

Научный журнал

Основан в 2003 г.

№

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

ПИ № ФС77-51592 от 2 ноября 2012 г.

Серия «Химия»

Выпуск 16

2013

Учредитель

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Редакционный совет:

Председатель А. В. Белоцерковский,

Зам. председателя И. А. Каплунов

Члены редакционного совета:

Е. Н. Брызгалова, Б. Л. Губман, А. А. Залевская, И. Д. Лельчицкий,
Т. Г. Леонтьева, Д. И. Мамагулашвили, Л. Е. Мошкова, Ю. Г. Папулов,
Б. Б. Педько, А. Я. Рыжов, А. А. Ткаченко, Л. В. Туманова, А. В. Язенин

Редакционная коллегия серии:

Д-р хим. наук Ю.Г. Папулов (*ответственный редактор*)

акад. РАН, д-р хим. наук Н.С. Зефирова,

чл.-кор. РАН, д-р физ-мат. наук Л.А. Грибов,

д-р хим. наук Л.И. Ворончихина,

д-р хим. наук В.М. Никольский,

канд. хим. наук А.С. Павлов (*ответственный секретарь*)

Журнал «Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия»
включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий
(решение Президиума Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки России
от 25 мая 2012 года № 22/49)

Адрес редакции:

Россия, 170100, Тверь, ул. Желябова, 33.

Тел. РИУ: (4822) 35-60-63

*Все права защищены. Никакая часть этого издания не может быть репродуцирована
без письменного разрешения издателя.*

© Тверской государственной университет, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	4
Феофанова М.А., Новикова В.В., Цветкова И.С., Баранова Н.В., Баринава М.Н. Кислотно-основное равновесие и процессы комплексообразования ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с анаприлином	4
Рясенский С.С., Никольский В.М., Мантров Г.И. Термодеструкция Поли-N-фенилглицина	13
Феофанова М.А., Новикова В.В., Цветкова И.С., Баранова Н.В., Андреева Г.И. Исследование кислотно-основных и комплексообразующих свойств соталола	18
Гюльханданьян Е.М., Никольский В.М., Панов В.П. О механизмах взаимодействия ионов металлов-кофакторов с аминокислотами и полипептидными волокнами при получении продубленного полуфабриката	27
БИОХИМИЯ	33
Барановский И.Н., Бабенко М.В. Влияние фракций свиного навоза на содержание и состав органического вещества в дерново-подзолистой почве	33
Бордина Г.Е., Лопина Н.П., Чирков Р.Н., Артамонов В.В. Особенности химической структуры полимеров при выборе материала для хирургического дренажа	41
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	46
Журавлев О.Е., Морозихина Т.А., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. Термическая стабильность ионных жидкостей – гексафторфосфатов N-алкилпиридиния	46
Ворончихина Л.И., Веролайнен Н.В., Журавлев О.Е., Андрианова Е.В., Алекберова И.А. Четвертичные соли аммония, содержащие азометиновую связь	53
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	60
Гуськова О.А., Омельченко О.Д., Господинова Н.П. Процессы первичной самоорганизации и архитектура агрегатов полианилина: атомистическое молекулярно-динамическое моделирование	60
Новоселов А.Р., Павлов А.С., Жеренкова Л.В. Микрофазное разделение диблок-сополимера в ионной жидкости: теория интегральных уравнений	69
Белов А.Н., Васильев С.А., Жеренкова Л.В. Диблок-сополимер в ионной жидкости: влияние длины катионного хвоста на температуру перехода порядок–беспорядок	79

Михеева А.А., Комаров П.В., Жеренкова Л.В. Характерные масштабы упорядочения диблок-сополимера в ионной жидкости в фазе мицеллообразования	87
Комаров П.В., Иванов В.А. Формирование надмолекулярных структур из жесткоцепных полианионов	95
Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К., Пахомов П.М. Исследование пористых пленок полиэтилена методом оптической спектроскопии	106
Годунов Е.Б., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Мартынова Т.В. Изучение кинетики взаимодействия Mn_2O_3 и Mn_3O_4 с разбавленными растворами серной кислоты	116
Виноградова М.Г. Графические зависимости в изучении корреляций структура–свойство алкенов	125
Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Куликов Г.С. Энтальпия образования аминов: численные расчеты и некоторые	132
Андрианова Я.В., Золотухина С.Ю., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Влияние различных биоактивных электролитов на процесс самоорганизации в водном цистеин-серебряном растворе	137
Оленева Ю.Г., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Влияние антропогенного фактора на химический состав тысячелистника обыкновенного	150
Сколубович Ю.Л., Войтов Е.Л., Сколубович А.Ю. Исследования по очистке подземных вод от органических примесей	160
Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Изучение электронного строения молекул гомологических рядов тиоальдегидоксида и метилидинсульфонгидрида	170
Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Анализ электронного строения и электроотрицательности групп сульфоновых кислот	180
ХРОНИКА	
Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г., Левина А.С. Кафедре физической химии Тверского университета – 40 лет	

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8.127: 519. 24/27

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ И ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Ca^{2+} И Mg^{2+} С АНАПРИЛИНОМ

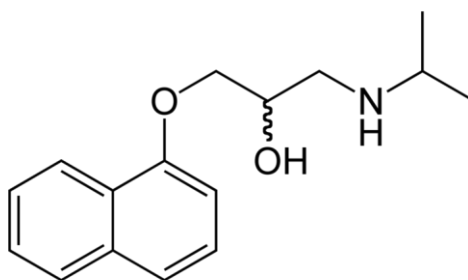
**М.А. Феофанова, В.В. Новикова, И.С. Цветкова,
Н.В. Баранова, М.Н. Барина**

Тверской государственный университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

Методами рН-метрии исследованы кислотно-основные равновесия и процессы взаимодействия анаприлина с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} в водном растворе при температуре 37°C на фоне 0.15M NaCl. Обнаружено образование комплексных форм различного состава и устойчивости. Определены константы устойчивости комплексов.

Ключевые слова: кислотно-основные равновесия, константы равновесий, анаприлин.

Исследование кислотно-основных и комплексообразующих свойств анаприлина имеет большое значение для аналитической химии, медицины и биологии. Антиаритмические препараты имеют разнообразные побочные эффекты – от слабовыраженных до угрожающих жизни пациента. Одним из побочных действий является образование невсасывающихся комплексов антиаритмических препаратов с магнием и кальцием. Поэтому определение комплексообразующих свойств антиаритмического препарата – анаприлина является актуальной темой.



Анаприлин - является β -блокатором действующим как в 1-, так и в 2-адренорецепторы (неизбирательного действия), проявляет мембраностабилизирующее действие. Анаприлин ослабляет влияние симпатической импульсации на β -рецепторы миокарда, тем самым уменьшается сила и частота сердечных сокращений, блокируется положительный хроно- и иотропный эффект кетахоламинов. Он

снижает потребность сердечной мышцы в кислороде. Под действием анаприлина снижается артериальное давление, а тонус бронхиальных мышц повышается через блокаду в 2-адренорецепторах. Также повышается сократительная способность матки. Анаприлин повышает секреторную и моторную активность органов желудочно-кишечного тракта [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного активного вещества использовали очищенную лекарственную форму анаприлина. Растворы хлоридов магния и кальция готовили растворением навесок соли в бидистилляте с последующей стандартизацией при помощи комплексометрического титрования. Квалификация солей – «ч.д.а.». Раствор фонового электролита – хлорида натрия готовили раствором навески соли в бидистилляте. Титрантом служил бескарбонатный раствор гидроксида натрия.

Измерения рН проводили при рН-потенциометрическом титровании с помощью цифрового иономера И-135 с точностью измерения величин рН 0.01. Калибровку иономера в режиме измерения рН проводили по стандартным буферным растворам со значениями рН, равными 1.65 и 9.18.

В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод ЭСЛ-63-07. Электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод ЭВЛ-1М3. Перед титрованием каждой новой серии растворов проводили калибровку стеклянного электрода титрованием раствора HCl с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М по компьютерному алгоритму калибровки стеклянного электрода в концентрированной шкале. Содержимое колбы переносили в термостатированную ячейку и титровали из микробюретки стандартным раствором гидроксида натрия. Заданную температуру с точностью до 0.1°C поддерживали с помощью термостата УТУ-2/77.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проверка чистоты активного вещества осуществлялась физико-химическими методами: элементный анализ (табл. 1), дериватография (рис. 1), ИК-спектроскопия (рис. 2).

Как следует из данных табл. 1, ожидаемые и найденные количества углерода, водорода, азота находятся в хорошем соответствии между собой.

Для определения безводности анаприлина был проведен термический анализ образца.

Таблица 1

Результаты элементного анализа анаприлина

Активное вещество	Массовая доля элемента в образце, %					
	С		Н		N	
	Практическая	Теоретическая	Практическая	Теоретическая	Практическая	Теоретическая
Анаприлин	63,3	63,9	7,27	7,41	4,69	4,81

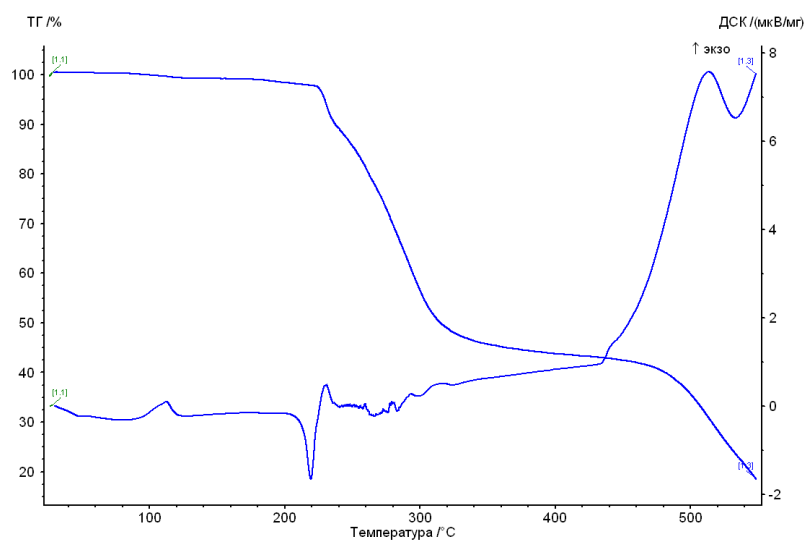
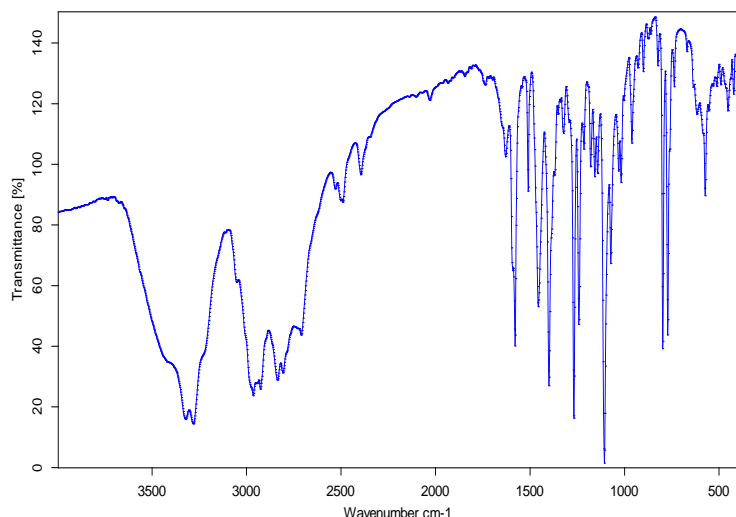


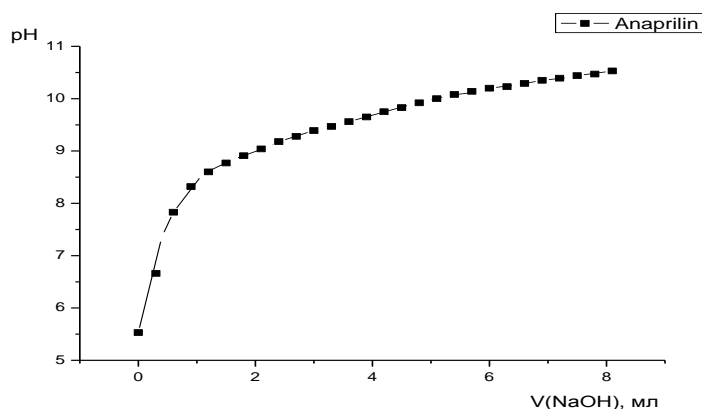
Рис. 1. Дериватограмма анаприлина

Из кривой дериватографического анализа видно, что в исследуемом веществе отсутствует вода, т. к. нет потери массы до 100°C и нет эндотермической реакции.

Для подтверждения чистоты анаприлина использовали ИК - спектроскопический метод анализа.



Р и с . 2 . ИК-спектр анаприлина



Р и с . 3 . Кривые рН-метрического титрования водного раствора анаприлина NaOH 0.05 М, на фоне 0.15 М NaCl при температуре 37°С

В спектре анаприлина полоса в области 3300 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи O–H [2–6]. В области с 1000 см^{-1} начинается область отпечатков пальцев, где идентифицировать полосы становится труднее. В этой области мы можем выделить деформационные колебания связи N–H – 800 см^{-1} [3]. Таким образом, исходя из результатов ИК- спектроскопического исследования, можно полагать, что анаприлин сохранил свою структурную целостность.

На первом этапе были исследованы химические равновесия в составляющей подсистеме An – NaCl – H₂O.

На рис. 3. представлена кривая рН-метрического титрования водного раствора анаприлина.

Спектр возможных молекулярных форм исследуемой системы An – H₂O задан расширенной компонентной матрицей стехиометрических коэффициентов этих форм в термодинамическом базисе H⁺, An⁻.

Таблица 2
Молекулярные формы исследуемой системы An – H₂O

№	Молекулярная форма	Lg(β _i)	H ⁺	An ⁻
1	H ⁺	0	1	0
2	An ⁻	0	0	1
3	OH ⁻	-13.40	-1	0
4	HAn ⁻	Lgβ ₁	1	1

В результате моделирования химических равновесий с помощью программы DALSFЕК была идентифицирована форма, отвечающая протонированию аминогруппы. Рассчитанное нами значение величины десятичного логарифма константы протонирования было сопоставлено с аналогичными значениями, приведенными в литературе (табл. 3).

Таблица 3
Величина десятичных логарифмов констант протонирования анаприлина

Кд	Практическое значение	Литературные данные [2]
Анаприлин	9,3	9,5

Результат, полученный при исследовании этой подсистемы, использовали в дальнейшем и фиксировали в компонентных матрицах.

Для исследования комплексообразования в системах An – Me²⁺ (Me²⁺ = Ca²⁺, Mg²⁺) титровали водные растворы, содержащие компоненты в следующих мольных отношениях: M:L: 1:1, 1:2, 1:3. Измерения велись при постоянной температуре равной 37°С и на фоне 0.15M хлорида натрия.

На рис. 4. представлена кривая рН-метрического титрования системы Ca²⁺ – An с мольным соотношением компонентов 1:1, 1:2, 1:3.

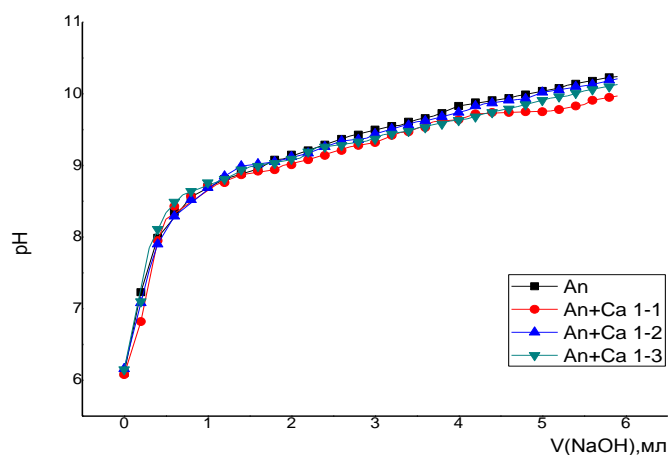


Рис.4. Кривые рН-метрического титрования системы Ca^{2+} - An с мольным соотношением компонентов 1:1, 1:2, 1:3. NaOH 0.05 M, на фоне 0.15 M NaCl при температуре 37°C

Молекулярная матрица исследуемых систем представлена в табл. 4.

Таблица 4
Молекулярная матрица системы Ca^{2+} - An. Базис H^+ , An^-

Молекулярная форма	$\text{Lg}(\beta_i)$	H^+	An^-	Ca^{2+}
H^+	0	1	0	0
An^-	0	0	1	0
Ca^{2+}	0	0	0	1
OH^-	-13.40	-1	0	0
HAn^-	8.29	1	1	0
CaOH^+	-12.70	-1	0	1
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-25.84	-2	0	1
Ca An_2	$\text{Lg}\beta_1$	0	1	1

Расчет показал, что в исследуемой системе при соотношениях между металлом и лигандом 1:1, 1:2 и 1:3 возможно образование следующей комплексной формы: $\text{Lg}\beta_{\text{CaAn}_2} = 1.98834 \pm 0.027$.

Концентрационная диаграмма распределения форм в системе Ca^{2+} - An при температуре 37°C на фоне 0.15M хлорида натрия представлена на рис. 5.

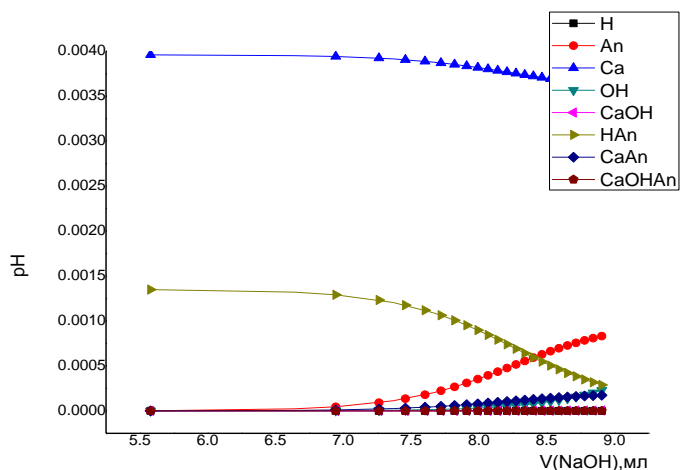


Рис. 5. Концентрационная диаграмма распределения форм в системе Ca^{2+} – An, температура 37°C и на фоновый электролит 0.15M хлорида натрия

Комплексообразование ионов магния с анаприлином исследовалось в аналогичных условиях.

Кривые титрования исследуемой системы приведены на рис. 6. Внешний вид представленных кривых аналогичен кривым титрования системы Ca^{2+} – An.

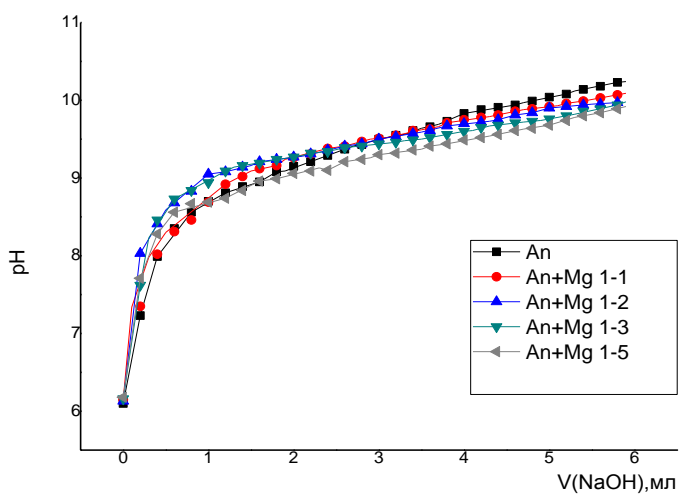


Рис. 6. Кривые pH-метрического титрования системы Mg^{2+} – An с мольным соотношением компонентов 1:1, 1:2, 1:3 и 1:5 NaOH 0.05 M, на фоне 0.15 M NaCl при температуре 37°C

Таблица 5

Молекулярная матрица системы $Mg^{2+} - An^-$. Базис H^+ , An^-

Молекулярная форма	$Lg(\beta_i)$	H^+	An^-	Mg^{2+}
H^+	0	1	0	0
An^-	0	0	1	0
Mg^{2+}	0	0	0	1
OH^-	-13.40	-1	0	0
HAn^-	8.29	1	1	0
$Mg OH^+$	-11.58	-1	0	1
$Mg (OH)_2$	-24.00	-2	0	1
$Mg OH An^-$	$Lg\beta_2$	-1	1	1

Показано, что для исследованной системы характерно образование всего лишь одной комплексной формы состава $Lg\beta_{MgOHAn^-} = 5, 86 \pm 0.00219$.

Список литературы

1. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.
2. Heel R.C., Avery G.S. Drug Treatment. Sidney: ADIS, Ed., 1980. P. 1212–1222.
3. Арзамасцев А.П., Титова А.В. // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42, №.8. С. 47–51.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
5. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кёргин Д., Моррил Т. Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983.
6. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Химия, 1979.

**ACID-BASE BALANCE AND PROCESSES OF CHELATION IONS
Ca²⁺ AND Mg²⁺ WITH ANAPRILIN**

**M. A. Feofanova, V.V. Novikova, I.S. Tsvetkova, N.V. Baranova,
M. N. Barinova**

Tver state University
Department of inorganic and analytical chemistry

Methods pH-metry investigated acid-base balance and interaction processes anaprilina with ions Ca²⁺ and Mg²⁺ in aqueous solution at 37°C with the background of 0.15 M NaCl. Found education complex shapes of different composition and sustainability. Defined constants of stability of complexes.

Keywords: *acid-base equilibrium state, equilibrium constant, anaprilin.*

Об авторах:

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: m000371@tversu.ru

НОВИКОВА Виктория Владимировна – студентка 1 курса магистратуры химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: novikovaviktori@yandex.ru

ЦВЕТКОВА Илона Сергеевна – студентка 1 курса магистратуры химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: ilonochkac@yandex.ru

БАРАНОВА Надежда Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: nbaranova78@mail.ru

БАРИНОВА Мария Николаевна – аспирант кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: d002120@tversu.ru

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ-N-ФЕНИЛГЛИЦИНА

С. С. Рясенский, В.М. Никольский, Г.И. Мантров

Тверской государственной университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

Изучены особенности термодеструкции полифенилглицина в среде аргона и воздуха.

Ключевые слова: полифенилглицин, термодеструкция, циклическая вольтамперметрия.

Поли-N-фенилглицин (ПФГ) – электропроводный полимер, аналог полианилина, имеющий дополнительную функциональную карбоксильную группу. Как и полианилин, ПФГ может использоваться для создания химических сенсоров [1–6]. Однако термическая устойчивость этого полимера изучена недостаточно, поэтому цель настоящей работы заключалась в исследовании термодеструкции ПФГ в широком температурном диапазоне.

Исследования проводились с использованием ПФГ, синтезированным методом циклической вольтамперметрии (ЦВА) в соответствии с рекомендациями [7]. Реализация метода ЦВА осуществлялась на потенциостате Р-8 с компьютерным управлением. В качестве рабочего электрода использовалась платиновая пластинка площадью 2 см². В процессе синтеза на кривых ЦВА наблюдался рост катодных и анодных пиков от цикла к циклу, что свидетельствовало об увеличении толщины пленки ПФГ (рис. 1).

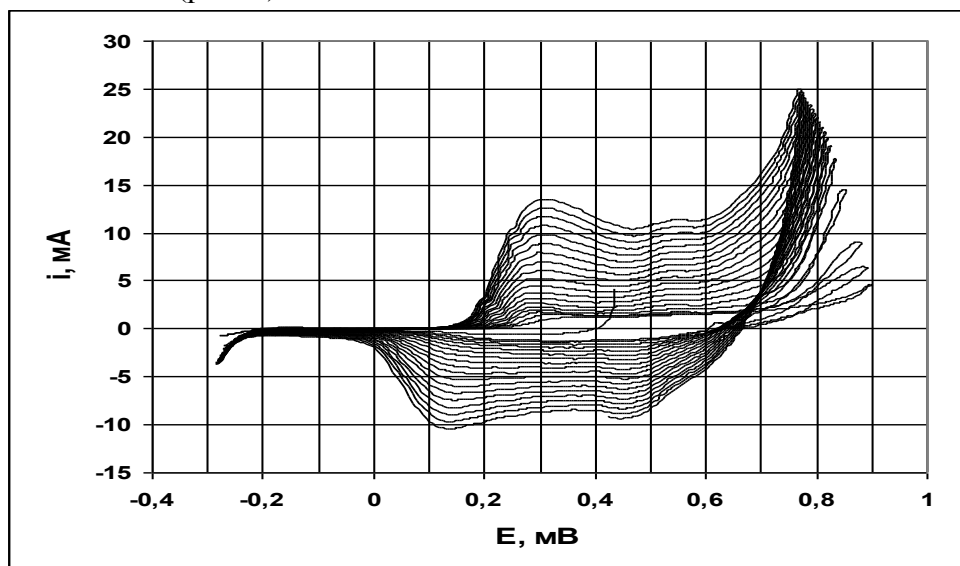


Рис. 1. Синтез полифенилглицина методом циклической вольтамперметрии

При этом визуально наблюдалось увеличение количества ПФГ на рабочем электроде. Процесс циклирования потенциала прекращали, когда количество электричества, соответствующее анодному пику, достигало ~ 12 Кл. После этого ПФГ счищался с рабочего электрода, многократно промывался H_2O и высушивался на воздухе.

Термический анализ проводили на приборе для синхронного термического анализа STA 449-F3 (производитель – фирма «Netzsch») в интервале температур $30-550^{\circ}C$ в среде воздуха и аргона. Типичная термограмма изображена на рис. 2.

