, O. A. Zaporozhets, V. V. Semashko, M. V. Ishchenko, | |
| Ya. S. Pylypyuk | |
| The determination of palladium in waste electrolyte by combined sorption-spectroscopic | |
| methods | 25 |
| V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, I. M. Ozyrna, M. Pittelkov | |
| IR- and Raman spectra of <i>N</i> , <i>N</i> ² -dipropyl-tetra- <i>tert</i> -butyldiazadioxa[8]circulene. DFT | |
| calculation and experiment | 32 |
| L. P. Shepetun, V. A. Litvin, R. L. Galagan | |
| Amperometry with two polarized electrodes in coulometric titration by synthetic fulvic | |
| acid | 55 |
| G. I. Karychkovska | |
| Influence of different factors on the process of water-insoluble potassium polyphosphate | \sim |
| formation | 62 |
| G. V. Baryshnikov, O. Yu. Mykytyuk, B. F. Minaev, V. A. Minaeva | |
| Investigation of this independent shemical shifts $a = 5-10$ on the basis of quantum-chemical | 66 |
| T Vo Kodo | 00 |
| 1. I.e. Keua Test methods of $Cu(II)$. Ni(II) and $Zn(II)$ determination in water and soils | 72 |
| O P Shavahanka O A Lut O L Aksiment yaya | 12 |
| Deduction of the solicylic acid on the papostructured electrodes modified by chrome | 70 |
| N I Smylz | 19 |
| Capillary electrophoresis method for the determination of low molecular weight organic | |
| acids in juice | 85 |
| O A Zanorozhets O S Pogrehniak | 05 |
| Colorimetric and visual-test determination of hypochlorite with N N-diethylaniline | 96 |
| M. V. Ivanchuk, B. F. Minaev, L. P. Shenetun, Va. D. Korol, V. A. Litvin, R. L. Galagan | 70 |
| Preparation and study of nickel nanoparticles in the matrix of amorphous car bon | 102 |
| O. V. Belv. R. L. Galagan, N. F. Karlovskaja., E. V. Glazkov, A. P. Khomich | 102 |
| Alternating Current Chronopotentiometric Study of Aniline Electrooxidation on the | |
| Platinum Microelectrode | 108 |
| Yu. A. Shaforost., I. S. Kravchenko, V. V. Fatenko, Ya. D. Korol | |
| Superconductivity in $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ system | 118 |
| G. V. Baryshnikov, L. I. Tkachenko, V. A. Minaeva, B. F. Minaev., O. P. Cherkasova | |
| The Bader theory analysis of intermolecular interactions in the crystal packings of sexual | |
| hormones, progesterone, 17a-hydroxyprogesterone, testosterone | 124 |
| O. A. Tishchenko, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva | |
| Quantum-chemical calculations of the spin effects in transition metal aquacomplexes | 132 |
| T. S. Ninova, V. I. Boyko, E. M. Khomenko, G. I. Kobzev | |
| Half century of scientific activity of Professor Boris Minaev and 70 years of his birth day | 137 |