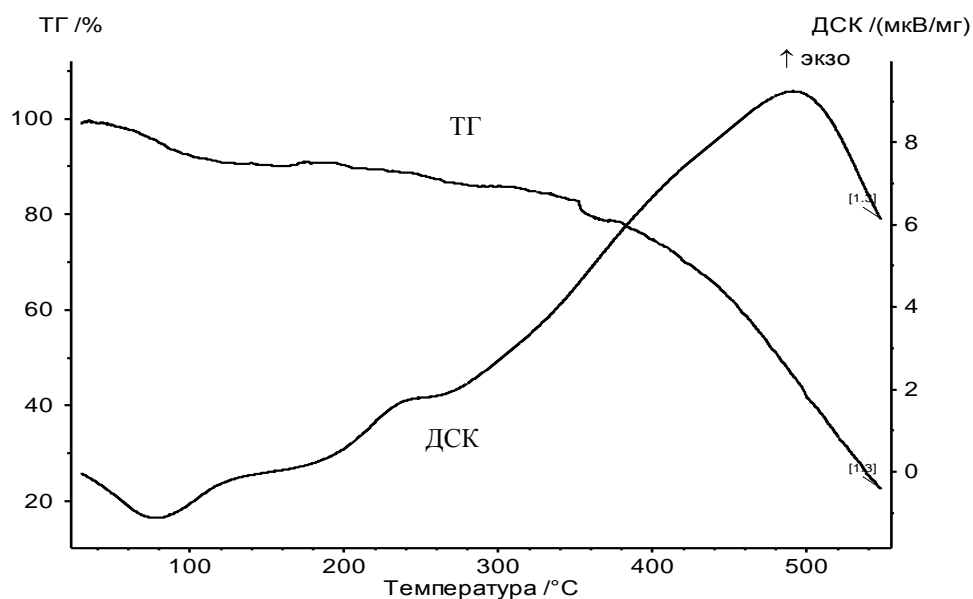
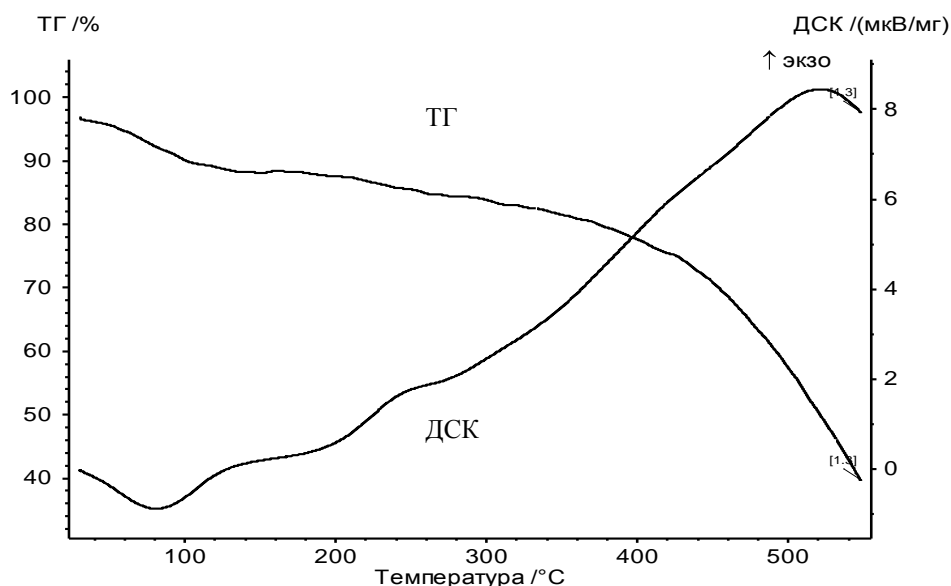


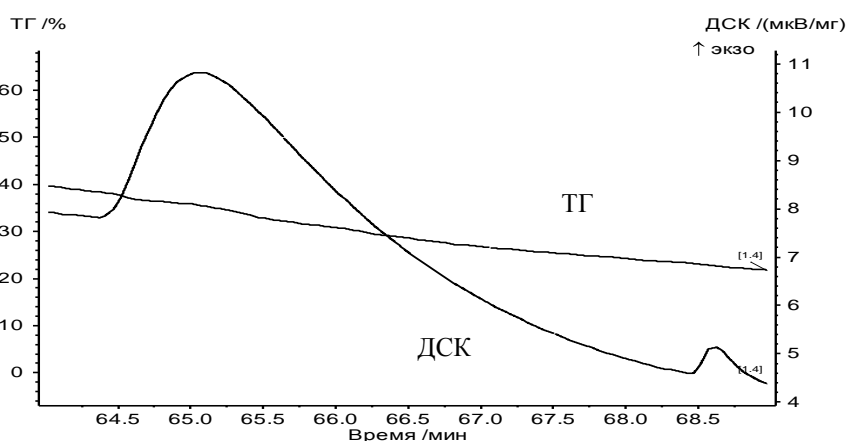
Рис. 2. Термограмма ПФГ в атмосфере воздуха

На рис. 2 видно, что в области $100^{\circ}C$ наблюдается ступенчатое изменение массы образца, которому соответствует эндотермический пик на кривой ДСК. Вероятно, это связано с испарением адсорбированной воды. Расчет показал, что количество адсорбированной воды составляет порядка 8 % от массы ПФГ. Столь высокое содержание адсорбированной воды, вероятно, можно объяснить большим количеством полярных групп, включая и карбоксильную, в структуре ПФГ. Далее вплоть до температуры $210^{\circ}C$ практически не происходит никаких изменений массы, но при $t = 210^{\circ}-250^{\circ}C$ на кривой ДСК заметна ступенька, соответствующая экзотермическому процессу, а на ТГ фиксируется уменьшение массы на 2 %. По-видимому, это можно связать либо с началом окисления ПФГ в атмосфере воздуха, либо с изменением химической структуры полимера. И наконец, при температуре более $310^{\circ}C$ происходит существенное уменьшение массы образца, сопровождаю-

щееся значительным экзотермическим пиком. Очевидно, что это связано с термическим разрушением полимера. Потеря массы ПФГ на 5 % наблюдалась при 310⁰С, это свидетельствует о значительной термоустойчивости ПФГ. Чтобы оценить, обусловлена потеря массы при 210⁰–250⁰С процессами окисления кислородом воздуха или нет, аналогичные измерения были проведены в атмосфере аргона (рис. 3).



Р и с .3. Термограмма ПФГ в атмосфере аргона



Р и с . 4. Термограмма образца ПФГ при замене атмосферы аргона воздухом. Изотермический режим 500⁰ С

Сопоставление данных рис. 2 и 3 говорит о том, что в интервале температур 30–310⁰С различий в термических свойствах не наблюдает-

ся. Это означает, что экзотермический эффект при 210°C - 250°C обусловлен не окислением кислородом воздуха, а иными процессами. Для ответа на вопрос о превращениях в структуре ПФГ при этой температуре требуются дополнительные исследования. Как и следовало ожидать, в целом, термическая устойчивость ПФГ в атмосфере аргона немного выше, чем в среде воздуха. Потеря массы 5 % наблюдается лишь при 330°C . Полной потери массы образца в атмосфере как воздуха, так и аргона не наблюдается даже при 550°C . Если в изотермическом режиме при 500°C заменить атмосферу аргона на воздух, то фиксируется большой экзотермический пик (рис. 4), связанный с окислительной термодеструкцией ПФГ.

Список литературы

1. Горелов И.П., Рясенский С.С., Картамышев С.В., Федорова М.В. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 1. С. 74–78.
2. Zhe Jin, Yongxuan Su, Yixiang Duan // Sensors and Actuators B. 2000. V. 71. P. 118–122.
3. Картамышев С.В., Кузнецова М.В., Рясенский С.С., Горелов И.П. // Хим.-фарм. журн. 2005. Т. 39, № 1. С. 42–44.
4. Кузнецова М.В., Картамышев С.В., Рясенский С.С., Горелов И.П. // Хим.-фарм. журн.. 2005. Т. 39, № 2. С. 42–44.
5. Холошенко Н.М., Рясенский С.С., Горелов И.П. // Хим.-фарм. журн. 2006. Т. 40, № 5. С. 54–56.
6. Холошенко Н.М., Рясенский С.С., Горелов И.П. // Хим.-фарм. журн. 2006. Т. 40, № 6. С. 44–46.
7. Горелов И.П., Холошенко Н.М., Рясенский С.С. // Хим. физика. 2007. Т. 26, № 4. С. 105 – 108.

TERMAL DECOMPOSITION POLYPHENYLGLYCINE

S.S. Ryasenskii, V.M. Nikoliskiy, G.I. Mantrov

Tver state University
Department of inorganic and analytical chemistry

Studied particularities thermo decompositions polyphenylglycineaniline in ambience of the argon and air.

Keywords polyphenyl glycine, thermal degradation cyclic voltammetry.

Об авторах:

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: p000199@tversu.ru.

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: p000797@tversu.ru

МАНТРОВ Геннадий Иванович – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: geman28@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ СОТАЛОЛА

**М.А. Феофанова, В.В. Новикова,
И.С. Цветкова, Н.В. Баранова, Г.И. Андреева**

Тверской государственный университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

Методами рН-метрии и математического моделирования исследованы кислотно-основные и комплексообразующие свойства соталола (Sot) в водном растворе при температуре 37°C, на фоне 0.15 М NaCl. Установлены константы диссоциации, обнаружено образование комплексных форм различного состава и устойчивости.

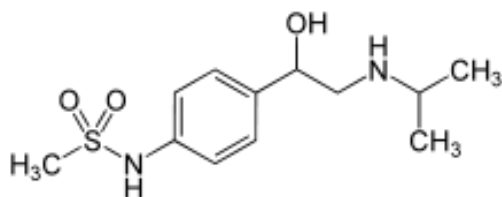
Ключевые слова: *кислотно-основные свойства, соталол (Sot), константы равновесий.*

Сердечно-сосудистые заболевания справедливо называют эпидемией XX века. В течение многих лет они являются ведущей причиной смертности населения во многих экономически развитых странах, в том числе и в России, составляя 55 % от общей смертности. Согласно статистике последних лет смертность от нарушения ритма сердца (аритмия) составляют около 10–15 % от всех смертельных исходов, причинами которых являлись болезни сердца [1].

В данной статье исследуется комплексообразование антиаритмического препарата соталола с катионами магния и кальция. Большинство антиаритмических препаратов нацелены на лечение аритмии вместе с применением магния. Магний обладает множеством клинических эффектов, позволяющих использовать его в качестве лекарственного средства при сердечно-сосудистых заболеваниях. Но наиболее часто дефицит магния из-за образования невсасываемых комплексов магния происходит при одновременном применении с антиаритмическими препаратами [2].

Антиаритмические препараты отличаются друг от друга по своей структуре, но обладают одинаковым свойством значительно удлинять потенциал действия и рефрактерность волокон Пуркинье и мышечных волокон желудочков сердца. Среди множества антиаритмических препаратов наибольшее применение находит соталол.

Соталол – лекарственное средство, обладающее антиангинальным, антиаритмическим, гипотензивным действием. Он оказывает двойное действие – как неселективный β -адреноблокатор и как ингибитор кальциевых каналов.



Р и с . 1 . Молекулярная формула соталола

С химической точки зрения соталол - гетерофункциональное соединение, содержащее бензольное кольцо с двумя заместителями в пара положении, замещенной аминогруппой и углеводородным радикалом, содержащий гидроксогруппу в протонированной форме.

Применение антиаритмического препарата в клинических целях в определенных дозах приводит не только к положительному эффекту, но и к негативному. Поэтому изучение комплексообразования соталола с катионами магния и кальция имеет практическое значение [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного активного вещества использовали очищенную лекарственную форму соталола.

Растворы хлоридов магния и кальция готовили растворением навесок соли в бидистилляте с последующей стандартизацией при помощи комплексометрического титрования. Квалификация солей – «ч.д.а.».

Раствор фонового электролита – хлорида натрия («ч.д.а.») готовили раствором навески соли в бидистилляте. Титрантом служил бескарбонатный раствор гидроксида натрия.

Измерения pH проводили при потенциометрическом титровании с помощью цифрового иономера И-135 с точностью измерения величин pH до 0.01. Калибровку иономера в режиме измерения pH проводили по стандартным буферным растворам со значениями pH, равными 1.65 и 9.18.

В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод ЭСЛ-63-07. Электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод ЭВЛ – 1МЗ. Перед титрованием каждой новой серии растворов проводили калибровку стеклянного электрода титрованием раствора HCl с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М по компьютерному алгоритму калибровки стеклянного электрода в концентрированной шкале. Содержимое колбы переносили в термостатированную ячейку и титровали из микробюретки стандартным раствором гидроксида натрия.

Заданную температуру с точностью до 0.1 °С поддерживали с помощью термостата UTU-2/77 [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе была проверена чистота активного вещества с помощью физико-химических методов: элементного анализа (табл. 1), дериватографии (рис. 2), ИК-спектроскопии (рис. 3).

Для подтверждения предполагаемого количественного состава выделенных соединений был проведен элементный анализ. Результаты приведены в табл. 1.

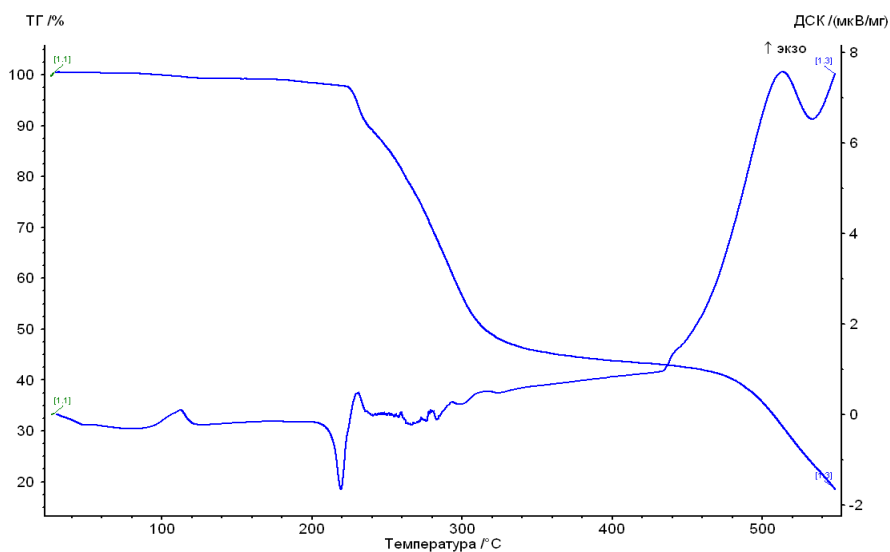
Таблица 1

Результаты элементного анализа

Активное вещество	С		Н		N		S	
	$\omega_{\text{практ.}}$ %	$\omega_{\text{теор.}}$ %	$\omega_{\text{практ.}}$ %	$\omega_{\text{теор.}}$ %	$\omega_{\text{практ.}}$ %	$\omega_{\text{теор.}}$ %	$\omega_{\text{практ.}}$ %	$\omega_{\text{теор.}}$ %
Соталол	6,74	6,62	6,97	6,79	8,07	8,18	9,09	9,11

Как видно из данных табл. 1, ожидаемые и найденные количества углерода, водорода, азота и серы находятся в хорошем соответствии между собой.

На рис. 2 приведены результаты исследования выделенного соталола.



Р и с . 2. Дериватограмма соталола

Из кривой потери массы видно, что вещество не содержит воды, т. к. нет потери массы до 100°C и нет эндотермической реакции.

Далее для подтверждения чистоты полученного соталола, использовали ИК-спектроскопический метод анализа.

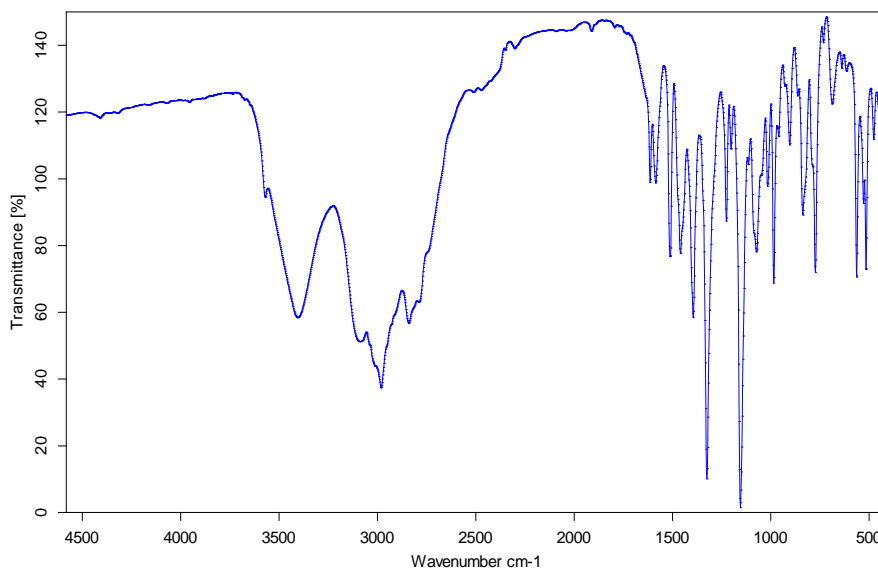


Рис. 3. ИК-спектр соталола

ИК-спектр соталола представлен на рис. 3. В спектре соталола полоса поглощения в области 3405 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи O-H. Поглощение в области 1325 см^{-1} , вероятно, следует приписать асимметричным колебаниям связей O=S=O внутри сульфатной группировки, а полоса 1155 см^{-1} отвечает симметричным колебаниям связей O=S=O. Полоса в области 3570 см^{-1} отвечает валентным колебаниям связи N-H в монозамещенной сульфамидной группе и перекрывается с валентными колебаниями O-H. Валентные колебания связи C-H в области $3000 - 2800\text{ см}^{-1}$. Таким образом, исходя из результатов ИК-спектроскопического исследования, можно полагать, что соталол сохранил свою структурную целостность [5].

На втором этапе были исследованы химические равновесия в составляющей подсистеме $\text{Sot} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. На рис. 4 представлена кривая рН-метрического титрования водного раствора соталола.

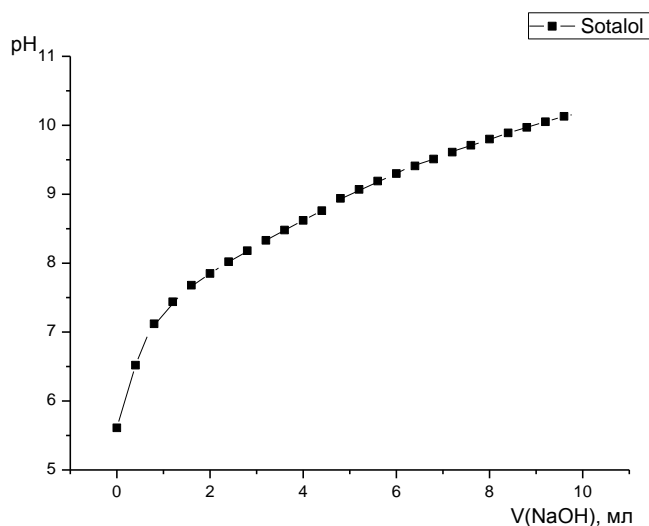


Рис. 4. Кривые pH-метрического титрования водного раствора соталола, NaOH 0.05 M, на фоне 0.15 M NaCl при температуре 37°C

В результате моделирования химических равновесий с помощью программы DALSFЕК были идентифицированы две формы, отвечающие протонированию сульфогруппы и аминогруппы (рис. 5). Рассчитанное нами значение величины десятичного логарифма константы протонирования было сопоставлено с аналогичными значениями, приведенными в литературе (табл. 2).

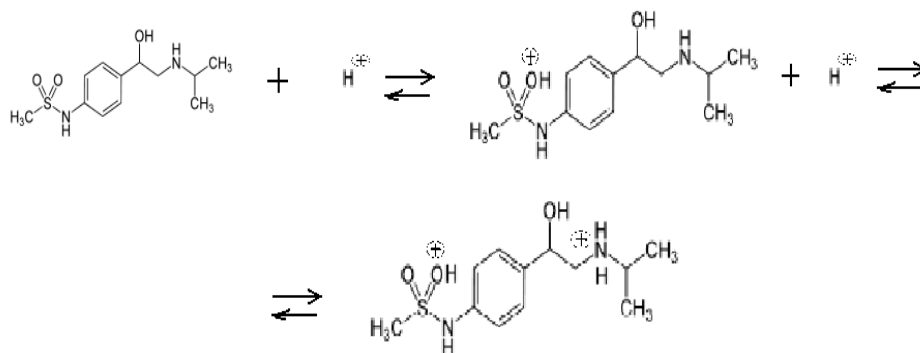


Рис. 5. Реакция протонирования соталола

Результат, полученный при исследовании этой подсистемы, мы использовали в дальнейшем и фиксировали в компонентных матрицах.

Таблица 2

Величина десятичных логарифмов констант протонирования содалола

Кд	Практические значения	Литературные данные [6]
Sot (sulfonamide)	8,29	8,3
Sot (amine)	10,1	9,8

Для исследования комплексообразования в системах Sot – M^{2+} ($M^{2+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}$) титровали водные растворы, содержащие компоненты в следующих мольных отношениях M:L: 1:1, 1:2, 1:3. Измерения велись при постоянной температуре, равной 37°C, и на фоне 0.15M хлорида натрия.

На рис. 6 представлены кривые рН-метрического титрования системы Ca^{2+} – Sot с мольным соотношением компонентов 1:1, 1:2, 1:3.

Расчет показал, что в исследуемой системе при соотношениях между металлом и лигандом 1:1, 1:2 и 1:3 возможно образование следующих комплексных форм: $lg\beta_{CaSot} = 3.15 \pm 0.006$, $lg\beta_{CaOHSot} = 5.9 \pm 0.029$

Концентрационная диаграмма распределения форм в системе Ca^{2+} – Sot при температуре 37°C в фоне 0.15M хлорида натрия представлена на рис. 7.

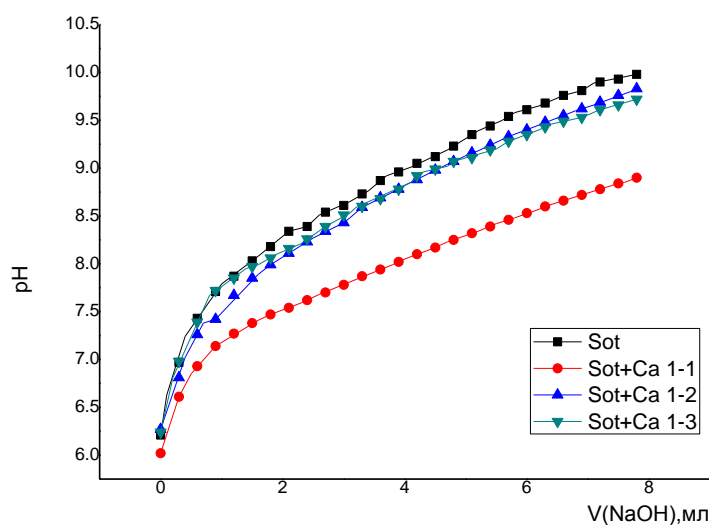


Рис. 6. Кривые рН-метрического титрования системы Ca^{2+} – Sot с мольным соотношением компонентов 1:1, 1:2, 1:3. NaOH 0.05 M, на фоне 0.15 M NaCl при температуре 37°C

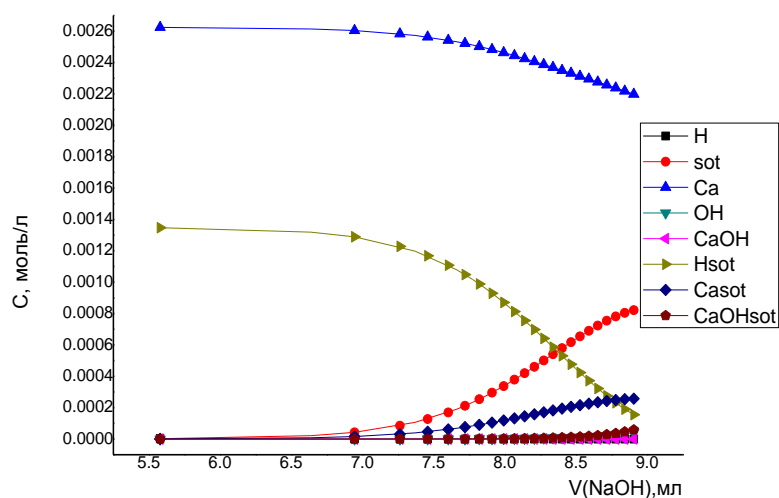


Рис. 7. Концентрационная диаграмма распределения форм в системе Ca^{2+} – Sot при температуре 37°C и фоновом электролите 0.15M NaCl

Как видно из данных диаграмм распределения, в физиологически значимом интервале pH доминируют либо средние, либо гидроксокомплексы, причем эти комплексные формы малоустойчивы.

Комплексообразование ионов магния с соталолом исследовалось в аналогичных условиях. Кривые титрования исследуемой системы приведены на рис. 8. Внешний вид представленных кривых аналогичен кривым титрования системы Ca^{2+} – Sot.

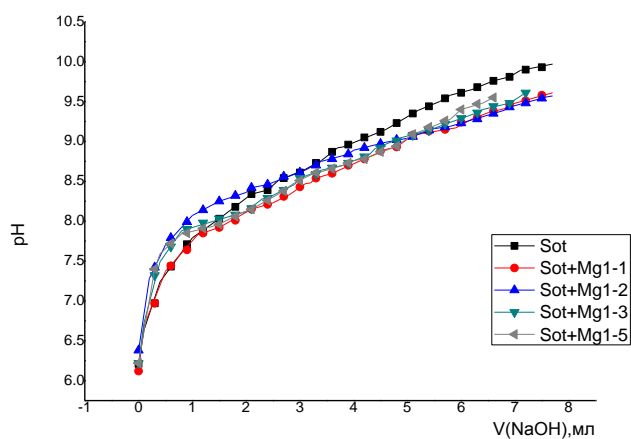
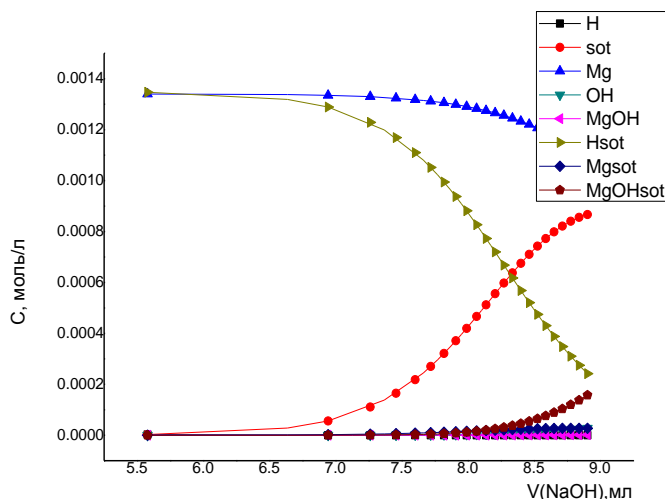


Рис. 8. Кривые pH-метрического титрования системы Mg^{2+} – Sot с мольным соотношением компонентов 1:1, 1:2, 1:3 и 1:5 NaOH 0.05M , на фоне 0.15M NaCl при температуре 37°C



Р и с . 9 . Концентрационная диаграмма распределения форм в системе $Mg^{2+} - Sot$ при температуре $37^{\circ}C$ и в фоновом электролите $0.15M NaCl$

Показано, что для исследованной системы характерно образование всего лишь двух комплексных форм, состава: $lg\beta_{MgSot} = 1.45 \pm 0.006$, $lg\beta_{MgOHSot} = 5.9 \pm 0.006$. В физиологически значимом интервале pH доминируют либо средние, либо гидросокомплексы, причем эти комплексные формы малоустойчивы.

Если сравнивать комплексообразующие свойства соталола с ионами магния и кальция, то устойчивость комплекса соталола с ионами магния ниже, чем устойчивость аналогичных кальцийсодержащих форм.

Список литературы

1. Ланг Г.Ф. Болезни системы кровообращения Рук-во по внутренним болезням. Изд 2. Под ред А.Л. Мясникова. М.: Медицина. 1958. 496 с.
2. Mark N. Gomez. Anesthesiology V. 89. № 1.July 2008. URL: <http://www.critical.ru/actual/IT/magni.htm>.
3. Романенко В.В., Романенко З.В. // Медицинские новости. 2009. № 11. С. 11–18.
4. Сусленикова В. М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1973. 144 с.
5. Heel RC., Avery GS. Drug Treatment. Sidney: ADIS, Ed., 1980. P. 1212–1222.
6. Арзамасцев А.П., Титова А.В. // Хим.-фарм. журнал 2008. Т. 42, № 8. С. 47–51.

TUDY OF ACID-BASE AND COMPLEXING PROPERTIES OF SOTALOL

**M.A. Feofanova, V.V. Novikova, I.S. Tsvetkova, N.V. Baranova,
G.I. Andreeva**

Tver state University
Department of inorganic and analytical chemistry

Methods pH-metry and mathematical simulation of investigated acid-base and complexing properties sotalol(Sot) in aqueous solution at 37°C., on the background of 0.15 M NaCl. Installed dissociation constants, determined the formation of complex shapes of different composition and sustainability.

Keywords: *acid-baseproperties, sotalol(Sot), equilibriumconstant.*

Об авторах:

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна, доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: m000371@tversu.ru

НОВИКОВА Виктория Владимировна, студентка 1 курса магистратуры химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: novikovaviktori@yandex.ru.

ЦВЕТКОВА Илона Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: ilonochkac@yandex.ru.

БАРАНОВА Надежда Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: nbaranova78@mail.ru.

АНДРЕЕВА Галина Иосифовна, кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: d002120@tversu.ru.

УДК 675.6

О МЕХАНИЗМАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ – КОФАКТОРОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ И ПО- ЛИПЕПТИДНЫМИ ВОЛОКНАМИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПРО- ДУБЛЕННОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Е.М. Гюльханданьян¹, В.М.Никольский², В.П.Панов³

¹ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет технологий и
управления им.К.Г. Разумовского» филиал в г. Твери

²ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет»

³ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет техноло-
гии и дизайна»

1.

В отработанных дубильных растворах с помощью рентгенофлуоресцентно-го анализа обнаружены ионы металлов, которые являются кофакторами природных катализаторов – ферментов. Исследован механизм взаимодействия растворов сульфатов хрома (III), железа (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II) с аминокислотами и природным биополимером – желатином.

Ключевые слова: металлы – кофакторы ферментов, аминокислоты, желатин

Многие процессы в живых организмах протекают с участием ферментов (природных катализаторов). В состав ферментов входит белковая часть молекулы и активный центр, без которого ферменты не функционируют. К активным центрам относятся либо коферменты органической природы, либо кофакторы (простетическая группа) – ионы металлов. Более 25% всех ферментов для проявления полной каталитической активности нуждается в ионах металлов. Ионы металлов являются стабилизаторами субстрата и принимают участие в формировании третичной и четвертичной структур белка. Кофакторами являются ионы таких металлов, как железо, цинк, медь, марганец, молибден, кобальт, ванадий, хром, никель и др. «Металлы жизни», как их часто называют. Ванадий участвует в фиксации азота, хром является кофактором инсулина, никель стабилизирует структуры ДНК и РНК, железо входит в состав гемоглобина, цинк преобразует углекислый газ в угольную кислоту и т. д. Все перечисленные элементы входят в состав ферментов и других биологически активных веществ в виде комплексных соединений. Лигандами в этих комплексах являются сложные органические молекулы [1].

Можно предположить, что ионы этих металлов, как составляющие части природных биокатализаторов, входят в состав отработанных дубильных растворов.

С этой целью проведён подробный элементный анализ растворов хромового дубления на рентгено-флуоресцентном спектрометре SPECTRO XENOS в Германии (Высшая техническая школа, г. Крефельд), а также «Спектроскан МАКС-GV». Результаты приведены в таблице.

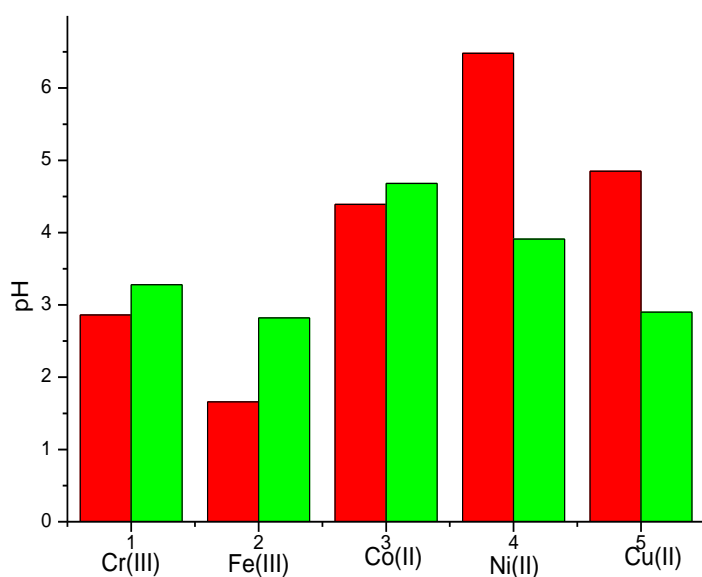
Элементный состав отработанных растворов хромового дубления

Элемент	Жидкая фаза, г/дм ³	Твердая фаза, г/дм ³
V	<0,002	<0,002
Mn	0,001	0,010
Fe	0,044	0,010
Co	<0,002	<0,002
Ni	<0,001	<0,001
Cu	<0,075	<0,075
Zn	0,071	0,010

Соли металлов 3d - элементов могут быть полезными при дублении голя и получении продубленного полуфабриката. В этой связи для исследования выбраны растворы сульфатов железа (III), хрома (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II). Все перечисленные элементы являются хорошими комплексообразователями и могут принимать участие в получении продубленного полуфабриката.

Концентрация соли в дубильной ванне составляет около 0,16 моль/л, а в отработанной жидкости – примерно 0,04 моль/л.

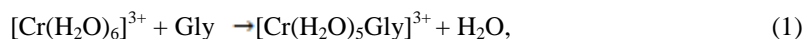
Для исследования механизма взаимодействия аминокислот с дубителем приготовлены 0,5% растворы глицина в растворах сульфатов хрома (III), железа (III), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с концентрацией 0,16 моль/л и 0,5% растворы β-аланина в растворах тех же солей с концентрацией 0,04 моль/л.

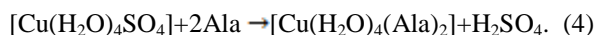
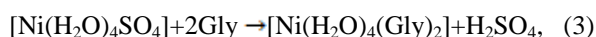
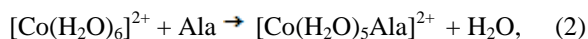


Изменение pH растворов при добавлении глицина

На рисунке показано, что реакция среды становится более нейтральной при добавлении аминокислот в растворы сульфатов хрома (III), железа (III) и кобальта (II). Более кислой становится среда с внесением аминокислот в растворы таких солей, как сульфат никеля (II) и меди (II). Глицин вызывает более сильное изменение pH в растворах никеля и меди, чем присутствие β-аланина. В растворах кобальта наблюдается обратная зависимость. Одинаково изменяется pH растворов хрома (III), а в растворе железа (III) более заметное воздействие на реакцию среды оказывает глицин.

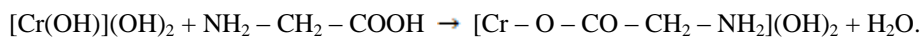
Анализируя экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что аминокислоты образуют новые комплексные соединения с сульфатами 3d-элементов и в зависимости от строения аминокислоты изменяется состав комплексных ионов. При взаимодействии глицина и β-аланина с солями хрома (III), железа (III), кобальта (II) из внутренней сферы комплексного иона вытесняется H₂O, а из комплексных ионов никеля (II) и меди (II) при внесении тех же аминокислот из внутренней сферы вытесняется анион SO₄²⁻ (рисунок). Иными словами, взаимодействие аминокислот с солями металлов протекает по различным механизмам, с выделением воды (уравнения 1 и 2) и с образованием серной кислоты (уравнения 3 и 4):



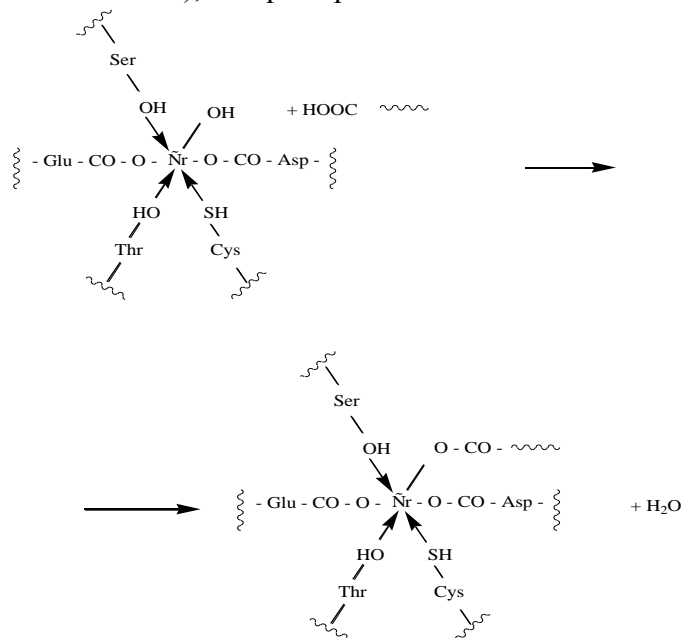


Остаётся открытым вопрос о роли группы –ОН в основных солях хрома (III) и железа (III), а также растворах 3d- металлов: никеля, кобальта, меди и цинка. Для чистоты эксперимента из растворов сульфатов металлов при воздействии NaOH получены гидроксиды хрома (III), железа (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка (II). К полученным осадкам добавлен 3м раствор глицина.

Частичное растворение гидроксида хрома(III) происходит только через сутки. При этом наблюдается гипсохромное смещение оптической плотности раствора хрома (III) в коротковолновую область. Энергия расщепления кристаллическим полем лигандов возрастает при растворении в глицине почти на 40кДж·моль⁻¹ и составляет 238 кДж·моль⁻¹. Раствор над осадком окрашивается в красно-малиновый цвет. Вероятнее всего, с глицином реагируют не все группы –ОН, а только те, которые входят во внутреннюю сферу осадка [Cr(OH)](OH)₂:



По этому механизму, возможно, протекает реакция между группой –ОН, связанной с хромом (III) и карбоксильными группами полипептида во время пролёжки продубленного полуфабриката в течение суток. Данная реакция приводит к упрочнению связей и дополнительному сшиванию волокон из полипептида (обозначение на схеме – ~~~~~), например:



Остальные связи, как нами доказано на основании экспериментальных данных, возникают за счёт вытеснения аниона серной кислоты из внутренней сферы комплексного иона хрома (III) карбоксильными группами полипептидных цепей, а также связей, возникающих по донорно-акцепторному механизму между ионами дубителя и активными группами коллагена, например, –ОН и –SH группами серина и цистеина.

Таким образом группа –ОН основных солей сульфата хрома, во-первых, способствует вхождению карбоксильной группы полипептида во внутреннюю сферу комплексного иона хрома (III) в обмен на группу SO_4^{2-} , в то время как без группы –ОН происходит вытеснение воды из внутренней сферы и образование менее прочных ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму. Во-вторых, группа –ОН сама принимает участие в образовании прочной ковалентной связи во время пролёжки продубленного полуфабриката.

Растворение гидроксида железа (III) в растворе глицина не происходит. Следовательно, появление –ОН группы во внутренней сфере иона железа (III) не вызывает упрочнение связей между железом (III) и волокнами коллагена.

Растворение осадков $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ вызвано образованием растворимых внутрикомплексных соединений в растворе глицина. Во всех случаях образование внутрикомплексных солей сопровождается увеличением молярного коэффициента погашения ϵ растворов этих солей. Для внутрикомплексной соли меди наблюдается уширение полосы поглощения, а для внутрикомплексной соли никеля с глицином происходит раздвоение полосы поглощения.

Это связано с изменением геометрии комплексного иона, с искажением октаэдра и даже переходом его в плоский квадрат, так как растворение гидроксидов протекает по реакции, например, для меди [2]:



Растворение гидроксида кобальта протекает только с увеличением молярного коэффициента погашения без искажения геометрии комплексного иона. Вероятно, в состав комплексного иона кроме молекул глицина входят и группы –ОН.

Внесение сухого желатина в растворы сульфатов перечисленных металлов вызывает частичное набухание природного биополимера и приводит к потере растворимости полипептида. При длительном хранении в течение месяца наблюдается обширное появление плесени в растворах железа (III) и кобальта (II) с желатином, в то время как в растворах никеля (II) и меди (II) появление и разрастание гнилостных образований на желатине не происходит.

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что ионы металлов – кофакторы являются активными участниками всех реакций, которые протекают при получении продублированного полуфабриката. Механизм взаимодействия с аминокислотами и полипептидом при этом во многом схож с механизмом взаимодействия сульфата хрома и основных солей сульфата хрома (III) с аминокислотами и природным биополимером.

Список литературы

1. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа. 1999. 768 с.
2. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. 6-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2007. 542 с.

ON THE MECHANISMS OF INTERACTION OF METAL IONS WITH AMINO ACIDS & COFACTORS – POLIPEPTIDNYMI FIBERS IN OBTAINING PRODUBLENNOGO SEMI-FINISHED

E. M. Gûl'handan'ân¹, V.M. Nikolsky², V.P. Panov³

¹ RUSSIAN Moscow State University of technology and management.

K.g. Razumovsky branch in Tver

² Tver State University

³ State University of technology and design

Used in tanning solutions using XRF analysis of detected metal ions, which are natural catalysts and enzymes cofactors. The mechanism of interaction of chromium (III) sulphate, iron (III), cobalt (II) and nickel (II) and copper (II) and zinc (II) with amino acids and natural biopolimerom – gelatine.

Keywords: enzyme cofactors, metals-amino acid, gelatin

Об авторах:

ГЮЛЬХАНДАНЬЯН Елена Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры Гуманитарные, экономические и естественно-научные дисциплины, Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского, филиал в г. Твери, e-mail: elena-gyul@yandex.ru

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химия, Тверской государственный университет, e-mail: p000797@tversu.ru

ПАНОВ Виктор Петрович – доктор технических наук, зав. кафедрой Инженерная химия и промышленная экология, Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, e-mail: panov@sutd.ru

БИОХИМИЯ

УДК: (131.44+631.86)470.331

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИЙ СВИНОГО НАВОЗА НА СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ

И.Н. Барановский, М.В. Бабенко

Тверская государственная сельскохозяйственная академия
Кафедра агрохимии, почвоведения и агроэкологии

Приведены результаты исследований по влиянию жидкой и твердой фракций навоза свиней, внесенных в чистом виде и совместно с соломой, на содержание органического вещества и гумусовый режим почвы. Показано, что наибольшее влияние на формирование перегноя в почве оказала твердая фракция навоза.

Ключевые слова: органическое вещество, дерново-подзолистая почва, плодородие, гумусовые соединения, жидкая и твердая фракции.

Общеизвестно, что дерново-подзолистые почвы в соответствии со своим генезисом обладают низким уровнем плодородия. Для них характерно невысокое содержание основного показателя плодородия – гумуса, они имеют кислую реакцию почвенной среды и низкую обеспеченность подвижными формами элементов питания. Это хорошо видно на примере почвенного покрова Тверской области, являющейся самой крупной среди областей Центрального федерального округа. Примерно 90% пахотных угодий представлены дерново-подзолистыми почвами. Согласно данных агрохимической службы области, большая часть из них содержит меньше оптимального количества гумуса, а в пополнении подвижных форм фосфора и калия нуждается соответственно 31 и 82 % почв [1;2].

Причин, приведших к такому состоянию, множество, но одной из главных является резкое снижение вносимых в почву удобрений и средств химической мелиорации. Если в 1980-х гг. в области на 1 га пашни приходилось около 5 т. органических удобрений и 110–120 кг/га д.в. минеральных, то в настоящее время это составляет соответственно примерно 0,6 т/га и 8 кг/га д.в. [3;4].

Проблема предотвращения снижения плодородия почвы остается одной из основных, поскольку от этого зависит продуктивность земель и экономическое благополучие хозяйств. Особое значение для почв Нечерноземной зоны имеют органические удобрения. Они способствуют обогащению почвы органическим веществом, которое является основой плодородия, улучшают физические, агрохимические, водные и биологические свойства [5].

К сожалению, в целом по Нечерноземной зоне накопление основного вида органического удобрений – навоза резко сократилось. В то же время на крупных животноводческих комплексах жидкого органического сырья в виде навоза накапливается свыше 200 тыс. т. в год. Одним из таких предприятий является ЗАО «Заволжское», специализирующееся на производстве свинины.

Начиная с 2008 г. в хозяйстве внедряют голландскую технологию утилизации получаемого со свинарников навоза. Животные содержатся на щелевых полах, а их экскременты в виде жидкого навоза продавливаются через щели в полу и сосредоточиваются в специальных навозонакопителях. Через 14 дней навозные стоки по самотечному коллектору поступают в бетонный резервуар.

В нем они подвергаются гомогенизации и усреднению по концентрации посредством механической мешалки, после чего погружным насосом с измельчающим механизмом подаются в сепаратор. В сепараторе происходит разделение поступающего исходного жидкого навоза на твердую и жидкую фракции.

Твердая фракция представляет собой пористую, рассыпчатую биомассу с низкой адгезией, которая идеально подходит для ее компостирования в чистом виде. Жидкая фракция непосредственно из сепаратора самотеком поступает в приемный резервуар, а оттуда перекачивается в лагуны (навозонакопители). В них происходит ее дегельминтизация путем выдерживания в течение 6 месяцев в весенне-летний период и 8 месяцев в осенне-зимний. Объем каждой лагуны около 30 тыс. м³. На данный момент такая технология переработки жидкого навоза с разделением его на собственно жидкую и твердую фракции считается достаточно прогрессивной в развитых странах. Выход твердой фракции от исходного навоза составляет около 8 %, остальная часть приходится на жидкую фракцию. Твердая фракция ввиду удобства ее использования весьма востребована и быстро реализуется. Возникают затруднения в использовании жидкой фракции, которая накапливается в очень больших объемах в лагунах. Собственных земель в хозяйстве, на которые ее можно вносить, очень мало, а для потенциальных потребителей она не удобна в части транспортировки.

Мы исследовали удобрительное действие исходного навоза, поступающего непосредственно со свинарника, а также твердой и жидкой фракций, получаемых при его сепарировании.

Таблица 1

Химический состав исследуемых фракций свиного навоза,
числитель – % на сухую массу, знаменатель – кг/т физической массы

Фракции навоза	Влажность, %	pH _{сол}	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	C- орган. вещ-ва	Зольность, %
Исходный со свинокомплекса	98,3	8,20	$\frac{3,83}{0,65}$	$\frac{4,04}{0,69}$	$\frac{6,30}{1,07}$	37,10	24,07
Жидкая	98,6	8,07	$\frac{4,42}{0,62}$	$\frac{3,95}{0,55}$	$\frac{9,24}{1,29}$	35,10	29,97
Твердая	57,1	8,10	$\frac{1,54}{6,60}$	$\frac{1,20}{5,14}$	$\frac{0,23}{0,97}$	46,57	6,85

При закладке опыта мы определяли химический состав исходного навоза и полученных при сепарировании его фракций со свинокомплекса ЗАО «Заволжский» (табл. 1). Показатели исходного навоза имели промежуточное значение между жидкой и твердой фракциями. Можно отметить более высокое содержание калия в жидкой фракции, как с учетом процентного количества, так и на единицу физической массы.

Методика исследования. Опыт по сравнительному изучению влияния исходного жидкого навоза и его фракций на плодородие дерново-подзолистой супесчаной почвы был заложен в 2010 г. на опытном поле кафедры агрохимии, почвоведения и агроэкологии Тверской ГСХА.

Схема опыта включала варианты: 1-й контроль; 2-й и 3-й – исходный навоз от свиней, по содержанию азота соответственно N₁₀₀ и N₂₀₀; 4-й и 5-й – твердая фракция по N₁₀₀ и N₂₀₀; 6-й и 7-й – жидкая фракция по N₁₀₀ по N₂₀₀; 8-й и 9-й – исходный навоз N₁₀₀ и N₂₀₀ + солома; 10-й и 11-й – твердая фракция N₁₀₀ и N₂₀₀ + солома; 12-й и 13-й – жидкая фракция N₁₀₀ и N₂₀₀ + солома. Доза соломы составляла 4 т/га. Площадь опытной делянки составляла 4 м², повторность 4-кратная. Смещение делянки по повторениям в шахматном порядке.

Почва имела следующие агрохимические показатели: гумус – 2,20 %; pH_{сол} – 5,9; P₂O₅ – 240-250, K₂O – 96–102 мг/кг почвы, степень насыщенности основаниями – 79%, содержание физической глины 19,2%.

На опыте в первый год возделывали вико-овсяную смесь (сорт вики – Людмила; овеса – Буг), на второй год озимую рожь (сорт Татьяна). Агротехника культур соответствовала общепринятой для Нечерноземной зоны.

Результаты исследований. В табл. 2 представлены данные о влиянии исследуемых удобрений на содержание органического вещества почвы опытного участка. Рассчитана его прибавка в процентах и физической массе, выявлено формирование перегноя от 1 т. физической массы вносимых удобрений.

Таблица 2

Влияние удобрений на содержание органического вещества дерново-подзолистой супесчаной почвы и его формирование от единицы массы удобрений, осень 2012 г.

Варианты опыта		Содержание. %		2012 г. к исходному		Формирование органического вещества от 1 т физической массы удобрений
№ варианта	Физическая масса навоза	2011 г.	2012 г.	%	т/га	
1.	1. Контроль	2,10*	2,10	+0,01	0,27	-
2.	2. Исходный навоз на N ₁₀₀ (153 т/га)	2,21	2,20	+0,11	2,97	19,4
3.	3. Исходный навоз на N ₂₀₀ (306 т/га)	2,28	2,29	+0,20	5,4	17,6
4.	4. Твердая фракция на N ₁₀₀ (15,1 т/га)	2,23	2,24	+0,15	4,05	268,2
5.	5. Твердая фракция на N ₂₀₀ (30,2 т/га)	2,30	2,28	+0,19	5,13	169,9
6.	6. Жидкая фракция на N ₁₀₀ (161 т/га)	2,19	2,17	+0,08	2,16	13,4
7.	7. Жидкая фракция на N ₂₀₀ (322 т/га)	2,26	2,25	+0,16	4,32	13,4
8.	8. Исходный навоз на N ₁₀₀ + солома (153+4 т/га)	2,25	2,23	+0,14	3,78	24,1
9.	9. Исходный навоз на N ₂₀₀ + солома (306+4 т/га)	2,32	2,30	+0,21	5,67	18,3
10.	10. Твердая фракция на N ₁₀₀ + солома (15,1+4 т/га)	2,28	2,26	+0,17	4,59	240,3
11.	11. Твердая фракция на N ₂₀₀ + солома (30,2+4 т/га)	2,34	2,34	+0,25	6,75	197,4
12.	12. Жидкая фракция на N ₁₀₀ + солома (161+4 т/га)	2,23	2,21	+0,12	3,24	19,6
13.	13. Жидкая фракция на N ₂₀₀ + солома (322+4 т/га)	2,29	2,28	+0,19	5,13	15,7

* Исходное содержание органического вещества на опыте участка составляло 2,09%.

В конце первого года их действия в почве всех удобренных вариантов выявлена прибавка органического вещества. Практически одинаковой она оказалась на вариантах с исходным навозом и его жидкой фракцией. На фоне двойных доз навоза (N₂₀₀) прибавка была выше (0,16–0,18%) по сравнению с одинарными дозами (0,09–0,11%), относительно контроля. Заметно большей оказалась прибавка перегноя от твердой фракции навоза (0,13–0,20%). Внесение соломы совместно с исследуемыми фракциями навоза позволило увеличить накопление в почве органического вещества примерно на 0,03–0,05%.

В конце второго года трансформации удобрений в целом отмечено некоторое снижение содержания органического вещества в почве по отношению к первому году, хотя на отдельных вариантах этого не наблюдалось. Мы рассчитали прибавку органического вещества в почве конца 2012 г. по отношению к исходному содержанию. На контроле, ввиду возделывания однолетних культур, его количество осталось практически неизменным (0,01%). Максимальную прибавку обеспечила двойная доза удобрений, составив 0,16–0,20% от использования фракций в чистом виде и 0,19–0,25% при их внесении совместно с соломой.

Заслуживает внимания формирование в почве перегноя от 1 т физической массы исследуемых фракций свиного навоза. Меньше всего его образовалось от жидкой фракции (13,4 кг при внесении в чистом виде и 15,7–19,6 кг совместно с соломой), несколько больше от исходного навоза (17,6–24,1 кг). Однако гораздо выше оказалась окупаемость 1 т физической массы твердой фракции дополнительно сформированным органическим веществом (169,9–240,3 кг). Полученные данные свидетельствуют о том, что для наиболее заметного накопления в дерново-подзолистых почвах органического вещества в них целесообразно вносить твердую фракцию свиного навоза. При необходимости использования жидкой фракции это лучше всего делать совместно с соломой либо с жидкими органическими субстратами, способными достаточно быстро трансформироваться в почве.

Исследуемые фракции свиного навоза заметно улучшают групповой и фракционный состав органического вещества почвы (табл. 3). Исходный состав перегноя почвы опытного участка имел гуматно-фульватный тип, отношение ГК:ФК составляло 0,84. В составе фульвокислот на агрессивную фракцию 1а приходилось 6,2. За 2 года проведения исследований состав органического вещества на контрольных вариантах почти не изменился и сохранил свой исходный тип.

Таблица 3

Влияние удобрений на групповой и фракционный состав углерода органического вещества дерново-подзолистой супесчаной почвы в слое 0–20 см

Вариант	С гк				С фк					Сгк+ Сфк	Сгк/Сфк	С негидр.
	1	2	3	Σ	1а	1	2	3	Σ			
Исходные данные, осень 2010 г.												
	12,8	7,4	11,1	31,3	6,2	11,2	12,7	7,0	37,1	64,4	0,84	31,6
Осень, 2011г.												
1.	12,5	7,2	11,7	31,4	6,3	11,0	12,9	7,1	37,3	68,7	0,84	31,3
2.	13,4	7,9	11,9	33,2	7,4	9,5	12,2	7,7	36,8	70,0	0,90	30,0
3.	14,6	8,9	12,3	35,8	7,7	9,8	13,1	7,4	38,0	73,8	0,94	26,2
4.	15,8	8,9	11,8	36,5	7,3	11,2	13,4	7,8	39,7	76,2	0,92	23,8
5.	16,4	7,9	12,5	36,8	6,6	10,7	13,7	7,3	38,3	75,1	0,96	24,9
6.	13,7	7,0	12,4	33,1	6,1	11,3	13,9	6,7	38,0	71,1	0,87	28,9
7.	14,3	7,2	13,1	34,6	6,0	11,9	13,2	6,9	38,0	72,6	0,91	27,4
8.	14,5	7,0	12,3	33,8	6,6	10,2	12,7	7,2	36,7	70,5	0,92	29,5
9.	16,6	7,4	12,4	36,4	7,1	9,4	14,3	6,3	37,1	73,5	0,98	26,5
10.	16,0	8,7	12,2	36,9	6,4	10,9	12,9	6,7	36,9	73,8	1,00	26,2
11.	16,8	7,1	13,4	37,3	6,3	8,6	13,7	7,2	35,8	73,1	1,04	26,9
12.	13,7	8,1	12,4	34,2	7,2	9,7	12,7	8,0	37,6	71,8	0,91	28,2
13.	15,1	8,8	12,7	36,6	6,4	11,2	13,3	7,6	38,5	75,1	0,95	24,9
Осень, 2012г.												
1.	12,4	8,5	10,6	31,5	6,9	10,4	12,7	7,5	37,5	69,0	0,84	31,0
2.	13,0	9,2	11,2	33,4	7,4	9,9	12,4	7,8	37,5	70,9	0,89	29,1
3.	14,2	8,8	12,0	35,0	7,7	9,3	12,7	7,4	36,8	71,8	0,95	28,2
4.	14,2	9,4	12,6	36,2	6,8	10,8	15,1	7,6	40,3	76,5	0,90	23,5
5.	16,0	9,3	11,7	37,0	7,1	10,9	13,5	7,4	38,9	75,9	0,95	24,1
6.	13,2	6,6	13,2	33,0	5,9	11,8	14,1	6,5	38,3	71,3	0,86	28,7
7.	13,9	8,5	12,6	35,0	6,3	12,1	13,7	6,8	38,9	73,9	0,90	26,1
8.	14,2	5,8	14,0	34,0	6,7	9,5	12,9	7,5	36,6	70,6	0,93	29,4
9.	14,7	5,1	15,8	35,6	6,8	8,9	13,8	6,1	35,6	71,2	1,00	28,8
10.	15,4	8,8	12,0	36,2	5,6	9,2	11,9	6,2	32,9	69,1	1,10	30,9
11.	16,5	6,7	13,8	37,0	6,1	8,8	13,4	6,9	35,2	72,2	1,05	27,8
12.	13,8	8,0	11,8	33,6	7,1	9,5	12,9	7,8	37,3	70,9	0,90	29,1
13.	14,7	8,9	12,5	36,1	6,7	11,1	13,5	7,5	38,8	74,9	0,93	25,1

В первый год трансформации удобрений, на всех вариантах с ними выявлено увеличение содержания гуминовых кислот (ГК) в составе перегноя, составившее 1,7–5,9 %. Более заметным оно оказалось на вариантах с внесением твердой фракции навоза, как в чистом виде, так и совместно с соломой. Минимальное возрастание гуминовых кислот отмечено в почве с жидкой фракцией навоза. Из рассмотрения отдельных фракций гуминовых кислот видно, что увеличение в основном касается 1-й фракции – свободный или слабо связанный с минеральной частью почвы. Внесенные удобрения меньше повлияли на изменение количества фульвокислот (ФК). На ряде вариантов они, как и ГК, несколько возросли, однако их увеличение оказалось незначительным. Что касается динамики отдельных фракций ФК, то она была примерно везде одинаковой. В результате произошедших изменений в содержании гумусовых кислот в почве удобренных вариантов выявлено расширение отношения ГК:ФК с 0,84 на контроле до 1,00–1,04 в почве с твер-

дой фракцией навоза совместно с соломой. На фоне внесенных удобрений органическое вещество почвы приобретает четкую тенденцию своего изменения к фульватно-гуматному типу.

По итогам первого года трансформации фракций свиного навоза в почве как в чистом виде, так и совместно с соломой видно, что улучшение состава органического вещества произошло в основном за счет повышения 1-й фракции ГК. К сожалению, данная фракция не очень прочная, она подвержена процессам минерализации. Поэтому следовало ждать, что в последующий период она будет минерализоваться. Действительно, по результатам второго года трансформации удобрений можно отметить тенденцию в ее снижении по сравнению с первым годом. Это объясняется слабым закреплением данной фракции минеральной частью почвы.

Поскольку процентное количество ФК осталось почти без изменения, то также можно говорить лишь о тенденции в сужении отношения ГК:ФК.

Одним из показателей состава органического вещества почвы является содержание в нем негидролизуемого остатка. В процессе окультуривания почв изменяется как относительное, так и абсолютное содержание негидролизуемого остатка, который является стабильной частью гумуса. Увеличения негидролизуемого остатка в проводимом нами опыте не выявлено. Это возможно связано с тем, что поступающие в почву в составе удобрений микроорганизмы подвергают разложению не только свежесформированные гумусовые соединения (ГК и ФК), но и негидролизуемый остаток. Можно предположить, что сам негидролизуемый остаток в дерново-подзолистых почвах представлен не очень устойчивыми фракциями гуминовых кислот из полугумифицированных веществ, подвергаемых минерализации.

Заключение. Таким образом, получаемые в процессе разделения исходного навоза твердая и жидкая фракции, а также сам исходный навоз существенно отличаются по химическому составу и в меньшей степени по выраженности реакции. Исследуемые фракции навоза обеспечивают накопление в почве органического вещества. Наиболее заметно это происходит при их совместном внесении с соломой. Формирование перегноя в почве от 1 т физической массы твердой фракции навоза в 15–19 раз превышает его образование от жидкой фракции.

Все фракции навоза благоприятно воздействуют на групповой и фракционный состав органического вещества почвы. Они обеспечивают дополнительное образование гуминовых кислот, что приводит к расширению отношения ГК:ФК с 0,81 до 1,04, в результате чего органическое вещество в значительной степени теряет фульватный характер. Однако ввиду повышенной минерализации фракции 1 ГК уже на втором году

трансформации удобрений в почве наблюдается тенденция возвращения состава почвенного перегноя к своему исходному состоянию. В результате подобных изменений, характерных для дерново-подзолистых почв, для поддержания как общего содержания перегноя в почве, так и его состава требуется регулярное внесение органических удобрений. Твердой фракции свиного навоза достаточно 15–30 т/га, при использовании жидкой фракции это должно быть 150–250 т /га.

Список литературы

1. Барановский И.Н., Сутягин В.П. Новые органические удобрения и биологические источники в земледелии Нечерноземья. Тверь: Агросфера, 2002. 146 с.
2. Мерзлая Г.Е. // Использование удобрений и биоресурсов в современном земледелии. Владимир:, 2002. С. 197-198.
3. Доклад о состоянии и использовании земель сельскохозяйственного назначения. / Министерство сельского хозяйства. М.:, 2010. 100 с.
4. Сычев В.Г. Тенденция изменения агрохимических показателей плодородия почв Европейской части России. М.: ЦИНАО, 2000. С. 33-35.
5. Чеботарев Н.Т., Булатова Н.В., Хомченко А.А. // Агротех. вестн. 2008. № 6. С. 34-35.

EFFECT OF FACTIONS PIG MANURE ON THE CONTENT AND COMPOSITION OF ORGANIC MATTER IN THE SOD-PODZOLIC

I.N. Baranovskiy, M.V. Babenko

Tver State Agricultural Academy

Department of Agricultural Chemistry, Soil Science and Agroecology

The results of studies on the effect of liquid and solid fractions of swine manure, made in pure form and in conjunction with straw on the content of organic matter and humus soil conditions. The greatest influence on the formation of humus in the soil has had a solid fraction of manure.

Keywords: *Organic matter, sod-podzolic soil fertility, humic compounds, liquid and solid fractions.*

Сведения об авторах:

БАРАНОВСКИЙ Иван Никитич – доктор с-х. наук, профессор, зав. кафедрой агрохимии, почвоведения и агроэкологии, Тверская ГСХА, e-mail: baranovskiy-i@mail.ru.

БАБЕНКО Михаил Владимирович – аспирант, Тверская ГСХА, e-mail: babenko_87@inbox.ru

УДК 616 – 089.48:541.64

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВЫБОРЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ХИРУРГИЧЕСКОГО ДРЕНАЖА

Г.Е.Бордина¹, Н.П.Лопина¹, Р.Н.Чирков², Артамонов В.В.²

Тверская государственная медицинская академия

¹Кафедра химии

²Кафедра факультетской хирургии с курсом онкологии

Актуальным вопросом современной хирургии является поиск биосовместимых полимерных материалов для дренажей. В ходе анализа технических характеристик используемых мембран мы остановились на мембране, изготовленной из синтетически модифицированной целлюлозы с введением порообразователей.

Ключевые слова: химическая структура, биосовместимость, мембрана, дренаж.

В современных дренажах используют два вида полимерных материалов – целлюлозные и нецеллюлозные (синтетические). Основным источником полимерных материалов, используемых в хирургическом дренаже, является регенерированная целлюлоза, получаемая по медно-аммиачному («Купрофан») и вискозному («Диацелл») методам, и ацетатцеллюлозная мембрана, сформированная путём введения порообразователей («Влацефан»). Диализные мембраны различают по рабочим характеристикам (толщина, прочность при растяжении сухой мембраны и набухшей в воде, клиренсы низкомолекулярных веществ и средних молекул, проницаемость для воды) и степени биосовместимости.

Первые целлюлозные мембраны для дренажа были изготовлены из целлюлозы вискозным методом (рис. 1) [1; 2].

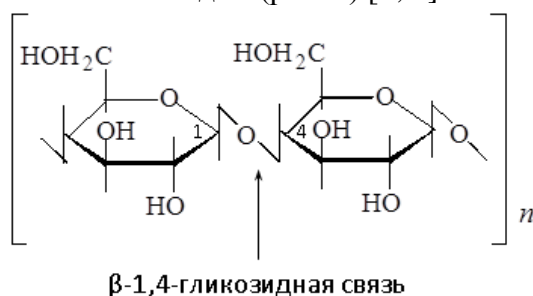


Рис. 1. Структурное звено целлюлозы

Они получили название целлофановых мембран и с 1938 г. до начала семидесятых годов использовались в медицинской практике. Основные недостатки целлофановой мембраны – малая прочность и низкая проницаемость для воды. С 1960 г. началось широкое применение

ние купрофановых мембран. Купрофановые мембраны получают путём регенерации целлюлозы. Они отличаются большой прочностью и сравнительно высоким коэффициентом ультрафильтрации. Однако при контакте крови с купрофановой мембраной отмечаются активация систем свертывания крови и угнетение клеточного иммунитета.

В последние годы из модифицированной целлюлозы синтезированы мембрана «Гемофан» и ацетатцеллюлозные мембраны [3; 4]. «Гемофан», по сравнению с «Купрофаном» – более прочная, высокопроницаемая и более биосовместимая мембрана. При его изготовлении примерно 1% поверхности свободных гидроксильных групп замещены третичными аминогруппами (рис. 2).

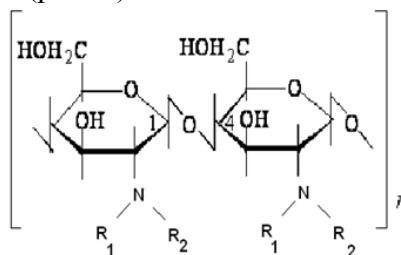


Рис. 2. Структурное звено модифицированной целлюлозы (гемофан)

Нецеллюлозные мембраны изготавливают синтетическим путем. Примером таких мембран служит полиакрилонитриловая мембрана (рис. 3).

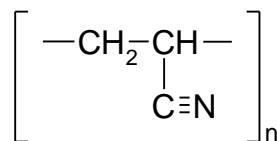


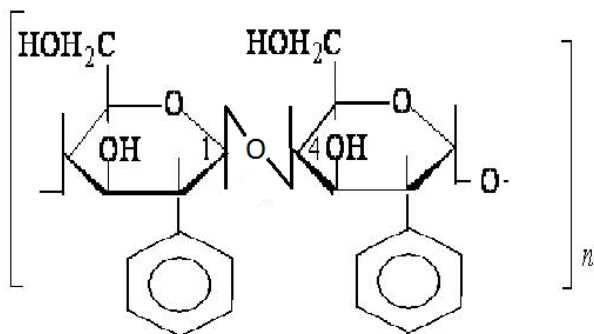
Рис. 3. Структурное звено полиакрилонитриловой мембраны

По характеристикам это прототип купрофановой мембраны. По сравнению с купрофаном полиакрилонитриловые мембраны обладают более высокой проницаемостью для воды, более эффективно выводят средние молекулы, но вызывают гиперкоагуляцию и усиленную секрецию.

Полимерный материал выбирают исходя из клинических особенностей заболеваний. В целях уменьшения побочных эффектов и осложнений, возникающих в процессе дренажа [5; 6], выбирают наиболее биосовместимую мембрану. Биосовместимость – отсутствие патологической реакции при контакте крови с биоматериалами. С целью улучшения биосовместимости мембраны «Купрофан» была разработана целлюлозная мембрана «Гемофан», которая представляет собой модифицированную путем замены некоторых гидроксильных групп в структуре целлюлозы диэтиламиноэтильными радикалами

(ДЭАЭ). Положительно заряженные группы ДЭАЭ повышают градиент концентрации на мембране отрицательно заряженных фосфатов и увеличивают их клиренс. С одной стороны, мембрана «Гемофан» сохраняет хорошие механические свойства, характерные для целлюлозных мембран, а с другой – обеспечивает хорошую биосовместимость при взаимодействии с кровью, уменьшая побочные эффекты.

Биополимер SMC представляет собой синтетически модифицированную целлюлозу, в которой часть гидрофильных гидроксильных групп заменена гидрофобными бензильными (бензил- целлюлоза) (рис. 4).

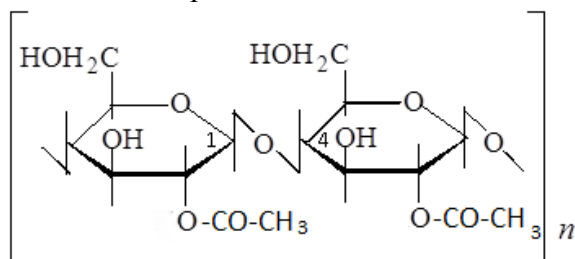


Р и с . 4. Структурное звено синтетически модифицированной целлюлозы (бензил-целлюлоза).

Это позволяет мембранам на основе SMC сочетать высокие очищающие свойства целлюлозных мембран с повышенной биосовместимостью синтетических.

Таким образом, мембраны на основе целлюлозы имеют более высокую очищающую способность (высокий клиренс), в то время как синтетические мембраны имеют более высокую биосовместимость. В связи с этим в настоящее время применяют мембраны из синтетически модифицированной целлюлозы, в которых сочетаются свойства и синтетических, и целлюлозных мембран.

В нашей работе использовалась мембрана, изготовленная из синтетически модифицированной целлюлозы с введением порообразователей («Влацефан»). По химической структуре «Влацефан» представляет биополимер из ацетатцеллюлозного волокна (рис. 5).



Р и с . 5. Структурное звено синтетически модифицированной целлюлозы («Влацефан»)

По физическим свойствам это типичное аморфно-кристаллическое вещество. С помощью электронного микроскопа были выявлены надмолекулярные структуры линейной формы, которые ориентированы определенным образом. В ходе наших исследований мы пришли к выводу о существовании водных естественных пор, проходящих между микрофибриллами. Для сравнения полученных нами данных проведено электронно-микроскопическое изучение и других биополимерных материалов – «Купрофана», «Диацелла», «Целлофана», «Гемофана».

В структуре всех исследуемых материалов обнаружены микропоры, как между фибриллами, так и между кристаллитами, но их число и диаметр меньше, чем у «Влацефана». Мы связываем это с тем, что «Влацефан» содержит в своей структуре порообразователь, который дополнительно «разреживает» расстояние между кристаллитами и фибриллами. Степень гигроскопичности у «Влацефана» меньше, чем у других материалов, но благодаря большому количеству пор «Влацефан» более высокопроницаем, чем «Купрофан» и другие гидратцеллюлозные материалы. Таким образом, химическая структура «Влацефана» способствует хорошему оттоку раневого отделяемого, что подтверждается улучшением состояния хирургических пациентов в послеоперационном периоде.

В настоящее время в целях усиления дренажного эффекта и оказания выраженного лечебного действия мы разрабатываем идею о введении в структуру основного материала дополнительных компонентов. Этими компонентами могут являться углеродные нанотрубки, заполненные антибактериальным, антипротеазными и другими молекулами.

Список литературы

1. Брик М. Т. Энциклопедия мембран: В 2-х т. М.: Изд. дом "Киево-Могилянская академия", 2005. 660 с.
2. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛи принт, 2007. 280 с.
3. Baker R.W. Membrane technology and applications. John Wiley & Sons, 2004.
4. Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications (Eds. Pabby A., Rizvi S., Sastre A.) CRC Press. 2009
5. <http://www.ruhirurg.ru/index.php?o>
6. <http://catiz.tverlib.ru/98922>

**THE PECULIARITIES OF CHEMICAL STRUCTURE
OF POLYMERS IN CHOOSING THE MATERIAL
FOR SURGICAL DRAINAGE.**

G.E. Bordina¹, N.P. Lopina¹, R.N. Chirkov², V.V. Artamonov²

The Tver State Medical Academy

¹ *chair of chemistry*

² *chair faculty surgery with course of Oncology*

The topical issue of modern surgery is the search of biocompatible polymer materials for drainage. During the analysis of the technical specifications used membranes we stopped on the membrane made of synthetically modified cellulose with the introduction of the pore-formers.

Keywords: chemical structure, biocompatibility, the membrane, drain.

Об авторах:

БОРДИНА Галина Евгеньевна –кандидат биологических наук, доцент, Тверская государственная медицинская академия, кафедра химии, e-mail: gbordina@yandex.ru

ЛОПИНА Надежда Петровна, –кандидат химических наук, доцент, Тверская государственная медицинская академия, кафедра химии, e-mail: gbordina@yandex.ru

ЧИРКОВ Роман Николаевич –доктор медицинских наук, профессор, Тверская государственная медицинская академия, кафедра факультетской хирургии с курсом онкологии, e-mail: chirkov-roman@mail.ru

АРТАМОНОВ Виталий Валерьевич– клинический ординатор, Тверская государственная медицинская академия, кафедра факультетской хирургии с курсом онкологии, e-mail: chirkov-roman@mail.ru

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.226:541.18:542.61

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ – ГЕКСАФТОРФОСФАТОВ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ

О.Е. Журавлев¹, Т.А. Морозихина¹, В.М. Никольский²,
Л.И. Ворончихина¹

Тверской государственный университет

¹Кафедра органической химии

²Кафедра неорганической и аналитической химии

Исследована термическая стабильность синтезированных нами ионных жидкостей – гексафторфосфатов N-алкилпиридиния. Для сравнения была исследована термическая стабильность хлоридов N-алкилпиридиния. Сделаны выводы о влиянии структуры катиона на термическую стабильность ионных жидкостей.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли пиридиния, термическая стабильность.

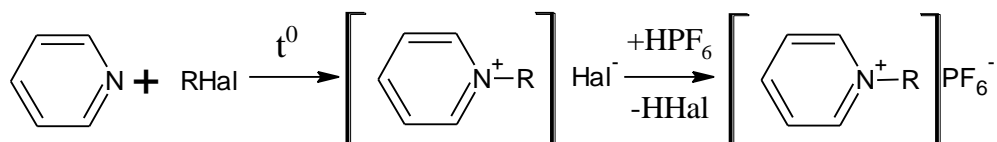
Ионные жидкости (ИЖ) являются уникальными объектами для химических исследований. Обладая рядом полезных для прикладных аспектов свойств: сравнительно высокая электропроводность, низкое давление паров, хорошая растворяющая способность, каталитическая активность, высокая термическая стабильность и др. Ионные жидкости уже сейчас используются в катализе, органическом синтезе, экстракции, электрохимии и других областях [1–10].

Природа катиона и аниона оказывает большое влияние на свойства ИЖ – температуру плавления, вязкость, плотность и др. Стоит отметить, что большая часть публикаций посвящена изучению структуры, физико-химических свойств и применению ионных жидкостей производных 1,3-диалкилимидазолия [11–13]. Работ, посвященных изучению термической стабильности ионных жидкостей – гексафторфосфатов N-алкилпиридиния, нами не обнаружено. В зависимости от природы катиона и аниона ионные жидкости обладают различной термической стабильностью. Разложение ионных жидкостей можно наблюдать как при воздействии на них других веществ, например сильных кислот, так и при действии на них высоких температур. В случае ионных жидкостей с одноименным анионом температура разложения определяется природой органического катиона. Знание термической стабильности ионных жидкостей позволит определить тот температурный интервал, в котором их можно использовать без каких-либо особых мер предосторожности. Ранее нами была исследована термическая стабильность тетрахлорфerra-

тов 1,3-диалкилимидазолия [14] и гексафторфосфатов тетраалкиламмония [15].

В настоящей работе синтезированы ионные жидкости – гексафторфосфаты N-алкилпиридиния и исследована их термическая стабильность.

В качестве исходных соединений для синтеза гексафторфосфатов выступали галогениды N-алкилпиридиния, которые, в свою очередь синтезированы нами по реакции кватернизации пиридина различными алкилгалогенидами. На схеме представлены уравнения реакций получения галогенидов и гексафторфосфатов N-алкилпиридиния.



где, R: CH₃, C₄H₉, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, C₁₆H₃₃, C₆H₅CH₂
 Hal: Cl⁻, Br⁻, I⁻.

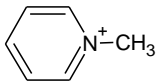
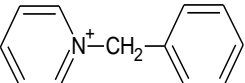
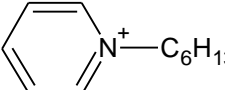
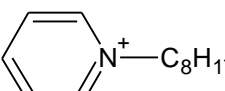
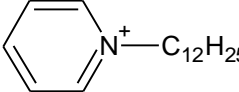
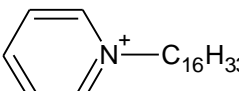
Исходя из данных табл. 1 можно заключить, что полученные гексафторфосфаты N-алкилпиридиния имеют низкие температуры плавления, которые лежат в интервале от 47 до 101°C. Исключением являются гексафторфосфаты N-метилпиридия и N-бензилпиридиния. Это, по-видимому, обусловлено высокой симметрией органического катиона и, как следствие, высокой «ионностью» соединений. Также известно, что увеличение размера катиона с одинаковым зарядом в большинстве случаев приводит к снижению температуры плавления солей. Эту закономерность можно проследить в табл. 1. Гексафторфосфаты с короткими заместителями в катионе обладают более высокими температурами плавления. Таким образом, синтезированные соли можно отнести к классу низкотемпературных ионных жидкостей.

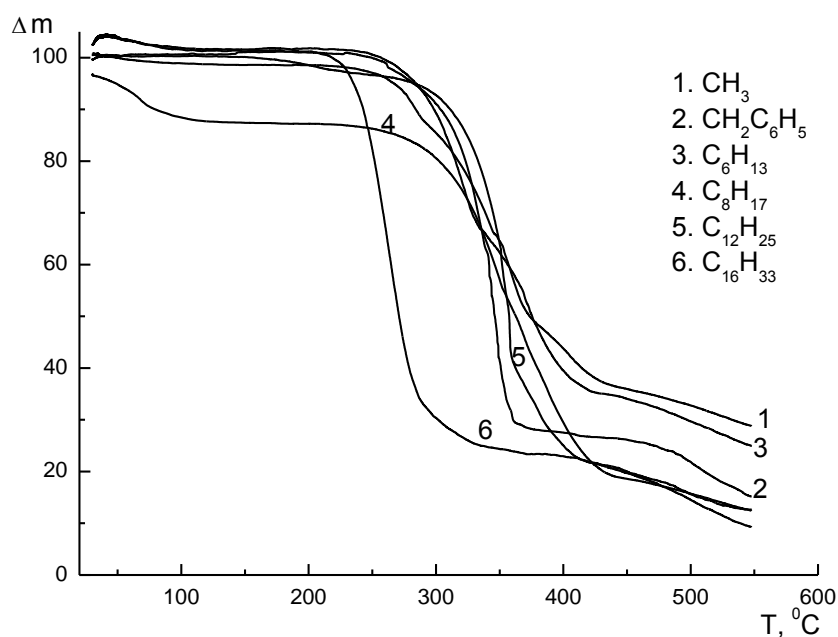
Термическую стабильность гексафторфосфатов и галоидных солей N-алкилпиридиния изучали методом термогравиметрии. Результаты исследования термической стабильности гексафторфосфатов N-алкилпиридиния представлены на рис. 1.

Большинство исследованных гексафторфосфатов устойчивы до 280°C и постепенно разлагаются в интервале 300–550°C. Процесс термического разложения является многостадийным, о чем говорят перегибы на кривых потери массы. Исходя из полученных зависимостей, можно заключить, что наименее стабильным является N-гексадецилпиридиний гексафторфосфат, который устойчив до 220°C. Наиболее термически стабильным является N-додецилпиридиний гексафторфосфат – устойчив до 320°C.

Т а б л и ц а 1

Выход и физико-химические константы гексафторфосфатов
N-алкилпиридиния.

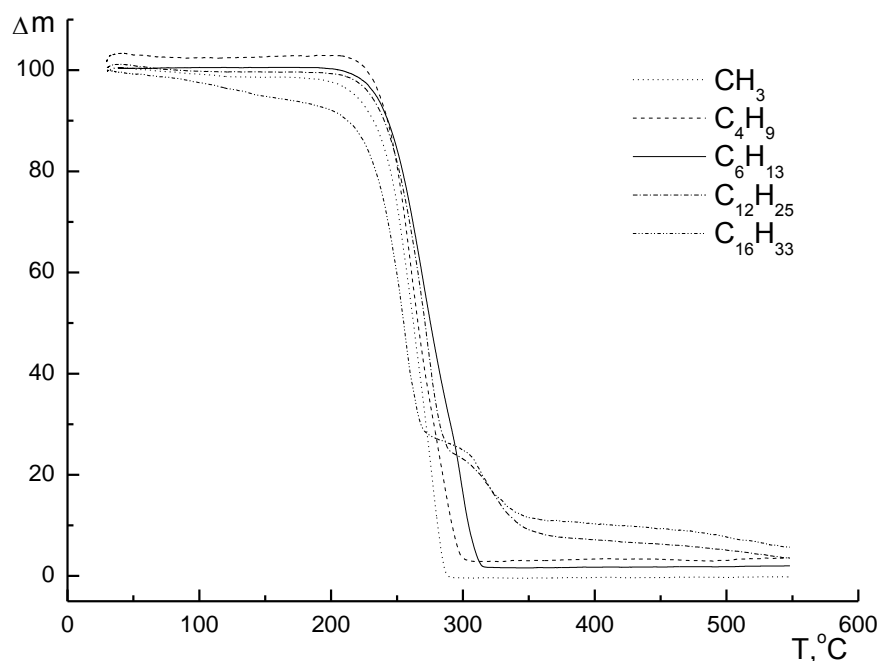
№	$K^+PF_6^-$	M, г/моль	T _{пл} , °C	ИК, см ⁻¹	Внешний вид
1		238,96	196-198	ν_{CHsp^3} 2931 ν_{C-Cap} 1640,1491 ν_{PF_6} 834 ν_{C-Hap} 3095	Кристаллы белого цвета
2		380,96	150-152	ν_{CHsp^3} 2926 ν_{C-Cap} 1635,1491,1457 ν_{PF_6} 848 ν_{C-Hap} 3089	Кристаллы белого цвета
3		302,96	47-49	ν_{CHsp^3} 2966,2931,2867 ν_{C-Cap} 1640,1491,1457 ν_{PF_6} 833 ν_{C-Hap} 3100	Белая аморфная масса
4		336,96	66-68	ν_{CHsp^3} 2927,2852 ν_{C-Cap} 1641,1490,1462 ν_{PF_6} 833 ν_{C-Hap} 3100	Кристаллы белого цвета
5		392,96	99-101	ν_{CHsp^3} 2926,2854 ν_{C-Cap} 1640,1491,1465 ν_{PF_6} 838 ν_{C-Hap} 3098	Кристаллы белого цвета
6		448,96	95-97	ν_{CHsp^3} 2922,2852 ν_{C-Cap} 1645,1492,1465 ν_{PF_6} 834 ν_{C-Hap} 3090	Белая аморфная масса



Р и с . 1. Кривые потери массы гексафторфосфатов N-алкилпиридиния

Для сравнения нами была изучена термическая стабильность исходных галогенидов N-алкилпиридиния (рис. 2). В отличие от гексафторфосфатов галогениды обладают меньшей термической стабильностью и устойчивы до 220°C и быстро разлагаются в интервале $250\text{--}300^\circ\text{C}$.

По-видимому одной из главных причин повышенной термической стабильности исследуемых гексафторфосфатов следует считать сильные кулоновские взаимодействия катиона и аниона по сравнению с взаимодействием галогенид-анионов. Необходимо также отметить, что ионные жидкости это не просто ионная пара, а определенная структура, в которой кроме кулоновских взаимодействий возможно образование и водородных связей с протонированными атомами водорода в положении 2 кольца пиридина. Все это приводит к упрочнению структуры и, как следствие, к увеличению термической стабильности гексафторфосфатов.



Р и с .2. Кривые потери массы гексафторфосфатов N-алкилпиридиния.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на Фурье спектрометре Bruker Equinox 55 в таблетках KBr марки о.с.ч. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе Netzsch STA 449 F3 температурный интервал 25-550⁰С, скорость нагрева 5 град/мин в токе воздуха.

Синтез алкилпиридиний галогенидов

Смесь 0,065 моль свежеперегнанного галоидного алкила и 0,075 моль пиридина нагревали при перемешивании, без растворителя в колбе с обратным холодильником при 120⁰С. В зависимости от структуры кватернизирующего агента продолжительность синтеза составляла от 0,5 до 10 ч. Образующуюся при охлаждении густую (или кристаллическую) массу обрабатывали холодным сухим эфиром до тех пор, пока вещество не закристаллизуется. Кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из ацетона с небольшим количеством спирта и сушили в вакууме. Выход 60 – 82%.

Синтез гексафторфосфатов N-алкилпиридиния

Растворяли 0,05 моль галогенида N-алкилпиридиния в 10 мл воды, к полученному раствору прибавляли по каплям при постоянном перемешивании 0,05 моль 60%-ого водного раствора гексафторофосфорной кислоты (НPF₆). Гексафторфосфат тетрабутиламмония представляет собой белую аморфную массу. Продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из метанола. Сушили в вакууме в течение 24 ч. Выход и физико-химические константы полученных гексафторфосфатов N-алкилпиридиния представлены в табл. 1.

За проведение термического анализа благодарим отделение физико-химического анализа химико-технологического факультета ЦКП ТвГУ.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.» (соглашение №14.В37.21.0653).

Список литературы

1. Oliver-Bourbigou H., Magna L. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. P.419–437.
2. Dupont J., Soares P. // Chem. Rev. 2002. V.102. P.3667–3692.
3. Игнатъев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 36–39.
4. Rogers R., Seddon K. // Science, 2003. V. 302. P. 792.
5. Gordon C. // Appl. Catal. 2001. V. 222. P. 101–107.
6. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E. // Catal. Today. 2002. V. 74. P. 157–189.
7. SUN Xuewen and ZHAO Suoqi // Chinese J. Chem. Eng. 2006. V. 14. P. 289–293.
8. Behzad Rezaei, Shadpour Mallakpour, Mahmood Taki // J. of Power Sources. 2009. V.187. P.605-612.
9. Borgel V., Markevich E., Aurbach D. et.al // J. of Power Sources. 2009. V. 189. P. 331–336.
10. Di Wei, Tin Wing Ng // Electrochemistry Comm. 2009. V. 11. P. 1996–1999.
11. Yong W., Hong Y. // Chem. Engineering J. 2009. V. 147. P. 71–78.
12. Xiaowei Pei a, Ye Hai Yan a, Liangyu Yan et.al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2501–2505.
13. Liang Li, Yu Huang, Guoping Yan et.al. // Materials Letters. 2009. V. 63. P. 8–10.
14. Журавлев О.Е., Веролайн Н.В., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2011. Т. 84, вып. 7. С.1086–1092.
15. Журавлев О.Е., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. Т. 86, № 6. С. 881–887.

**SYNTHESIS AND THEORETICAL STUDY OF IONIC LIQUIDS
WITH TETRABUTYLAMMONIUM CATIONS**

**O.E. Zhuravlev¹, T.A. Morozihina¹, V.M. Nikol'skii²,
L.I. Voronchikhina¹**

Tver state university

¹ *Department of organic chemistry*

² *Department of inorganic and analytical chemistry*

In this paper we study the thermal stability of the ionic liquids - hexafluorophosphates N-alkylpyridinium. For comparison, investigated the thermal stability of N-alkylpyridinium halides. Conclusions were made about the effect of the structure of the cation on the thermal stability of the ionic liquids.

Keywords: Ionic liquids, quaternary pyridinium salts, thermal stability, Hexafluorophosphates.

Об авторах:

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru

МОРОЗИХИНА Татьяна Анатольевна – студентка 1 курса магистратуры, кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: p000797@tversu.ru

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: katerina2410@mail.ru

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ СОЛИ АММОНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АЗОМЕТИНОВУЮ СВЯЗЬ

**Л.И. Ворончихина, Н.В. Веролайнен, О.Е. Журавлев,
Е.В. Андрианова, И.А. Алекберова**

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии

Конденсацией бензальдегида и диметиламинобензальдегида с цетиламином получены длинноцепочечные азометины и их соли с протонными кислотами (HCl и CH_3COOH), а также четвертичные соли кватернизацией с бутилбромидом. Определены их физико-химические характеристики.

Ключевые слова: азометины, основания Шиффа, конденсация, алкилирование, кватернизация, соли иминия.

Основания Шиффа (азометины) – соединения, содержащие группу $\text{RC}=\text{N}$, широко используются в органическом синтезе, например, как промежуточные соединения при получении аминов [1]. Комплексы металлов, содержащие альдиминовые группы, используются в качестве катализаторов при восстановлении борогидридом. Эти группы способны восстанавливаться во вторичные амины. Некоторые азометины обладают высокой биологической активностью, в том числе противоопухолевой, бактерицидной и противовирусной [2].

Многочисленные исследования показали, что такая активность оснований Шиффа обусловлена наличием функциональной группы $>\text{C}=\text{N}$ - в молекуле соединений. Азометины родственны природным азометинкарбонным соединениям, которые являются промежуточными соединениями ряда процессов белкового обмена. Вероятно, поэтому многие синтезированные азометины известны как биологически активные вещества [3].

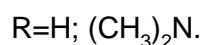
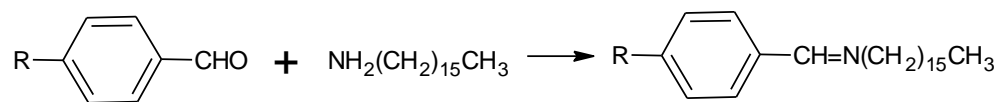
Водорастворимые азометины на основе бензальдегидов ванилинового ряда находят широкое применение в пищевой и парфюмерной промышленности в качестве ароматизаторов и отдушек [4]. Известны также макроциклические азометины, получаемые по реакции диаминов с дикарбонильными соединениями, которые могут включать в свои полости ионы металлов большого радиуса, обладающих высокими координационными числами, в том числе лантаноидов и актиноидов [5]. Некоторые комплексы азометинов обладают нелинейными оптическими свойствами [6], а сами макроциклические азометины склонны образовывать дискотические жидкие кристаллы [7]. Би- и полиядерные комплексы металлов, содержащие азометины характеризуются необычными магнитными свойствами [8].

Длинноцепные функционально замещенные ароматические азометины получены на основе цетиламина [9] и производных октадециламина [10]. Эти соединения являются перспективными объектами для получения на их основе термовакуумно-напыленных нанопленок и пленок Ленгмюра-Блоджет, необходимых для производства наноматериалов, а также для синтеза различных классов биологически активных соединений.

Однако работ по синтезу соединений, содержащих азометиновую связь в гидрофобном радикале либо в гидрофильном центре длинноцепочечных солей аммония, принадлежащих к классу катионных поверхностно-активных веществ, крайне мало [11]. Такие соединения могут представлять интерес как вещества, обладающие биологической и поверхностной активностью. Введение длинноцепных липофильных фрагментов в биологически активные молекулы позволит увеличить их способность проникать через биологические мембраны и усилить их активность [12].

В настоящей работе приведены данные по синтезу солей длинноцепочечных азометинов на основе бензальдегида, диметиламинобензальдегида и цетиламина.

Наиболее общим методом получения азометинов является катализируемая кислотами конденсация карбонильных соединений с первичными аминами, открытая Шиффом в 1869 г. Используя эту реакцию мы получили длинноцепные азометины с препаративными выходами 85–90%. Конденсацию проводили в среде абсолютного метанола при температуре кипения растворителя (схема 1).

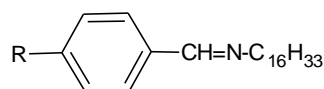


Реакция завершалась за 1–2 часа, протекала в мягких условиях без применения катализатора, что предотвращало осмоление продуктов. Полученные соединения представляют собой бесцветные или слабо окрашенные вещества. Состав и строение подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл.1). Соединения растворяются в полярных растворителях и не растворяются в воде.

На основе полученных азометинов синтезированы их соли с протонными кислотами и четвертичные соли алкилированием бутилбромидом. Учитывая, что в молекуле азометина имеется два центра нуклеофильности – аминный и иминный атомы азота, то возможно протекание протонирования и кватернизации по обоим центрам.

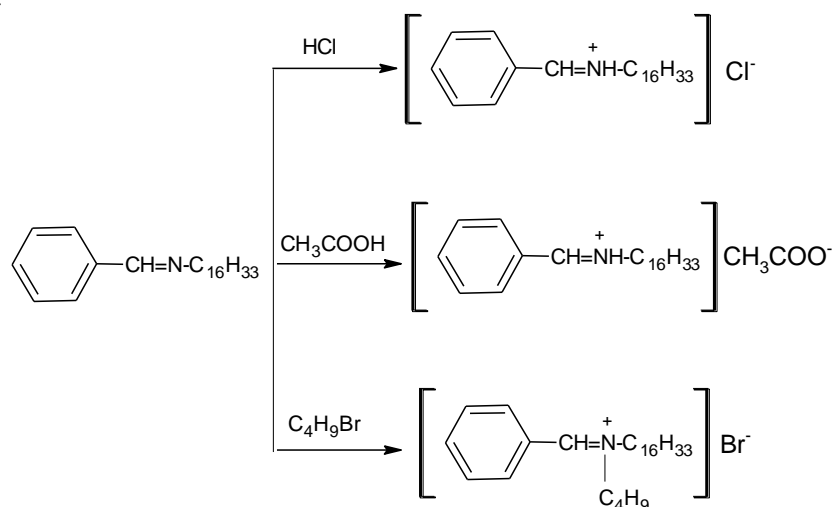
Таблица 1.

Выход и физико-химические константы азометинов общей формулы



№	R	Выход, %	T _{пл} , °C	Элементный анализ найденно/выч., %	ИК, см ⁻¹
1	H	87	64-68	$\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{N}$ C H N <u>83,21</u> <u>11,92</u> <u>3,98</u> 84,22 12,32 4,01	ν _{CH=N} 1615-1630 ν _{C-C} ар 1600, 1580 ν _{C-H} 2980, 2990
2	Me ₂ N	96	51-54	$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{N}_2$ C H N <u>79,8</u> <u>10,91</u> <u>7,21</u> 80,06 11,82 7,52	ν _{CH=N} 1620-1630 ν _{C-H} 2990

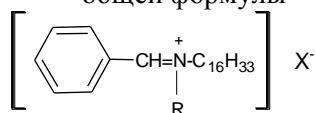
Известно, что основания Шиффа легко образуют устойчивые соли с протонными кислотами и кватернизируются [13]. Возможность получения солей иминия подтверждены расчетными данными [14]. Значение торсионных углов CNCC в молекуле азометина отличается от нуля, что указывает на то, что связь >C=N- выходит из плоскости бензольного кольца и облегчается доступ к реакционному центру. Несмотря на то, что нуклеофильность иминного азота ниже, чем аминного, вероятность его протонирования и алкилирования не исключается. Для подтверждения этого факта мы изучили предварительно протонирование и кватернизацию иминной группы на примере азометина бензальдегида:



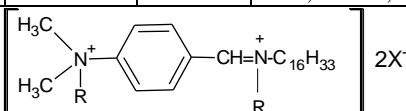
Хлоридраты и ацетаты азометина получены при добавлении к ацетоновому раствору азометина избытка соляной и уксусной кислот; кватернизацию иминного азота проводили в соотношении азометин : бутилбромид 1:1 при кипячении в абсолютном ацетоне в течение 1–2 ч.

Таблица 2.

Выход и физико-химические константы солей азометинов
общей формулы



№	R	X	Выход, %	T _{пл} , °C	Элементный анализ найдено/выч., %	ИК, см ⁻¹
1	H	Cl	85	91-93	C ₂₃ H ₄₀ NCl C H N <u>74,91</u> <u>10,56</u> <u>3,21</u> <u>75,61</u> <u>10,95</u> <u>3,83</u>	V _{C-C} ap 1600, 1480 V _{C-H} 2980
2	H	OOCCH ₃	92	74-76	C ₂₅ H ₄₃ NO ₂ C H N <u>76,8</u> <u>10,91</u> <u>3,42</u> <u>77,2</u> <u>11,05</u> <u>3,60</u>	V _{CH=N} 1657-1641 V _{C-H} 2990
3	C ₄ H ₉	Br	52	83-88	C ₂₇ H ₄₉ NBr C H N <u>68,90</u> <u>9,85</u> <u>3,00</u> <u>69,52</u> <u>10,30</u> <u>3,02</u>	V _{CH=N} 1630 V _{C-H} 2990



№	R	X	Выход, %	T _{пл} , °C	Элементный анализ найдено/выч., %	ИК, см ⁻¹
1	H	Cl	73	97-100	C ₂₅ H ₄₆ N ₂ Cl ₂ C H N <u>66,90</u> <u>10,11</u> <u>6,03</u> <u>67,41</u> <u>10,33</u> <u>6,29</u>	V _{C-C} ap 1600, 1580 V _{C-H} 2980 V _{C-H} ap 3010
2	H	OOCCH ₃	68	81-83	C ₂₉ H ₅₂ N ₂ O ₄ C H N <u>69,85</u> <u>10,02</u> <u>5,56</u> <u>70,73</u> <u>10,57</u> <u>5,70</u>	V _{CH=N} 1657 V _{C-H} 2995 V _{C-C} ap 1600-1450
3	C ₄ H ₉	Br	45	93-98	C ₃₂ H ₆₂ N ₂ Br ₂ C H N <u>59,71</u> <u>8,83</u> <u>4,28</u> <u>60,56</u> <u>9,78</u> <u>4,42</u>	V _{CH=N} 1615 V _{C-H} 2990

Полученные аммониевые соли при охлаждении выпадали в виде желтых кристаллических осадков, растворимых в воде и органических растворителях и не растворимых в эфире. Выход и свойства приведены в табл. 2.

При получении солей азометинов на основе диметиламинобензальдегида и цетиламина соотношение компонентов было 1:2 (схема 1). Продукты реакции выделялись в виде оранжевых осадков, растворимых

в воде и не растворимых в эфире. Выход и свойства приведены в табл. 2.

Тест-проба с бромфеноловым синим указывает на принадлежность синтезированных солей азометинов к классу катионных ПАВ. Для водных растворов солей азометинов было изучено снижение поверхностного натяжения воды методом наибольшего давления в пузырьке (метод Ребиндера). Как показали исследования, значение σ находятся в пределах 40–35 мН/м для концентрации 10^{-3} моль/л.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записывали на спектрометре Bruker Equinox 55 в таблетках KBr марки о.с.ч.. Элементный анализ проводили на C, H, N, O, S на анализаторе Elementar Valio EL-III. Использовали цетиламин квалификации «ч.д.а.» $T_{пл}$ 45–46°C.

Азометины. Раствор 0,01 моль бензальдегида или диметиламинобензальдегида растворяли в 20 мл абс. метанола и добавляли 0,01 моль цетиламина в 10 мл абс. метанола. Реакционную смесь кипятили 30 мин. Горячий раствор фильтровали, выдерживали при комнатной температуре, а затем оставляли в холодильнике на 5–10 ч. Выпавший осадок отделяли фильтрованием на фильтре Шотта, промывали холодным метанолом и сушили в вакуум-эксикаторе. Выход и физические константы приведены в табл. 1.

Соли азометинов. А. 0,005 моль азометина растворяли в 20 мл сухого ацетона и по каплям прибавляли избыток соляной или уксусной кислоты. Реакционную смесь оставляли в холодильнике на сутки. Выпадают желтые кристаллические осадки, которые отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали сухим холодным эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе. Константы приведены в табл. 2.

Б. К 0,005 моль азометина в 15 мл сухого ацетона добавляли 0,011 моль бутилбромид в 10 мл сухого ацетона и кипятили 30–60 мин. Раствор охлаждали и оставляли на сутки в холодильнике. Выпавший осадок оранжевого цвета четвертичной соли азометина цетиламина отфильтровывали, промывали сухим холодным эфиром. Продукты реакции растворяются в воде, органических растворителях и не растворяются в эфире. Выход и константы приведены в табл. 2.

Тест на катионные ПАВ. Готовят реагент для проведения анализа. Для этого смешивают 75 мл 0,2 N водного раствора CH_3COONa , 925 мл 0,2 мл N водного раствора CH_3COOH и 20 мл 0,1% спиртового раствора бромфенолового синего. Реагент должен иметь pH 3,6–3,9.

Доводят pH 1%-ного бис-(алкилдиметиламида)метилфосфоновой кислоты до 7. Наливают в пробирку примерно 5 мл реагента и прикапывают несколько капель раствора вещества. В пробирках с растворами солей с радикалами от C_8H_{17} до $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ появляется синее окрашивание.

Четвертичные соли с короткоцепочечным радикалом C_4H_9 не дают положительной реакции.

Выводы

1. Синтезированы длинноцепочечные азометины (основания Шиффа) бензальдегида и диметиламинобензальдегида с цетиламином.
2. Получены соли азометинов с протонными кислотами (HCl и CH_3COOH) и четвертичные соли кватернизацией с бутилбромидом, принадлежащие к классу катионных поверхностно-активных веществ.

Список литературы

1. Базанов А.Г., Тимофеев А.Ф., Зубрицкая Н.Г. // Журн. орг. химии. 2009. № 12. С. 1867–1868
2. Борисова Н.Е., Решетова М.Д., Устынюк Ю.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 9. С. 843–884.
3. Слопин Жао, Дзен Кванг Сонг, Радбиль А.Б. // Журн. приклад. химии. 2007. Т. 80, № 8. С. 1334.
4. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Журн. общей химии. 2009. Т. 79, № 12. С. 2029.
5. Борисова Н.Е., Решетова М.Д., Устынюк Ю.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 9. С. 928.
6. Сидоркин В.П., Пестунович В.А., Воронков М.Г. // Успехи химии. 1980. Т. 49, №5. С. 789.
7. Voronkov M. G., Dyakov V.M., Kirpichenko S.V. // J. Organometal. Chem. 1982. V. 233. P. 1.
8. Воронков М.Г., Дьяков В.М.. Силатраны. Новосибирск.: Наука, 1978. 203 с.
9. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Журн. орг. химии. 2009. Т. 45. № 10. С. 1496.
10. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г. // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. № 9. С. 1487.
11. Андриевская Н.В. // Учен. зап. ТвГУ. Тверь, 2000. Т. 7. С. 19.
12. Козлов Н.Г., Басалаева Л.И., Дикусар Е.А. // ХПС, №1. С. 70.
13. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии М.: Химия. 1969. 944 с.
14. Корсаков А.С., Магдалинова Н.А. // Тез. докл. I Всерос. школы-конф. «Молодые ученые – новой России». Иваново, 2005. С. 19.

QUATERNARY AMMONIUM SALTS ,WITH AZOMETHINE GROUP

**L.I. Voronchikhina, N.V. Verolaynen, O.E. Zhuravlev, E.V. Andrianova,
I.A. Alekberova**

Tver State University
Department of Organic Chemistry TSU

Condensation with a benzaldehyde and dimethylaminobenzaldehyde cetylamine azomethines with long chain and their salts with protonic acids (HCl and CH₃COOH) and quaternary salts quaternization with butyl bromide prepared. Influence their physical and chemical characteristics

Keywords: azomethines, Schiff bases, condensation, alkylation, quaternization, the imine salt.

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химического факультета ТвГУ, e-mail: Ekaterina2410@mail.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химического факультета ТвГУ, e-mail: nataliverolainen@mail.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химического факультета ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru

АНДРИАНОВА Елена Вячеславовна – студентка 1 курса магистратуры кафедры органической химии ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru

АЛЕКБЕРОВА Иранэ Алекберовна – студентка 1 курса магистратуры кафедры органической химии ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.032.732

ГРНТИ 31.15.31

ПРОЦЕССЫ ПЕРВИЧНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ И АРХИТЕКТУРА АГРЕГАТОВ ПОИАНИЛИНА: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

О. А. Гуськова¹, О. Д. Омельченко², Н. П. Господинова³

¹Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Germany

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

³Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, Prague, Czech Republic

Методом молекулярной динамики смоделированы начальные стадии самоорганизации олигомеров анилина (тетра- и октамеры) в среде высокой полярности, проведен анализ механизма первичной самосборки цепей, а также межмолекулярных сил, отвечающих за формирование агрегатов.

Ключевые слова: полианилин, J-агрегаты, молекулярная динамика, водородные связи, надмолекулярная структура, олигомер

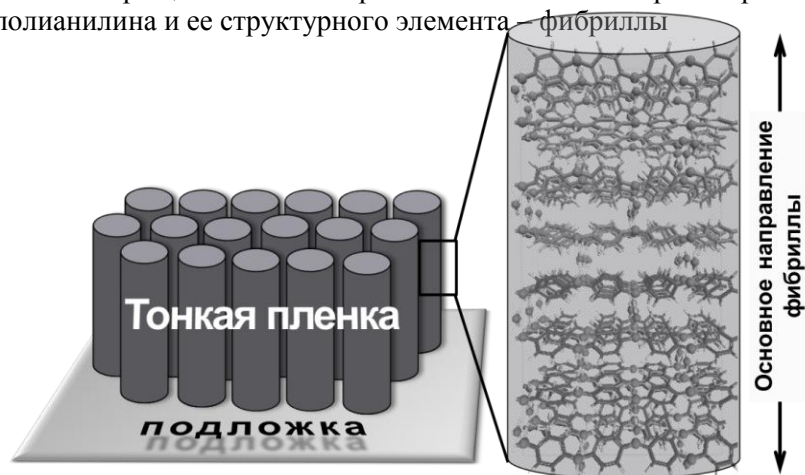
В последнее время большое количество научных исследований посвящается вопросам структуры и электронных свойств проводящих полимеров. В первую очередь интерес к этой области полимерной физикохимии связан с применением материалов на основе сопряженных и проводящих полимеров в индустрии в качестве, например, антикоррозионных покрытий, химических и биосенсоров, электродов, органических солнечных батарей и органических светопроводящих диодов, т. е. в инновационных и наукоемких технологиях. Среди проводящих полимеров полианилин (ПАН) занимает свое почетное место благодаря уникальным свойствам [1].

В недавних публикациях был очерчен круг приоритетных направлений, связанных с моделированием структурной организации цепей ПАН в конденсированном состоянии [2; 3], который включает вопросы конформации изолированных цепей в растворах [4], влияющей на проводимость полимерной пленки, процессы гелеобразования [5] и твердофазной структуры ПАН [6; 7].

Теоретические исследования структурных свойств ПАН в твердом состоянии были сфокусированы исключительно на моделировании аморфных материалов [7–9], хотя недавние эксперименты показали, что ПАН может быть получен в виде пленок с высокой степенью кристалличности, достигающей 70% [10–12]. Широкоугловое рентгеновское рассеяние показало, что кристаллы ПАН строго анизотропны. Преимущественный рост фибриллообразных кристаллов осуществляется за счет водородных связей с включением молекул воды, а направление π - π стекинга перпендикулярно оси фибриллы (рис. 1). Очевидно, что такие

упорядоченные структуры возможно получить только на основе коротких цепей, т. е. олигомеров анилина. Организация цепей в фибриллах ПАН подобна укладке молекул органических красителей в супрамолекулярные жидкокристаллические структуры, так называемые *J*-агрегаты [14–18]. Возможность получения изолированных фибрилл ПАН, имеющих структуру, подобную *J*-агрегатам, недавно была показана в эксперименте [13].

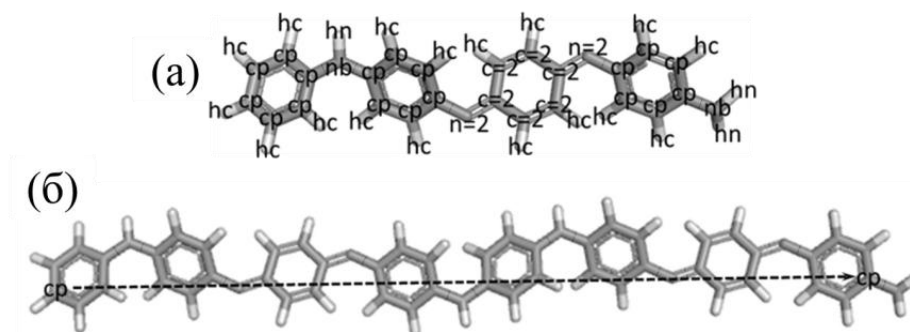
Р и с . 1 . Упрощенная схема строения тонкой высокоориентированной пленки полианилина и ее структурного элемента — фибриллы



В литературе описаны несколько механизмов формирования *J*-агрегатов. Как правило, они рассматривались как двухэтапные процессы "нуклеации и роста", например, для изоцианиновых красителей [19] или "нуклеации и удлинения" для производных перилена-бисимида [20]. В данном исследовании моделировались начальные стадии самоорганизации олигомерных цепей ПАН в полярной среде с диэлектрической проницаемостью воды с применением метода атомистического молекулярно-динамического (МД) моделирования. Целью работы являлось детальное описание механизма первичной сборки цепей, а также межмолекулярных сил, отвечающих за формирование агрегатов ПАН.

Описание моделей и методов исследования

Структурные формулы (модели) олигомеров анилина представлены на рисунке 2. Изначально системы, состоящие из 100 молекул тетрамера или 50 молекул октамера, помещались в кубическую ячейку моделирования с длиной ребра 84.5 Å. Молекулы не были упорядочены, а располагались по ячейке моделирования случайным образом. Структурные характеристики молекул, меж- и внутримолекулярные силы учитывали при использовании валентно-силового поля PCFF, параметры которого для выбранных объектов приведены в таблице.



Р и с . 2. Тетрамер (а) и октамер анилина (б). Обозначения атомов в валентно-силовом поле показаны для тетрамера. Расстояние между концами цепи для тетрамера и октамера соответствует 2.10 и 4.14 нм

Т а б л и ц а

Параметры потенциала Леннарда-Джонса (σ , ϵ) для различных типов атомов ПАН (а), равновесные длины связей ℓ_0 (б) и валентных углов Θ_0 (в)

(а)

PCFF-тип атома	σ [Å]	ϵ [ккал/моль]
cp	4.010	0.064
nb	4.070	0.065
c=2	4.010	0.064
n=2	4.121	0.062
hc	2.995	0.020
hn	1.098	0.013

(б)

Химическая связь	Химическая связь в поле PCFF между атомами	ℓ_0 [Å]
C-C	cp-cp	1.4171
C-H	cp-hc	1.0982
C-N	cp-nb	1.3912
N-H	nb-hn	1.0012
C-N	cp-n=2	1.3900*
C-C	c=2-c=2	1.3400
C-H	c=2-hc	1.0883
C-N	c=2-n=2	1.3310*

* Длины связей для указанных пар атомов были взяты из статьи [21].

(в)

Валентный угол	Валентный угол в поле PCFF между атомами	Θ_0 [град]
C-C-H	cp-cp-hc	117.9400
C-C-C	cp-cp-cp	118.9000
C-C-N	cp-cp-nb	121.4584
C-N-C	cp-nb-cp	130.3200*
C-N-N	cp-nb-hn	111.8725
C-C-N	cp-cp-n=2	125.8970*
C-C-H	c=2-c=2-hc	124.8800
C-C-C	c=2-c=2-c=2	117.6000
C-C-N	c=2-c=2-n=2	116.4550*
C-N-C	cp-n=2-c=2	124.3570*
H-N-H	hn-nb-hn	107.5130

* Равновесные валентные углы для указанных троек атомов были взяты из статьи [21].

МД моделирование проводилось в ансамбле NVT в программе LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [22]. Радиус обрезки для потенциала Леннарда-Джонса составил $r_c=20$ Å. Электростатические взаимодействия учитывались по схеме Эвальда. Для термостатирования системы применялся метод Ланжевена с частотой пересчета констант затухания 50 фс. Уравновешивание системы проводилось при температуре $T = 350$ К в течение 1 нс (шаг интегрирования $\Delta\tau=1$ фс), затем система медленно охлаждалась до $T = 298$ К и далее уравновешивалась при этой температуре $\tau=1$ нс. Анализ систем проводился по траекториям $\tau=18$ нс.

Обсуждение результатов

Как показывают расчеты, менее 1 нс необходимо для начальной стадии формирования кластеров олигомеров анилина в полярной среде (рис. 3). На этом этапе средний размер кластера $\langle N \rangle = 3-4$ молекулы для тетрамера (рис. 4) и 2 молекулы для октамера.

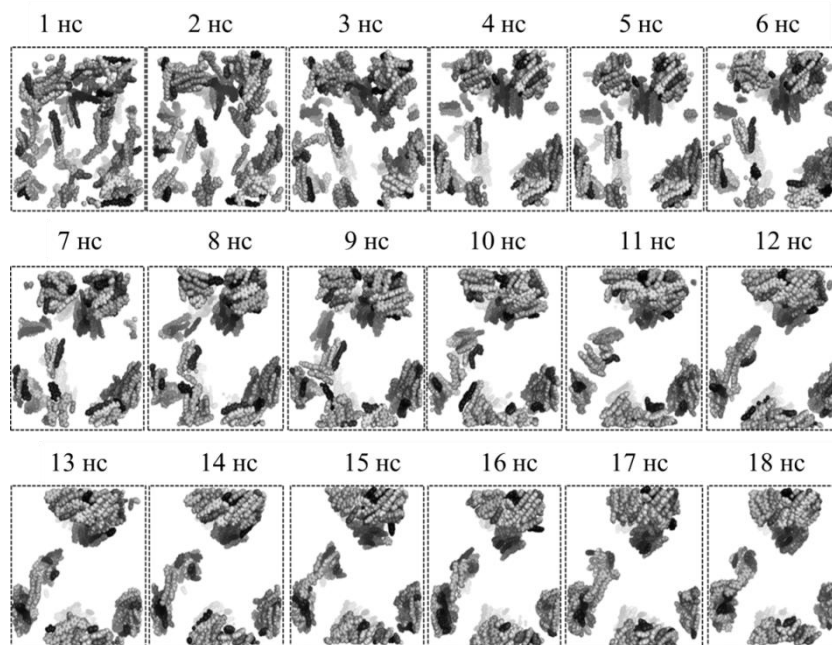


Рис. 3. Мгновенные фотографии сборки тетрамера анилина в агрегаты в полярной среде. Длина траектории $\tau = 18$ нс

Процесс сборки начинается одновременно по всему объему ячейки моделирования, приводя к формированию множества малых кластеров. Первичные агрегаты представляют собой стопки цепей (квазидвумерные объекты), т. е. рост осуществляется пошаговым присоединением олигомеров, связанных между собой π - π стекингом.

В отличие от тетрамеров цепочки октамеров анилина могут быть частью сразу двух стопок, связывая таким образом все пары октамеров в одну трехмерную структуру (рис. 5,б). Данные структуры нестабильны, и со временем связывающие молекулы примыкают к одной из двух стопок, частью которых они являлись. Это наблюдение согласуется с результатами моделирования структурообразования в концентрированных растворах сопряженных полимеров [5].

Следует отметить, что на начальном этапе сборки в системе отсутствует какой-либо дальний порядок, несмотря на то, что в индивидуальных стопках молекулы располагаются упорядоченно, общего ориентационного порядка не наблюдалось для обеих систем, независимо от длины цепи олигомеров.

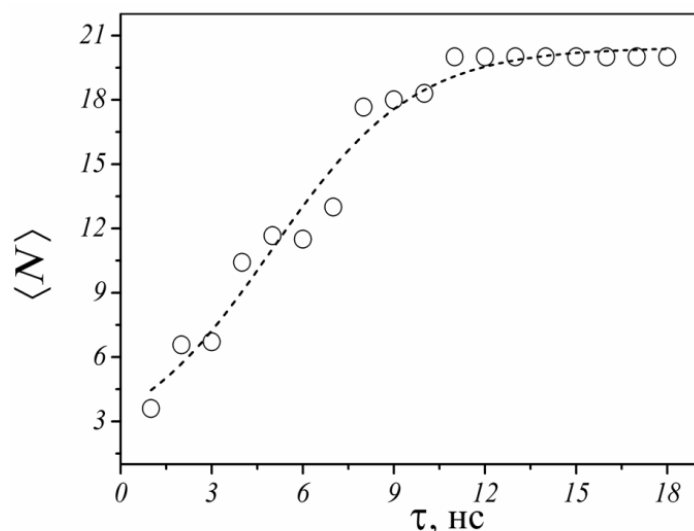


Рис 4. Средний размер молекулярного кластера $\langle N \rangle$ (среднее число тетрамеров в агрегате, радиус обрезки для расчета $r_N=5 \text{ \AA}$) как функция времени τ .

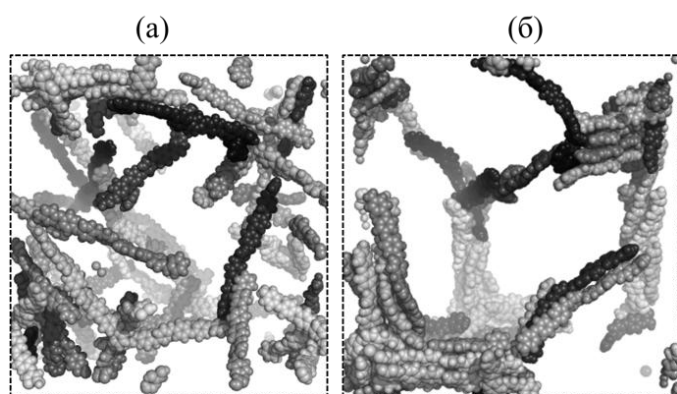
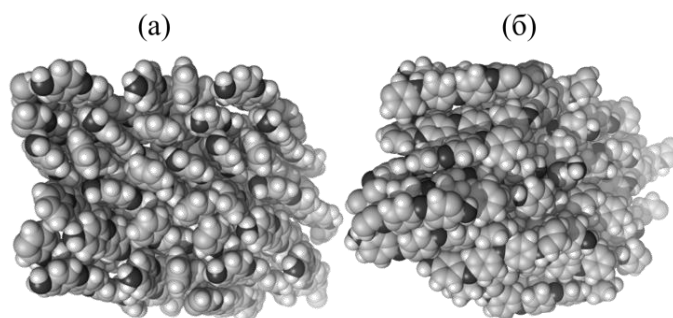


Рис 5. Мгновенные фотографии сборки октамера анилина в агрегаты в полярной среде. Длина траектории $\tau=4$ нс (а) и $\tau=12$ нс (б)

Начиная с $\tau=2-3$ нс, когда размер кластера соответствует 6–7 (тетрамер) или 2–3 молекулам (октамер), рост агрегатов продолжается по направлению водородного связывания, т. е. несколько стопок объединяются за счет межмолекулярных водородных связей, приводя к формированию трехмерного объекта (в координатах «длина цепи – π -стэкинг – водородные связи»). Объединение нескольких кластеров в фибриллы происходит при $\tau=12$ нс. Чтобы проанализировать порядок в расположении цепей в ассоциатах, оценивался ориентационный параметр порядка (ср-ср виртуальная связь, рис. 2,б), процедура расчета которого описана в [23]. Для тетрамеров параметр порядка составил 0.78 ± 0.15 . Таким образом получено подтверждение ориентационного порядка в расположении молекул в фибриллах.

Мгновенная фотография фибриллы, состоящей из 35 молекул тетрамера анилина, приведена на рис. 6,а [13]. Незначительный сдвиг слоев (рис. 6,б) является, вероятнее всего, результатом двух процессов: с одной стороны плоскости молекул должны оставаться параллельными

друг другу, обеспечивая максимальное перекрытие $\pi - \pi$ систем (поскольку в классической МД не учитываются электроны как таковые, то $\pi - \pi$ взаимодействие имитируется диполь-дипольным взаимодействием), а с другой стороны, электростатическое отталкивание одноименно заряженных атомов в соседних слоях вынуждает молекулы к сдвигу. Тем не менее взаимодействия между олигомерами достаточно сильны для того, чтобы системы оставались стабильными.



Р и с 6. Мгновенные фотографии фибрил тетрамера анилина (35 молекул) в полярной среде. Длина траектории $\tau=18$ нс

В заключение необходимо отметить, что процесс образования агрегатов олигомеров анилина, как показывают расчеты, также проходит в две стадии. На первой образуются агрегаты, изотропно распределенные в объеме (мезоагрегаты, термин заимствован из [24]), на второй – фибриллярные ориентированные агрегаты (макроагрегаты [24]). Моделирование также показало, что фибриллы построены из ансамбля мезоагрегатов, т.е. наблюдается иерархичность структуры. Самосборка изначально осуществляется за счет перекрытия $\pi - \pi$ систем олигомеров, и только после достижения критического размера стопки кластер продолжает расти в направлении водородных связей, т.е. вдоль направления фибриллы, что согласуется с новой концепцией строения ПАН [13].

Поскольку в данной работе растворитель моделировался как диэлектрический фон, который по определению влияет только на силу электростатических взаимодействий, очень сложно сделать вывод о роли молекул воды в процессе агрегации олигомеров, а также о деталях строения *J*-агрегатов ПАН. Необходимо подчеркнуть, что красители, например, мероцианинового ряда *J*-агрегируют только в водной среде (на границе раздела двух фаз или в атмосфере водяного пара) [25]. Многие исследователи указывают на участие воды именно в структуре агрегата, например, в мероцианинах [26], порфиринах [27]. Наличие разных типов связанной воды в структуре ПАН было предложено уже давно [28; 29]. Однако экспериментальное доказательство встраивания молекул воды в кристаллическую ячейку ПАН было описано недавно [10]. Детальное моделирование кристаллической структуры ПАН могло бы быть целью следующего компьютерного эксперимента.

Список литературы

1. Gospodinova N., Terlemezyan L. // *Prog. Polym. Sci.* 1998. V. 23. P. 1443–1484.
2. Chen X. P., Yuan C. A., Wong C. K. Y., Koh S. W., Zhang G. Q. // *Mol. Simul.* 2011, V. 37. P. 990–996.
3. Chen X., Yuan C., Wong C. K., Zhang G. // *J. Mol. Model.* 2012. V. 18. P. 2333–2341.
4. Lee C. K., Hua C. C., Chen S. A. // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 15937–15948.
5. Lee C. K., Hua C. C., Chen S. A. // *Macromolecules.* 2013. V. 46. P. 1932–1938.
6. Ostwal M. M., Tsotsis T. T., Sahimi M. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 124903.
7. Canales M., Aradilla D., Alemán C. // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics.* 2011. V. 49. P. 1322–1331.
8. Canales M., Alemán C. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. P. 9771–9777.
9. Casanovas J., Canales, M., Fabregat, G., Meneguzzi, A., Alemán, C. // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. P. 7342–7350.
10. Gospodinova N., Ivanov D. A., Anokhin D. V., Mihai I., Vidal L., Brun S., Romanova J., Tadjer A. // *Macromol. Rapid Commun.* 2009. V. 30. P. 29–33.
11. Gospodinova N., Muşat V., Kolev H., Romanova J. // *Synthetic Metals.* 2001. V. 161. P. 2510–2513.
12. Gospodinova N., Tomšík E., Romanova J. // *Chem. Papers.* 2013. P. 1–7.
13. Omelchenko O., Tomšík E., Zhigunov A., Guskova O., Gribkova O., Gospodinova N. // *Macromol. Chem. Phys.* 2013 DOI: 10.1002/macp.2013004.
14. Scheibe G. // *Angew. Chem.* 1937 V. 50. P. 51.
15. Scheibe G., Kandler L., Ecker H. // *Naturwissenschaften.* 1937. V. 25.
16. Scheibe G. // *Angew. Chem.* 1937. V. 50. P. 212 – 219.
17. Scheibe G. // *Angew. Chem.* 1936. V. 49. P. 563.
18. Jelley E. E. // *Nature* 1936. V. 138. P. 1009 – 1010.
19. Daltrozzo E., Scheibe G., Geschwind K., Haimerl F // *Photogr. Sci. Eng.* 197. V. 18. P. 441 – 450.
20. Kaiser T. E., Stepanenko V, Würthner F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6719 – 6732.
21. Romanova J., Petrova J., Tadjer A., Gospodinova N. // *Synth. Met.* 2010. V. 160. P. 1050–1054.
22. Plimpton S. // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 177. P. 1–19.
23. Guskova O.A., Mena–Osteritz E., Schillinger E., Khalatur P.G., Bäuerle P. Khokhlov A.R. // *J. Phys. Chem. C* 2007. V. 111. P. 7165–7174.
24. Misawa K., Kobayashi T. in “J–aggregates”, (Ed. T. Kobayashi), 1996, World Scientific Publishing, 1996. P. 41–66.
25. Miura Y. F., Ikegami K. in “J–Aggregates”, Vol. 2. (Ed. T. Kobayashi), World Scientific Publishing, 2012. P. 443–514.
26. Sheppard S.E. // *Rev. Modern Phys.* 1942. V. 14. P. 303–341.
27. McHale J. L. in “J–Aggregates”, Vol. 2. (Ed. T. Kobayashi), World Scientific Publishing, 2012. P. 77–118.
28. Lubentsov B., Timofeeva O., Saratovskikh S., Krinichnyi V., Pelekh A., Dmitrienko V., Khidekel M. // *Synth. Met.* 1992. V. 47. P. 187–192.
29. Matveeva E.S., Diaz Calleja R., Parkhutik V.P. // *Synth. Met.* 1995. V. 72. P. 105–110.

**PRIMARY SELF-ASSEMBLY AND
AGGREGATE ARCHITECTURE OF POLYANILINE:
ALL-ATOM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION**

O. A. Guskova¹, O. D. Omelchenko², N. P. Gospodinova³

¹Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Germany

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,
Moscow

³Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, Prague, Czech Republic

The initial stages of self-assembly of aniline oligomers (tetra- and octamers) in polar environment were modelled by means of molecular dynamics simulation in full atomistic details. Both the mechanism of primary self-organization and the intermolecular forces driving this process were analysed.

Keywords: *polyaniline, J-aggregates, molecular dynamics, hydrogen bonding, supramolecular assembly, oligomer.*

Об авторах:

ГУСЬКОВА Ольга Александровна, к.х.н., научный сотрудник (Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Germany), e-mail: guskova@ipfdd.de

ОМЕЛЬЧЕНКО Ольга Дмитриевна, аспирант 2 года (Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН), e-mail: omelchenko-olga@yandex.ru

ГОСПОДИНОВА Наталья Павловна, профессор (Institute of Macromolecular Chemistry AS Czech Republic), e-mail: gospodinova@imc.cas.cz

МИКРОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ: ТЕОРИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

А.Р. Новоселов¹, А.С. Павлов², Л.В. Жеренкова¹

Тверской государственный университет

¹ Кафедра общей физики

² Кафедра физической химии

На основе теории интегральных уравнений исследуется микрофазное разделение в растворах блок-сополимера в ионной жидкости с явным учетом структуры растворителя. Демонстрируется эффективность теории при изучении раствора в режимах слабой и средней сегрегации. Рассчитывается среднеполевая температура спинодали T_S на основе высокотемпературной аппроксимации в зависимости от концентрации сополимера при двух различных длинах катионного хвоста ионной жидкости.

Ключевые слова: ионные жидкости, теория интегральных уравнений, блок-сополимеры.

Сегрегация блок-сополимеров с образованием микроструктур различных морфологий хорошо изучена за последние десятилетия [1]. Формирование структуры определяется композиционным составом сополимера и степенью сегрегации χN , где χ является параметром Флори–Хаггинса, а N – степенью полимеризации. При введении в блок-сополимер растворителя необходимо определить эффективную степень сегрегации, учитывающую взаимодействия не только между блоками сополимера, но и между блоками и растворителем. Увеличение концентрации растворителя при определенной температуре приводит к разнообразным лиотропным фазовым переходам, так как эффективная степень сегрегации соответствует уже другим стабильным структурам по сравнению с чистым блок-сополимером. Температурная зависимость эффективных взаимодействий между блоками сополимера приводит к дополнительному ряду термотропных фазовых переходов. Как лиотропное, так и термотропное фазовое поведение блок-сополимеров в селективных и неселективных водных и органических растворителях за последние годы достаточно хорошо изучено теоретически и экспериментально [2; 3].

Ионные жидкости (ИЖ) являются новым классом растворителей, состоящих только из ионов – объемных органических катионов и неорганических или органических анионов [4]. По сути, это низкотемпературные расплавы органических солей. Надмолекулярная структура ИЖ характеризуется высокой степенью самоорганизации и наличием трехмерной сетки из анионов и катионов. ИЖ обладают амфифильными

свойствами, так как катион состоит из полярной и неполярной групп. Комбинация блок-сополимеров с ИЖ позволила получить новый класс функциональных материалов, который характеризуется структурообразованием на нанометровых масштабах.

Экспериментальные работы последних лет по исследованию фазового поведения смесей блок-сополимер/ИЖ [5–7] показали его многочисленные отличия от фазового поведения блок-сополимера в органических и водных растворителях. При этом в условиях, когда ИЖ является селективным растворителем для блок-сополимера, лиотропные и термотропные переходы во многом качественно соответствуют характеру фазового поведения расплавов блок-сополимеров и их смесей с органическими растворителями. Например, данные малоуглового рассеяния указывают на наличие ламеллярной, цилиндрической и неупорядоченной фаз. Необычное фазовое поведение системы блок-сополимер/ИЖ при изменении температуры в основном наблюдается при небольших концентрациях сополимера, что предположительно связано с множественными специфическими взаимодействиями между блоками сополимера и полярными и неполярными компонентами ИЖ, а также с уникальными структурными свойствами самой ИЖ.

Для развития существующих методов компьютерного эксперимента, а также для построения аналитической теории, описывающей структурное и фазовое поведение растворов блок-сополимера в ИЖ, нужны интенсивные исследования в широких областях многочисленных параметров, характеризующих такую сложную систему. При этом необходим явный учет растворителя, отражающий характерные особенности его структуры и взаимодействий с блоками растворенного сополимера.

В данной работе на основе теории интегральных уравнений (метод PRISM, Polymer Reference Interaction Site Model) исследуется фазовое поведение диблок-сополимера с малым молекулярным весом в ИЖ в условиях селективного растворителя. Предполагается, что лиофильный блок модельного амфифильного сополимера специфически взаимодействует с полярной группой катиона ИЖ, что обеспечивает его хорошую растворимость. Леофобный блок с ионами растворителя взаимодействует слабо, при этом немного сильнее с неполярной группой катиона – алкильным заместителем.

На рис. 1 схематически представлена модель изучаемой системы. Полярная группа катиона ИЖ (компонент С) состоит из пяти сферических силовых центров (мономеров) с зарядами $+0.2e$, где e является элементарным зарядом. Алкильная цепь, или катионный хвост (компонент В), представлен свободно-сочлененной цепью с N_B незаряженными мономерами. В работе рассматриваются средние длины катионного хвоста $N_B = 3$ и 5 . Анионы моделируются сферическими мономерами с зарядами $-1.0e$ (компонент А). Диблок-сополимер представлен гауссо-

вой цепью с двумя блоками химически разнородных мономеров (компоненты D и E) равной длины. Общая длина цепи составляет 64 мономера. Мономеры всех компонентов имеют одинаковый диаметр σ , который используется как единица длины. Суммарная среднечисленная плотность системы ρ , равная числу частиц в объеме σ^3 , фиксирована и равна $0.9\sigma^{-3}$. Концентрация (плотность) сополимера $\rho_{Pol} = \rho_D + \rho_E$. С учетом длины полимерной цепи диапазон концентраций сополимера, рассматриваемый в данной работе, соответствует полуразбавленному раствору.

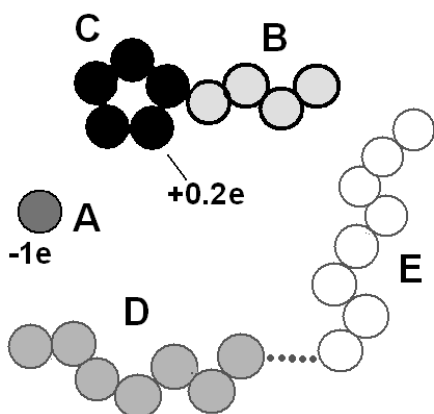


Рис. 1. Схематическое представление модели ИЖ + диблок-сополимер: А – анионы; В – незаряженные мономеры катиона (катионный хвост); С – катионные мономеры, несущие заряд; D и E – мономеры диблок-сополимера

Парный потенциал взаимодействия $u_{\alpha\beta}$ между двумя произвольными силовыми центрами α и β , разделенными расстоянием r , записывается как сумма кулоновского и леннард-джонсовского потенциалов

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq \sigma, \\ \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{diel}r} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r > \sigma. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь q_α – заряд силового центра, ϵ_{diel} – диэлектрическая проницаемость, равная единице. Звенья сополимера взаимодействуют между собой и с ионами растворителя только посредством леннард-джонсовских взаимодействий.

В данной работе рассматриваются условия селективного растворителя для блок-сополимера. Другими словами, диблок-сополимер является амфифильной молекулой с лиофильными мономерами D и лиофобными мономерами E. Для смеси сополимера с таким растворителем, как ИЖ, характерно наличие разнообразных множественных взаимодействий между мономерами растворенного полимера и ионами растворителя. В зависимости от химической природы блоков сополимера они могут взаимодействовать преимущественно а) с полярной катионной группой, б) с анионами, в) как с катионами, так и с анионами, г) с кати-

онным хвостом (в случае неполярного вещества). В работе предполагается, что блок D хорошо растворим в ИЖ за счет специфических взаимодействий с гетероциклической структурой катиона. Блок E, напротив, взаимодействует с ионами растворителя слабо. Между полимерными звеньями одного сорта взаимодействие сильнее, чем между разнородными мономерами.

Вышеизложенное обуславливает выбор значений энергетических параметров ϵ потенциала Леннард–Джонса. Точный расчет энергетических параметров ϵ при использовании метода PRISM не имеет смысла. Основной причиной является тот факт, что при моделировании полярной группы катиона все пять мономеров считаются идентичными и несут одинаковые заряды. Такое упрощение исключает точный расчет дисперсионных взаимодействий как между мономерами гетероциклической структуры, так и между этими мономерами и другими компонентами системы. Кроме того, излишняя степень детализации потенциала не требуется при изучении общих закономерностей, присущих ИЖ как классу соединений. Большая вариативность в выборе катионов и анионов, а также развивающиеся высокими темпами способы функционализации ионов ИЖ подразумевают очень широкий спектр взаимодействий как между ионами, так и между ионами и молекулами растворенного вещества. Более того, огромным преимуществом явного учета растворителя при рассмотрении структурного и фазового поведения блок-сополимера в ИЖ является как раз возможность исследования влияния межмолекулярных взаимодействий при их независимом изменении между различными компонентами. Поэтому при выборе леннард-джонсовских параметров взаимодействия мы следуем лишь грубому соответствию с известными значениями параметров взаимодействия типичных групп, из которых состоят (могут состоять) ионы имидазольных ИЖ с учетом размеров мономеров используемой модели. Выбраны следующие значения энергетических параметров: $\epsilon_{A-A} = \epsilon_{A-D} = \epsilon_{B-B} = \epsilon_{C-C} = 0.8$, $\epsilon_{A-B} = \epsilon_{B-D} = \epsilon_{B-E} = \epsilon_{B-C} = \epsilon_{A-C} = 0.65$, $\epsilon_{C-E} = \epsilon_{A-E} = 0.4$, $\epsilon_{C-D} = 1.2$. Рассматривается два набора значений параметров взаимодействия между блоками сополимера:

M1 (модель 1): $\epsilon_{D-D} = 0.45$, $\epsilon_{E-E} = 0.6$, $\epsilon_{D-E} = 0.3$;

M2 (модель 2): $\epsilon_{D-D} = 0.5$, $\epsilon_{E-E} = 0.5$, $\epsilon_{D-E} = 0.4$.

Таким образом, в модель 1 заложена большая несовместимость блоков диблок-сополимера, чем в модели 2.

В наших расчетах приведенная температура T связана с обычной температурой T^* соотношением

$$T = kT^* 4\pi\epsilon_{diel}\epsilon_0\sigma / q_A q_C = kT^* 4\pi\epsilon_{diel}\epsilon_0\sigma / q_A q_C.$$

Если предположить, что диаметр мономера в модели равен 3\AA , то температуре 300 К будет соответствовать приведенная температура $T = 0.7$.

В рамках PRISM теории решается следующее матричное интегральное уравнение [8]

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} * \mathbf{C} * (\mathbf{W} + \mathbf{D}\mathbf{H}), \quad (2)$$

где символ * означает интегральную свертку, а матрицы \mathbf{H} , \mathbf{C} , \mathbf{W} и \mathbf{D} состоят из полных $h_{\alpha\beta}(r)$, прямых $c_{\alpha\beta}(r)$, внутримолекулярных $w_B(r)$, $w_C(r)$, $w_A(r)$ и $w_{Pol}(r)$ корреляционных функций и приведенных плотностей ρ_B , ρ_C , ρ_A , ρ_D и ρ_E соответственно. Здесь и далее α и β обозначают компоненты системы. Матрицы \mathbf{W} и \mathbf{D} являются заданными, а \mathbf{H} и \mathbf{C} определяются из решения (2). Поскольку система уравнений (2) содержит две неизвестные функции, необходимо задать дополнительное соотношение между $h_{\alpha\beta}(r)$, $c_{\alpha\beta}(r)$ и потенциалом взаимодействия или, другими словами, уравнение замыкания. В работе используется молекулярное замыкание Лариа–Бу–Чандлера (R-LWC) [9].

Применение PRISM метода для исследования сополимеров показало, что адекватный расчет температуры микрофазного разделения возможен на основе обратной величины парциального структурного фактора $1/S(q^*)$, который в среднеполевых теориях полимеров и экспериментах по малоугловому рассеянию рассматривается в качестве параметра порядка, стремящегося к нулю на линии спинодали. Парциальные структурные факторы $S_{\alpha\beta}(q) = [\mathbf{E} - \hat{W}(q)\hat{C}(q)]^{-1}\hat{W}_{\alpha\beta}(q)$ пропорциональны интерференционной (структурной) части интенсивности рассеяния, наблюдаемой в эксперименте. \mathbf{E} – единичная диагональная матрица, а символ “^” обозначает фурье-образ функции.

Анализ структурных характеристик системы при понижении температуры указывает на наличие сегрегационных процессов в системе с последующим микрофазным разделением блоков сополимера. На рис. 2 показаны структурные факторы $S_E(q)$, слабо взаимодействующего с растворителем блока E при изменении температуры, для модели M1. Увеличение интенсивности мало-углового пика при понижении T указывает на формирование микродоменной структуры. Образование кластеров, состоящих из блоков E диблок-сополимера, отражают также парные корреляционные функции $g_{EE}(r)$ ($g(r) = h(r) + 1$), показанные на вставке рис. 2.

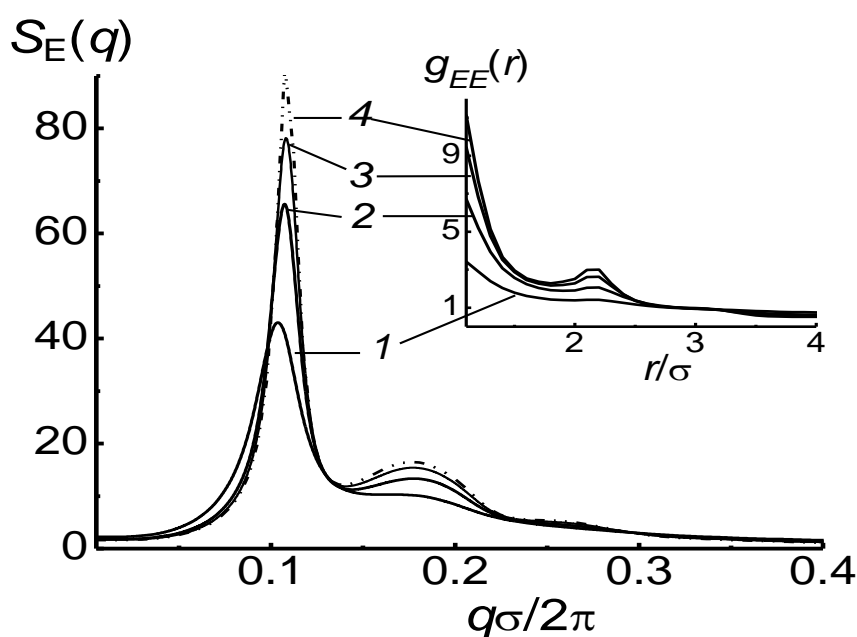


Рис. 2. Структурные факторы $S_E(q)$ нерастворимого блока сополимера для M1 при длине катионного хвоста $N_B = 5$. $\rho_{Pol} = 0.19$. $T = 2$ (1), 1.4 (2), 1.25 (3) и 1.18 (4). На вставке показаны парные корреляционные функции $g_{EE}(r)$.

катионного хвоста.

Поскольку степень упорядочения микросегрегирующей среды характеризуется интенсивностью малоуглового пика, эту величину используют для оценки границ различных режимов сегрегации следующим образом. На рис. 3 показана обратная величина интенсивности малоуглового пика $S^{-1}(q^*)$ в зависимости от обратной температуры T^{-1} . Линейный участок зависимости $S^{-1}(T^{-1})$ соответствует «среднеполевому» характеру роста интенсивности малоуглового пика при уменьшении T . Высокотемпературная экстраполяция этого линейного участка позволяет определить среднеполевую температуру спинодали T_S .

Таким образом, блоки E составляют ядро мицеллы, а блоки D – ее корону. Положение малоуглового пика определяет характерный масштаб упорядочения $D = 2\pi/q^* = 9.3\sigma$ формирующейся структуры, который превышает как средний размер цепи блоксополимера рассматриваемой длины, так и масштаб структурной гетерогенности чистой ИЖ $D \approx 5.3\sigma$ с данной длиной

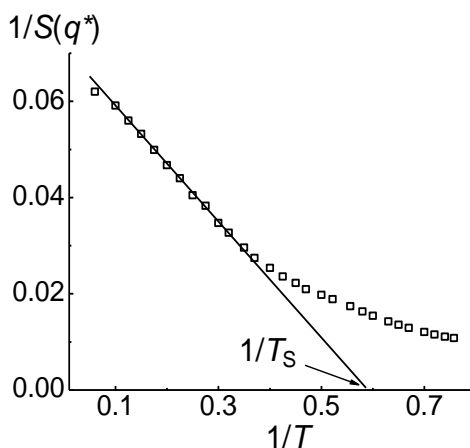


Рис. 3. Зависимость обратной величины интенсивности малоуглового пика $S_E^{-1}(q^*)$ от обратной температуры T^{-1} для М1.

$N_B = 5$. $\rho_{Pol} = 0.2$

На рис. 4 показана зависимость среднеполевой температуры спинодали T_S в зависимости от концентрации диблок-сополимера ρ_{Pol} для двух различных наборов (М1 и М2) параметров взаимодействия звеньев сополимера при двух различных длинах N_B катионного хвоста. Температуры выше линии спинодали соответствуют состоянию, когда в растворе присутствуют свободные цепи сополимера и частично сформированные мицеллы, причем с повышением T число свободных цепей возрастает. Ниже линии спинодали (но при температурах выше температуры перехода порядок–беспорядок) в растворе находятся мицеллы в жидкоподобном (неупорядоченном) состоянии. Возрастающий характер спинодали соответствует поведению сополимера с верхней критической точкой мицеллообразования (ВКТМ), однако в нашем случае ВКТМ отсутствует, так как при более высоких концентрациях сополимера понижение температуры приводит не к микрофазному, а к макрофазному разделению в растворе, что проявляется в стремительном росте значений всех парциальных структурных факторов при $q = 0$. Действительно, в рассматриваемой системе сополимер находится в условиях ограниченной растворимости, так как с ростом его концентрации уменьшается число катионных полярных мономеров, с которыми растворимый блок сополимера специфически взаимодействует. Поэтому условия хорошей растворимости наблюдаются лишь в определенном диапазоне концентраций сополимера. Отметим, что для блок-сополимеров в ИЖ было обнаружено фазовое поведение как с ВКТМ, так и с НКТМ (низкой КТМ) и соответственно, с ВКТР (ВКТ растворимости) и НКТР. Так как

Этот процесс не является фазовым переходом второго рода. Флуктуационные процессы ограничивают быстрый рост интенсивности малоуглового пика, что проявляется в наличии нелинейного участка у функции $S^{-1}(T^{-1})$. Таким образом, термин «среднеполевая» указывает на способ определения температуры спинодали в методе PRISM по линейному участку зависимости $S^{-1}(T^{-1})$, которая в теории среднего поля остается линейной и при дальнейшем понижении температуры.

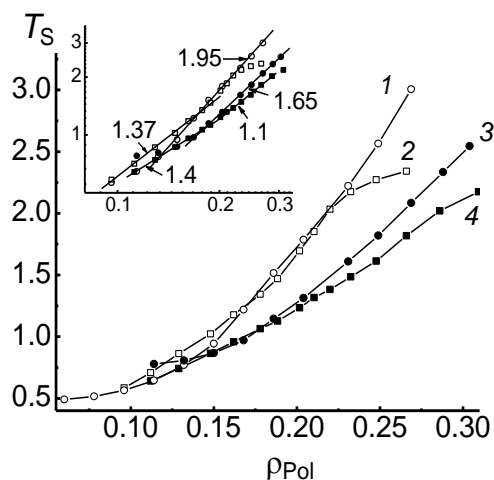


Рис. 4. Среднеполевая температура спинодали T_S как функция концентрации сополимера ρ_{Pol} . 1 – M1, $N_B = 3$; 2 – M1, $N_B = 5$; 3 – M2, $N_B = 3$; 4 – M2, $N_B = 5$. На вставке показаны те же зависимости в билогарифмических координатах со значениями коэффициента линейной аппроксимации

личаются. Однако примерно в середине рассматриваемого концентрационного режима имеется область значений ρ_{Pol} , при которых различие зависимостей $T_S(\rho_{Pol})$ является незначительным. Эта область меньше для модели M2 и находится в области более низких концентраций сополимера по сравнению с M1. Действительно, в M1 заложена большая несовместимость блоков сополимера, следовательно влияние структуры растворителя оказывается меньшим, чем для M2. Именно в силу большей несовместимости блоков модели M1 линии спинодали для модели M2 находятся существенно ниже линий спинодали для M1.

Наиболее значительное расхождение температур спинодали для диблок-сополимера в ИЖ с различными длинами катионного хвоста наблюдается при высоких концентрациях сополимера рассматриваемого диапазона. Основной причиной является эффективное уменьшение степени селективности растворителя с увеличением N_B . Действительно, увеличение длины катионного хвоста приводит к уменьшению числа полярных катионных групп растворителя. Следовательно, разница в растворимости блоков D и E сополимера ослабевает, что приводит к уменьшению температуры спинодали. Понижение концентрации диблок-сополимера приводит к сокращению разницы температур T_S при N_B

главной целью анализа данных является исследование влияния структуры ионного растворителя на фазовые характеристики системы, в первую очередь сравним линии спинодали, полученные для одной модели при различных N_B . Дополнительное построение в билогарифмических координатах помогает лучше увидеть различия в ходе кривых $T_S(\rho_{Pol})$, в частности, позволяет выделить небольшие интервалы концентраций блок-сополимера со степенной

$$T_S \sim \rho_{Pol}^{\nu} \quad T_S \sim \rho_{Pol}^{\nu}.$$

зависимостью

Для M1 концентрационные области степенной зависимости для различных N_B не совпадают. Для M2 даже в области совпадения показатели степени значительно различаются.

= 3 и 5, которая при некотором значении ρ_{pol} становится совсем незначительной. В этом случае степень селективности уже не зависит от соотношения числа полярных и неполярных групп ИЖ, так как при любом соотношении число заряженных катионных групп достаточно большое и уже не может сильно влиять на растворимость блока D. Расхождение температур спинодали, которое снова возникает при низких концентрациях сополимера для модели M2, имеет другое объяснение. При таких низких температурах формируется специфическая наномасштабная структура ИЖ. Чем больше длина катионного хвоста, тем выше температура формирования микрогетерогенной структуры растворителя. Если предположить, что формирование выраженной структурной гетерогенности ИЖ затрудняет формирование микродоменной структуры диблок-сополимера, то это объясняет более высокие значения T_S для растворителя с $N_B = 3$. Однако для модели M1 влияние структуры ИЖ на линию спинодали оказывается прямо противоположным. В некотором диапазоне концентраций сополимера линия спинодали для $N_B = 5$ лежит выше линии спинодали для $N_B = 3$. Можно предположить, что в рамках выбранной модели взаимодействий в случае сильной несовместимости блоков сополимера формирование характерной наноструктурной организации ИЖ в той или иной степени способствует образованию мицелл сополимера.

Выполненная серия расчетов, направленных на исследование малоизученного фазового поведения диблок-сополимера в ИЖ в режиме полуразбавленного раствора, показала степень влияния структуры катиона ИЖ на фазовые характеристики раствора. Даже незначительное увеличение длины катионного хвоста может в определенных областях концентраций сополимера существенно изменять температуру спинодали.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00283-а.

Список литературы

1. Fredrickson G. The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers. Oxford University Press: New York. 2006.
2. Hanley K.J., Lodge T.P., Huang C.I. // *Macromolecules*. 2000. V. 33, № 16. P. 5918.
3. Park M.J, Char K., Bang J., Lodge T. // *Macromolecules*. 2005. V. 38, № 6. P. 2449.
4. *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches* / Ed. By Kokorin A. Croatia: InTech, 2011.
5. He Y., Li Z., Simon P., Lodge T.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128, № 8. P. 2745.

6. Virgili J.M., Hoarfrost M.L., Segalman R.A. // *Macromolecules*. 2010. V. 43, № 12. P. 5417.
7. Mok M.M., Thiagarajan R., Flores M., Morse D.C., Lodge T.P. // *Macromolecules*. 2012. V. 45, № 11. P. 4818.
8. Curro J.G., Schweizer K.S. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87, № 7. P. 1842.
9. Laria D., Wu D., Chandler D. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95, P. 4444.

MICROPHASE SEPARATION OF DIBLOCK COPOLYMER IN AN IONIC LIQUID: THE INTEGRAL EQUATION THEORY

A.R. Novoselov, A.S. Pavlov, L.V. Zherenkova

Tver State University
¹*Department of General Physics*

The microphase separation of block-copolymer/ionic liquid solutions is investigated on the base of the integral equation theory with explicit account of the structure of the solvent. The theory was shown to be effective in the weak and intermediate segregation regimes. The mean-field spinodal temperature T_S is estimated via high-temperature approximation as a function of copolymer concentration at two different lengths of cationic tail.

Keywords: *ionic liquid, block copolymer, microphase separation, structure factor, integral equation theory.*

Об авторах:

НОВОСЕЛОВ Анатолий Рафаилович – доцент, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: p000171@tversu.ru

ПАВЛОВ Александр Сергеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: as_pavlov@list.ru

ЖЕРЕНКОВА Любовь Витальевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: zherenkova@mail.ru.

ДИБЛОК-СОПОЛИМЕР В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ: ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ КАТИОННОГО ХВОСТА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК

А.Н. Белов, С.А. Васильев, Л.В. Жеренкова

Тверской государственной университет
Кафедра общей физики

Микроскопическая полимерная теория интегральных уравнений применяется для исследования самоорганизации в полуразбавленном растворе симметричного диблок-сополимера в ионной жидкости на основе анализа малоугловых парциальных структурных факторов. Изучается влияние длины катионного хвоста на вид зависимости температуры перехода порядок–беспорядок от концентрации блок-сополимера.

Ключевые слова: *ионные жидкости, теория интегральных уравнений, блок-сополимеры.*

Макромолекулы сополимеров, состоящие из звеньев различной химической природы, способны формировать упорядоченные пространственные структуры с разнообразной морфологией [1]. Способность к самоорганизации определяется, с одной стороны, различным характером взаимодействия звеньев сополимеров, а с другой – ковалентной связанностью звеньев в пределах одной и той же макромолекулы. Вторым фактором препятствует расслоению системы на однородные макроскопические фазы, что при определенных условиях может стабилизировать те или иные типы микродоменных структур.

Комбинация блок-сополимеров с ионными жидкостями (ИЖ) позволила получить новый класс функциональных материалов, который характеризуется структурообразованием на нанометровых масштабах [2]. Широкий спектр технологических приложений стимулирует теоретическое изучение структурных свойств системы ИЖ/блок-сополимер, проводящие и механические свойства которой можно оптимизировать независимо.

В течение последних семи лет появилось несколько экспериментальных работ, посвященных самосборке мицелл из блок-сополимера в ИЖ [3–6]. Было показано, что процесс самосборки в ИЖ характеризуется определенными особенностями, отличными от процессов мицеллообразования в обычных молекулярных растворителях. Например, критическая концентрация мицеллообразования в ИЖ существенно выше, чем в воде. В самой ранней работе [3] на примере четырех амфифильных диблок-сополимеров было продемонстрировано формирование универсальных мицеллярных структур при изменении длины блоков, образующих мицеллярную корону. Растворимым в ИЖ блоком являлся

полиэтиленоксид. При этом были обнаружены отличные от водного раствора особенности, такие, как температурная независимость мицеллярной морфологии в широком интервале температур от 25 до 100⁰С. Экспериментально исследованы условия формирования мицелл в ИЖ из термочувствительного блок-сополимера, имеющего нижнюю и верхнюю критическую температуру мицеллообразования [4; 5]. Полученные результаты показали, что температурой, при которой в ИЖ происходит самосборка блок-сополимера в определенные упорядоченные структуры, можно управлять путем изменения как структуры полимера, так и структуры растворителя, т. е. ИЖ. В работе [6] изучено влияние длины и композиционного состава блок-сополимера на критическую концентрацию мицеллообразования в ИЖ. Процесс самосборки характеризуется аномально слабой зависимостью критической концентрации от длины лиофобного блока по сравнению с аналогичной зависимостью для блок-сополимера в молекулярном растворителе.

Данная публикация является продолжением работы [7], в которой на основе метода PRISM (Polymer Reference Interaction Site Model) исследовалось микрофазное разделение в растворе диблок-сополимера в ИЖ в условиях селективного растворителя. Была получена зависимость среднеполевой температуры спинодали T_S от концентрации сополимера при различных длинах катионного хвоста. В настоящей работе для той же самой системы рассчитывается температура $T_{\text{ОДТ}}$ перехода порядок-беспорядок.

PRISM метод применялся для изучения структуры и фазового поведения расплавов и растворов блок-сополимеров при неявном учете растворителя Швейцером и соавторами в ряде классических работ [8–10]. Сравнения с экспериментальными данными и предсказаниями других теорий показали хорошую точность расчета среднеполевой температуры T_S спинодали микрофазного разделения на основе теории интегральных уравнений, а также возможность расчета температуры $T_{\text{ОДТ}}$ перехода порядок – беспорядок. Авторы данной статьи на протяжении последних лет активно применяют PRISM теорию для изучения чистых ИЖ, бинарных смесей ИЖ/низкомолекулярный растворитель и полимерсодержащих ИЖ [7; 11–14].

Модель изучаемой системы диблок-сополимер/ИЖ и метод PRISM описаны в работе [7].

Теория интегральных уравнений эффективна для изучения фазового поведения полимерных растворов в режимах слабой и средней сегрегации. При этом адекватное описание режима сильной сегрегации практически не доступно для PRISM-метода в силу принципиальных ограничений, лежащих в основе этой теории. PRISM теория хорошо подходит для исследования микросегрегирующей среды, которая при этом в целом остается пространственно однородной. Этот метод не яв-

ляется среднеполевой теорией и включает концентрационные флуктуации всех масштабов. Следовательно, непосредственное предсказание истинной неустойчивости (линии спинодали), сопровождающееся расхождением значения структурного фактора $S(q^*)$ при ненулевом волновом векторе q^* , на основе теории интегральных уравнений невозможно. Однако применение PRISM метода для исследования сополимеров показало, что адекватный расчет температуры микрофазного разделения возможен на основе обратной величины парциального структурного фактора $1/S(q^*)$, который в среднеполевых теориях полимеров и экспериментах по малоугловому рассеянию рассматривается в качестве параметра порядка, стремящегося к нулю на линии спинодали.

Таким образом, в данной работе не рассматривается высокоупорядоченное состояние микрофазно разделенной среды с характерным рядом возможных морфологий. Для этого необходим расчет свободной энергии упорядоченной фазы. Исследуется фазовое поведение системы в режимах слабой и средней сегрегации, когда структурные характеристики раствора являются ориентационно независимыми. Действительно, структура микросегрегирующей полимерной среды может формироваться постепенно при охлаждении в очень широком интервале температур, причем не только в разбавленных и полуразбавленных, но и в концентрированных растворах блок-сополимера [15]. При температуре ниже так называемой среднеполевой температуры T_{MF} постепенно формируются кластеры (мицеллы), и при достижении критической температуры мицеллообразования в системе не остается свободных цепей сополимера. Но система при этом остается неупорядоченной на крупных масштабах. И лишь при понижении до температуры T_{ODT} перехода порядок–беспорядок локальное упорядочение микродоменов переходит в крупномасштабное. Теория интегральных уравнений хорошо описывает такую ситуацию в полимерных растворах и смесях. Процессы самоорганизации блок-сополимера в ИЖ, которые рассматриваются в данной статье, связаны с формированием кластеров с различной степенью пространственных корреляций. Эти процессы непосредственно отражаются на поведении парциальных структурных факторов компонентов системы.

Характерной особенностью растворителя в исследуемой системе является наличие специфической наномасштабной сегрегации, которая возникает в ИЖ вследствие кулоновского взаимодействия между ее полярными компонентами и дисперсионного взаимодействия между неполярными алкильными цепями. Формируется трехмерная сетка ионных каналов и доменов, состоящих из алкильных цепей. Средний размер домена зависит от длины катионного хвоста (алкильной цепи), поэтому именно длина неполярного хвоста является главным параметром, регулирующим масштаб структуры ИЖ для конкретных применений. Осо-

бенности фазового поведения блок-сополимера в ИЖ должны определяться не только ионным характером растворителя, но и его уникальной структурой. Поэтому в работе рассматриваются две различные длины N_B катионного хвоста ИЖ. Это позволит оценить степень влияния структуры растворителя на фазовое поведение диблок-сополимера.

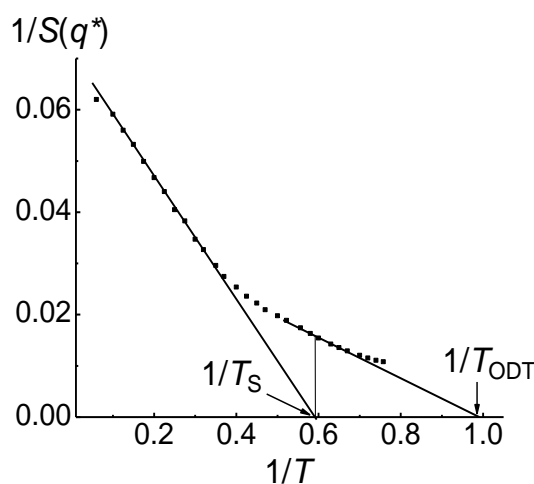


Рис. 1. Зависимость обратной величины интенсивности малоуглового пика $S_E^{-1}(q^*)$ от обратной температуры для М1. $N_B = 5$. $\rho_{\text{pol}} = 0.2$

оценить графически путем экстраполяции касательной к зависимости $S^{-1}(T^I)$ при температуре T_S (рис. 1). Для диблок-сополимеров ширина флуктуационного режима $T_S - T_{\text{ODT}}$ пропорциональна $N^{-1/3}$, где N – длина блок-сополимера [8; 9]. В экспериментальной работе [15] по изучению перехода порядок-беспорядок и критической температуры мицеллообразования в концентрированных растворах блок-сополимера показано, что среднеполевая температура спинодали T_S практически совпадает с критической температурой мицеллообразования. В случае теоретических расчетов линии спинодали на основе теории интегральных уравнений такого совпадения нет, несмотря на несомненную связь этих температур. Это заключение мы делаем на основе следующих косвенных фактов, так как точный расчет критической температуры мицеллообразования в рамках стандартного PRISM метода представляется затруднительным.

Отношение T_S/T_{ODT} для случая, представленного на рис. 1, равно 1.5. При этом интервал между среднеполевой температурой спинодали и температурой перехода порядок-беспорядок приблизительно в 4 раза превосходит разницу $T_S - T_{\text{ODT}} \approx 30$ К, определенную экспериментально

Также как и для расчета температуры спинодали T_S в работе [7] для оценки температуры перехода порядок-беспорядок используется обратная величина интенсивности малоуглового пика. На рис. 1 показана зависимость $S^{-1}(q^*)$ от обратной температуры T^I . Экстраполяция линейного участка зависимости $S^{-1}(T^I)$ позволяет получить температуру спинодали T_S .

Температуру перехода порядок-беспорядок T_{ODT} можно

для концентрированного раствора полистирол-полиизопрен диблок-сополимера в молекулярном растворителе [15]. Отношение температурных интервалов рассматриваемого режима сегрегации определяется отношением длин сополимеров в эксперименте и в данной теоретической работе $(N_{\text{эксп}}/N_{\text{теор}})^{1/3} \approx 3$. Таким образом, полученный нами интервал $T_S - T_{\text{ODT}}$ превосходит оценочную температурную разницу, что может объясняться как спецификой ИЖ по сравнению с молекулярным растворителем, так и несовпадением экспериментальной и теоретической температур спинодали. Действительно, определенная теоретически T_S превосходит критическую температуру мицеллообразования также и по следующей причине. Парные корреляционные функции $g_{EE}(r)$ в области малых расстояний продолжают расти в некотором температурном интервале ниже рассчитанной T_S . Поэтому мы склонны интерпретировать теоретически рассчитанную величину T_S так же как Швейцер [8; 9], а именно как температуру начала интенсивного формирования микродоменов (кластеров). При этом графический метод расчета температуры T_{ODT} , основанный на предварительном нахождении температуры спинодали, дает совпадающую с экспериментом оценку. Таким образом, рассчитанная на основе теории интегральных уравнений температура T_S лежит в интервале между экспериментально определяемыми температурами T_{MF} (конец линейного участка зависимости $S^{-1}(T^{-1})$) и критической температурой мицеллообразования со значительным сдвигом в сторону последней.

Необходимо отметить, что точность определения среднеполевой температуры спинодали T_S , а следовательно, и T_{ODT} зависит от ширины линейного участка зависимости $S^{-1}(T^{-1})$. Поэтому ограничение диапазона рассматриваемых концентраций со стороны низких значений ρ_{Pol} связано именно с уменьшением ширины линейного участка и недостоверностью данных, которые могли бы быть получены с помощью экстраполяции. Со стороны высоких концентраций ограничителем является плохая растворимость блок-сополимера в ИЖ при заданных параметрах системы. Кроме того, не всегда при условии нахождения температуры спинодали T_S удается рассчитать температуру T_{ODT} , поскольку проблемы сходимости численной процедуры решения интегральных уравнений часто не позволяют получить достаточно широкий нелинейный участок функции $S^{-1}(T^{-1})$, определяющий температуру перехода порядок–беспорядок. Именно поэтому интервалы концентраций блок-сополимера, для которых приводится рассчитанная графически температура T_{ODT} , существенно меньше диапазонов концентраций для температуры спинодали [7].

На рис. 2 показана зависимость температуры перехода порядок–беспорядок T_{ODT} в зависимости от концентрации диблок-сополимера ρ_{Pol} для двух моделей М1 и М2 при двух различных длинах N_B катион-

ного хвоста. Температуры выше точки перехода (но ниже соответствующей температуры T_S) соответствуют состоянию неупорядоченных мицелл (мицеллы в жидкоподобном состоянии). Ниже точек перехода мицеллы находятся в высокоупорядоченном состоянии. Несмотря на то, что зависимости $T_{ODT}(\rho_{Pol})$ удалось рассчитать лишь в достаточно узком диапазоне концентраций сополимера, результаты хорошо демонстрируют

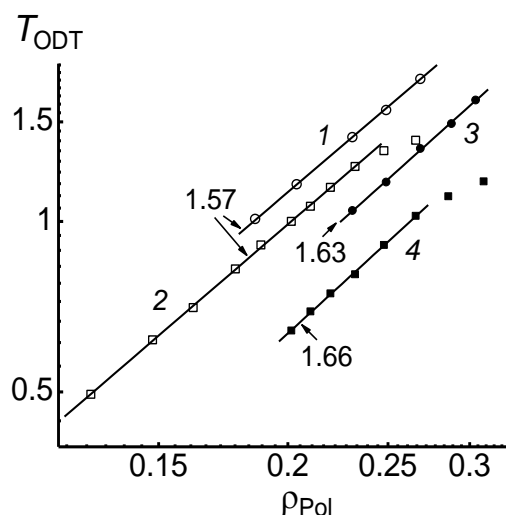


Рис. 2. Температура перехода порядок–беспорядок T_{ODT} как функция концентрации сополимера ρ_{Pol} . 1 – M1, $N_B = 3$; 2 – M1, $N_B = 5$; 3 – M2, $N_B = 3$; 4 – M2, $N_B = 5$. Зависимости построены в билогарифмических координатах со значениями коэффициента линейной аппроксимации

характерные черты ODT рассматриваемой системы.

На каждой из четырех кривых есть диапазоны степенной зависимости $T_{ODT} \sim \rho_{Pol}^v$ с близкими значениями показателя степени. Сравнение с экспериментальными данными отсутствует, так как в работах, посвященных фазовому поведению диблок-сополимеров в ИЖ, не удалось найти зависимости T_{ODT} от объемной доли сополимера в рассматриваемой области концентраций. Отметим, что степенная зависи-

мость температуры T_{ODT} от объемной доли блок-сополимера была неоднократно получена для некоторых концентрированных растворов в молекулярных растворителях, когда переход порядок–беспорядок является непосредственно переходом из состояния локально упорядоченных свободных цепей сополимера в высокоупорядоченное состояние микрофазно разделенной среды [16]. В этом случае среднеполевая температура спинодали практически совпадает с T_{ODT} . Показатель степени для селективного растворителя равен 1.4, в то время как для нейтрального растворителя он равен 1.6. Близость полученных в данной работе значений v с показателем 1.6 может быть как случайной, так и свидетельствующей о неких общих закономерностях фазового поведения различных на первый взгляд систем. В любом случае полученные результаты стимулируют более интенсивные исследования ODT блок-сополимера в ИЖ во всей области концентраций.

Из рис. 2 видно, что увеличение длины катионного хвоста ИЖ на два мономера значительно понижает температуру T_{ODT} , причем с увеличением концентрации сополимера вид зависимостей $T_{ODT}(\rho_{Pol})$ начинает различаться. Однако при одной и той же длине N_B для моделей М1 и М2 виды зависимости $T_{ODT}(\rho_{Pol})$ близки. Разница температур T_{ODT} для растворителей с различными N_B начиная с некоторого значения ρ_{Pol} увеличивается с ростом плотности сополимера аналогично поведению линий спинодали [7].

Очевидно, что при построении теории фазового поведения блок-сополимера в ИЖ необходим учет структуры ионного растворителя. Сложность этого учета обусловлена, в частности, разнообразием и множественностью возможных типов взаимодействия блоков сополимера с полярными и неполярными группами ионов ИЖ. Микроскопическая теория интегральных уравнений позволяет явно учитывать все взаимодействия между различными компонентами сложной системы блок-сополимер/ИЖ, а также химическую структуру ионов и полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00283-а.

Список литературы

1. Hamley I. Block Copolymers. Oxford: Oxford Univ. Press, 1999. 432 p.
2. Ueki T., Watanabe M. // *Macromolecules*. 2008. V. 41, № 11. P. 3739.
3. He Y., Li Z., Simon P., Lodge T.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 8. P. 2745.
4. Ueki T., Watanabe M., Lodge T.P. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 4. P. 1315.
5. Ueki T., Nakamura Y., Lodge T.P., Watanabe M. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 18. P. 7566.
6. Mok M.M., Thiagarajan R., Flores M., Morse D.C., Lodge T.P. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 11. P. 4818.
7. Новоселов А.Р., Павлов А.С., Жеренкова Л.В. // *Вестник ТвГУ. Серия «Химия»*. 2013. № 16. С. 69–78.
8. David E.F., Schweizer K.S. // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 17. P. 5118.
9. Kolbet K.A., Schweizer K.S. // *Macromolecules*. 2000. V. 33, № 4. P. 1425.
10. Hall L.M., Schweizer K.S. // *Macromolecules*. 2011. V. 44, № 8. P. 3149.
11. Zherenkova L.V., Komarov P.V., Pavlov A.S. // *J. Phys. Chem. Letters*. 2010. V. 1, P. 1186–1190.
12. Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров. // *Высокомолекулярное соединение*, А. 2011. Т. 53, №3. С. 416–425.
13. Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Белов А.Н., Павлов А.С. // *Высокомолекулярное соединение*, А. 2012. Т. 54. № 2. С. 281.
14. Жеренкова Л.В., Павлов А.С., Комаров П.В. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 8. С. 1341.

15. Park M.J, Char K., Bang J., Lodge T. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 6. P. 2449.
16. Hanley K.J., Lodge T.P., Huang C.I. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 16. P. 5918.

DIBLOCK COPOLYMER IN AN IONIC LIQUID: THE EFFECT OF THE LENGTH OF CATIONIC TAIL ON THE ORDER–DISORDER TRANSITION TEMPERATURE

A.N. Belov, S.A. Vasiljev, L.V. Zherenkova

Tver State University
Department of General Physics

Microscopic polymer integral equation theory is employed to explore the self-assembly of semidilute diblock copolymer in an ionic liquid as encoded in small-angle partial scattering structure factors. The influence of the length of cationic tail on dependencies of the order–disorder transition temperature on the copolymer concentration is investigated.

Keywords: *ionic liquid, block copolymer, microphase separation, structure factor, integral equation theory.*

Об авторах:

БЕЛОВ Александр Николаевич - старший преподаватель кафедры общей физики ТвГУ, e-mail: phystech_belov@mail.ru

ВАСИЛЬЕВ Сергей Александрович - студент 4 курса физико-технического факультета ТвГУ, техник 2 категории, e-mail: VSA812@yandex.ru

ЖЕРЕНКОВА Любовь Витальевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: zherenkova@mail.ru.

ХАРАКТЕРНЫЕ МАСШТАБЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ В ФАЗЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

А.А. Михеева¹, П.В. Комаров², Л.В. Жеренкова¹

Тверской государственной университет

¹Кафедра общей физики

²Кафедра теоретической физики

На основе теории интегральных уравнений исследуются структурные свойства гибкоцепного симметричного диблок-сополимера в ионной жидкости при двух различных длинах катионного хвоста. Особенное внимание уделяется области между спиноподалью и переходом порядок – беспорядок, в которой мицеллы находятся в неупорядоченном состоянии.

Ключевые слова: ионные жидкости, теория интегральных уравнений, блок-сополимеры, мицеллообразование.

Данная публикация является продолжением работ [1; 2], в которых на основе теории интегральных уравнений, или метода PRISM (Polymer Reference Interaction Site Model), исследовалось микрофазное разделение в растворе диблок-сополимера в ИЖ в условиях селективного растворителя. Были рассчитаны зависимости среднеполевой температуры спиноподали T_S и температура T_{ODT} перехода порядок–беспорядок от концентрации сополимера при различных длинах катионного хвоста. В настоящей работе для той же самой системы на базе метода PRISM исследуются пространственные корреляции при температурах, соответствующих началу образования мицелл и области неупорядоченного состояния полностью сформировавшихся мицелл.

Для правильного описания структурного и фазового поведения растворов блок-сополимера в ИЖ необходим явный учет растворителя, отражающий характерные особенности его структуры и взаимодействий с блоками растворенного сополимера. Перспективы использования метода PRISM при решении данной проблемы определяются ролью и преимуществами метода в сравнении с другими подходами. Основными теоретическими методами на первых этапах построения общей аналитической теории любой полимерной системы являются подходы, которые по современным представлениям относятся к компьютерному эксперименту, как и сама теория интегральных уравнений. Помимо методов компьютерного моделирования, сюда относятся подходы, которые описывают систему в терминах коллективных переменных — потенциальных полей и плотностей [3]. Это различные варианты теоретико-полевых методов самосогласованного поля и динамической теории функционала плотности, методы клеточной динамики и другие подхо-

ды. Континуальные полевые модели исходят из разного рода феноменологических представлений. Например, для вычисления свободной энергии системы обычно используется приближение Флори–Хаггинса. Необходимо отметить, что для изучения микрофазного расслоения в системах, содержащих ИЖ, успешно применяется решётчатая модель типа Флори–Хаггинса [4].

Изучение блок-сополимера в ИЖ на основе компьютерного моделирования встречает многочисленные трудности, поэтому перспектива использования метода PRISM обусловлена в большой степени тем, что в настоящее время этот метод является единственной микроскопической теорией, численная реализация которой возможна на разумных временных масштабах при исследовании фазового поведения блок-сополимера в ИЖ. Преимущества теории интегральных уравнений по сравнению с другими методами компьютерного эксперимента обусловлены следующими факторами. Мезоскопические теоретико-полевые методы активно используются при изучении плотных полимерных систем, содержащих макромолекулы с большой молекулярной массой [3]. В этом случае флуктуационные эффекты не играют заметной роли. Успешно рассматриваются задачи, связанные с формированием пространственно-неоднородных полимерных материалов, возникающих при микрофазном разделении сополимеров. Ограничения теоретико-полевых методов проявляются для систем с сильными локальными корреляциями плотности. В приближении среднего поля результаты могут быть неточными или ошибочными при рассмотрении разбавленных и полуразбавленных полимерных растворов, для блочных сополимеров в непосредственной близости к спинодали, для полиэлектролитных растворов в различных концентрационных режимах и т.д. Таким образом, при изучении фазового поведения блок-сополимеров в ИЖ теория интегральных уравнений может быть задействована в первую очередь именно в тех областях параметров, где предсказания среднеполевых методов крайне ненадежны.

По отношению к эксперименту роль теории интегральных уравнений можно охарактеризовать следующим образом. С одной стороны, основываясь на полученных экспериментальных данных, можно строить максимально реалистичные модели, воспроизводящие данные эксперимента и позволяющие проводить дальнейшие расчеты в областях параметров, не охваченных экспериментом. Таким образом, компьютерный эксперимент может заменить реальный дорогостоящий эксперимент для получения необходимых зависимостей в широком диапазоне полимерных концентраций, длин полимерных цепей, температур и т.д. Кроме того, воспроизведение экспериментальных зависимостей позволит понять, какие типы взаимодействий ответственны за те или иные особенности фазового поведения блок-сополимера в ИЖ. С другой сто-

роны, разработка модели на основе знания о строении ИЖ и возможных типов взаимодействия между растворенным сополимером и ионами растворителя позволяет получить на основе метода PRISM общие универсальные закономерности поведения изучаемой системы, которые определяются типичными особенностями данного класса объектов, но не деталями химического строения отдельно взятого соединения. В этом случае, как и в скейлинговой теории полимеров, основной целью является установление функциональных связей, а не расчет числовых параметров. При этом полученные закономерности позволяют сузить область параметров для постановки эксперимента и подобрать именно те реальные соединения, на основе которых в эксперименте будут воспроизводиться предсказанные теорией особенности фазового поведения. Именно такое взаимодействие теории интегральных уравнений и эксперимента в наибольшей степени обуславливает перспективы использования метода PRISM для изучения системы блок-сополимер/ИЖ. Действительно, огромное разнообразие возможных катионов и анионов, из которых состоит ИЖ, развитые методы их функционализации не могут быть охвачены достаточно дорогостоящими экспериментальными исследованиями. В этом отношении важность компьютерного эксперимента очевидна.

Модель изучаемой системы диблок-сополимер/ИЖ и метод PRISM описаны в работе [1]. В настоящей работе используется набор значений параметров взаимодействия между блоками сополимера, соответствующий модели M1.

Рассмотрим парциальные структурные факторы всех компонент, кроме анионов, при $\rho_{\text{Pol}} = 0.1$ и двух значениях $N_B = 3$ и 5 длины катионного хвоста вблизи линии спинодали (рис. 1). При данной плотности сополимера указанные температуры немного превосходят рассчитанные в работе [1] соответствующие температуры спинодали T_S . Это означает, что в растворе присутствует незначительное количество одиночных цепей сополимера или частично сформированных мицелл.

Положение малоуглового пика определяет характерный масштаб упорядочения $D = 2\pi/q^*$ соответствующего компонента раствора. Из рис. 1,а видно, что при $N_B = 3$ характерный масштаб нерастворимого блока E сополимера, равный 9.3σ , близок к масштабу 8.9σ заряженной группы катиона, а характерный масштаб упорядочения растворимого блока D, равный 7.1σ близок к значению 6.7σ катионного хвоста. Масштаб структурной гетерогенности $D \approx 3.7\sigma$ чистой ИЖ с данной длиной катионного хвоста [5] при рассматриваемых условиях отсутствует. Это означает, что характерное для чистой ИЖ наномасштабное упорядочение разрушается. Доминирующим по интенсивности пиком на структурных факторах катионных групп является второй пик, характеризую-

щий локальное упорядочение, вызванное электростатическим взаимодействием катионных полярных групп.

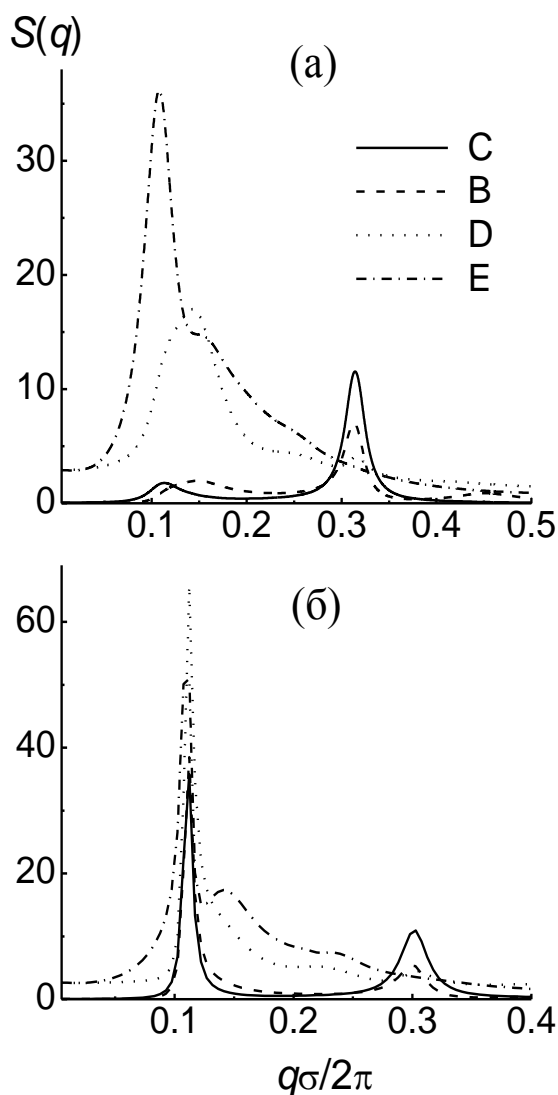


Рис. 1. Структурные факторы $S(q)$ различных компонент раствора при полимерной плотности $\rho_{\text{pol}} = 0.1$. (а) $N_B = 3, T = 0.75$ (б) $N_B = 5, T = 0.63$

длиной катионного хвоста $N_B = 5$ [5]. Интересно, что нерастворимые в ИЖ блоки E, из которых формируются ядра мицелл, имеют дополнительный масштаб упорядочения $D \approx 7\sigma$.

Далее рассмотрим парциальные структурные факторы $S(q)$ компонент при более высокой концентрации сополимера $\rho_{\text{pol}} = 0.25$ и двух

При длине катионного хвоста $N_B = 5$ (рис. 1б) парциальные структурные факторы указывают на значительные отличия структуры раствора по сравнению с более короткими хвостами. В первую очередь заметим, что положения малоугловых пиков всех компонент совпадают, а интенсивность этих пиков существенно превосходит интенсивности остальных пиков при больших значениях волнового числа. Все малоугловые пики значительно уже по сравнению с соответствующими пиками на структурных факторах при $N_B = 3$ и имеют значительно большую интенсивность. Таким образом, формируется единый хорошо выраженный масштаб упорядочения с периодом $D \approx 9\sigma$. Также как и в случае $N_B = 3$, отсутствует масштаб структурной гетерогенности $D \approx 5.3\sigma$ чистой ИЖ с

значениях $N_B = 3$ и 5 длины катионного хвоста (рис. 2). Однако теперь выбранные температуры соответствуют области, лежащей между линией спинодали (рис. 1) и кривой перехода порядок – беспорядок [1; 2], но при этом значительно ближе к температуре спинодали T_S . Рассчитанная в работе [1] среднеполевая температура спинодали T_S характеризует температуру начала интенсивного формирования микродоменов.

Несмотря на то, что выбранные для двух значений N_B температуры отличаются намного больше, чем при $\rho_{Pol} = 0.1$, различие структурных факторов компонент для разных длин катионного хвоста при $\rho_{Pol} = 0.25$ не является настолько значительным.

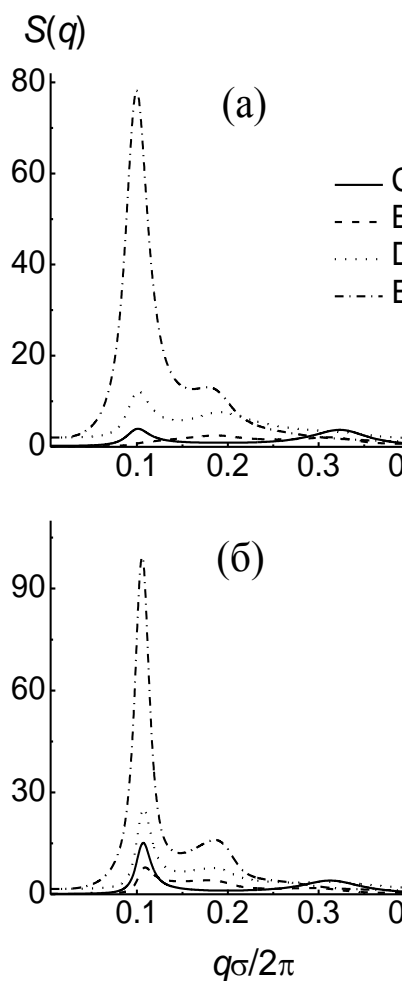


Рис. 2. Структурные факторы $S(q)$ различных компонент раствора при полимерной плотности $\rho_{Pol} = 0.25$. (а) $N_B = 3$, $T = 2.3$ (б) $N_B = 5$, $T = 1.67$

Прежде всего, обратим внимание на тот факт, что при обеих длинах катионного хвоста парциальный структурный фактор нерастворимых в ИЖ блоков E указывает на формирование хорошо выраженного масштаба, равного 9.8σ для $N_B = 3$ и 9.3σ для $N_B = 5$. Однако структурные факторы растворимых блоков D демонстрируют меньшую степень упорядочения. Это отражает тот факт, что лиофобные блоки E диблок-сополимера не целиком упаковываются в ядро мицеллы.

Так же как и при $\rho_{Pol} = 0.1$, не все компоненты раствора с коротким катионным хвостом демонстрируют упорядочение с единым масштабом. Масштаб упорядочения неполярных хвостов катиона равен 5.4σ . Очевидно, что при такой высокой температуре ионы растворителя не формируют характерное для чистой ИЖ промежуточное упорядочение, поэтому упорядочение катионов ИЖ происходит под влиянием микросегрегирующего сополимера. При этом

характерный масштаб упорядочения полярных групп катионов, которые специфически взаимодействуют с растворимым блоком сополимера, совпадает с масштабом упорядочения блоков D и E.

Как видно из анализа приведенных структурных факторов, характерные масштабы упорядочения нерастворимого блока диблок-сополимера в фазе активного мицеллообразования близки для двух приведенных концентраций ρ_{Pol} . За неимением экспериментальных данных для исследуемой системы проведем качественное сравнение с результатами работы [6], в которой изучалось структурное поведение концентрированного раствора диблок-сополимера в селективном молекулярном растворителе. В данной экспериментальной работе среднеполевая температура спинодали понижалась с уменьшением концентрации сополимера, а характерный масштаб упорядочения, рассчитанный по положению первого пика функции малоуглового рассеяния, при температурах в области сформировавшихся мицелл изменялся совсем незначительно. Аналогичная тенденция наблюдается и в нашей работе.

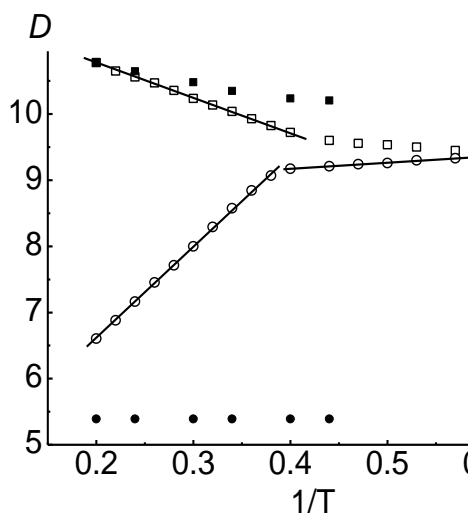


Рис. 3. Зависимость характерного масштаба упорядочения D нерастворимых блоков E сополимера (квадраты) и катионных хвостов (круги) от обратной температуры при $\rho_{Pol} = 0.25$. $N_B = 3$ (закрашенные символы) и 5 (пустые символы)

хвоста. Характер зависимости $D(T^{-1})$ сильно различается для разных N_B . При $N_B = 5$ масштаб упорядочения нерастворимых блоков E сначала линейно уменьшается с понижением температуры, а затем при температуре, совпадающей со среднеполевой температурой спинодали $T_S = 2.3$ [1], зависимость становится совсем слабой. Масштаб упорядочения катион-

Одним из интересных вопросов при исследовании фазового поведения сополимера в селективном растворителе является зависимость характерного масштаба упорядочения от температуры. Например, в работе [6] экспериментально установлено, что при температуре T_{MF} (конец линейной зависимости обратной интенсивности малоуглового пика от обратной температуры) меняется коэффициент линейной зависимости $D(T^{-1})$. На рис. 3 показана зависимость масштаба упорядочения компонент B и E от обратной температуры при двух значениях длины катионного

ных хвостов, напротив, линейно возрастает с уменьшением температуры, однако при температуре 2.6, немного превышающей T_S , зависимость, оставаясь линейной, также становится очень слабой. Таким образом, при $N_B = 5$ переход в режим интенсивного мицеллообразования отражается на зависимости характерного масштаба упорядочения от температуры.

Однако характерный масштаб упорядочения коротких катионных хвостов ($N_B = 3$) при изменении температуры остается постоянным, а вид слабой убывающей зависимости $D(T^{-1})$ для нерастворимых блоков сополимера не изменяется вблизи температуры спинодали, равной 2.6 [1].

Таким образом, характерные масштабы упорядочения различных компонент полуразбавленного раствора диблок-сополимера в ИЖ в области интенсивного мицеллообразования зависят от структуры катионов растворителя. Полученные результаты обосновывают сформулированное в предыдущих работах авторов утверждение о том, что теоретическое изучение фазового поведения раствора диблок-сополимер/ИЖ требует учета структуры растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00283-а.

Список литературы

1. Новоселов А.Р., Павлов А.С., Жеренкова Л.В. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 16. С. 69–78.
2. Белов А.Н., Васильев С.А., Жеренкова Л.В. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 16. С. 79–86.
3. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. М.: Либроком. 2009.
4. Aerov A.A., Khokhlov A.R., Potemkin I.I. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136, P. 014504.
5. Жеренкова Л.В., Павлов А.С., Комаров П.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, № 8. С. 1341.
6. Park M.J, Char K., Bang J., Lodge T. // Macromolecules. 2005. V. 38, № 6. P. 2449.

THE CHARACTERISTIC LENGTHS OF DIBLOCK COPOLYMER IN IONIC LIQUIDS IN THE REGION OF MICELLE FORMATION

A.A. Mikheeva¹, P.V. Komarov², L.V. Zherenkova¹

Tver State University

¹*Department of General Physics*

²*Department of Theoretical Physics*

The structural properties of flexible symmetric diblock copolymer in ionic liquids are investigated on the base of the integral equation theory at two different lengths of cationic tail. Particular emphasis is placed on the region above the order–disorder transition and below the spinodal line, where a disordered phase of micelles is observed.

Keywords: *ionic liquid, block copolymer, microphase separation, structure factor, integral equation theory*

Об авторах:

МИХЕЕВА Анастасия Александровна – студентка 4 курса физико-технического факультета ТвГУ, e-mail: aamikheeva@mail.ru

КОМАРОВ Павел Вячеславович – доцент, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета, e-mail: pv_komarov@mail.ru

ЖЕРЕНКОВА Любовь Витальевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: zherenkova@mail.ru.

ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ИЗ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИАНИОНОВ

П.В. Комаров^{1,2}, В.А. Иванов³

Тверской государственной университет

¹Кафедра теоретической физики

²ИНЭОС РАН, г. Москва

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Физический факультет, Отделение физики твердого тела,

Кафедра физики полимеров и кристаллов

Рассмотрены особенности процессов самоорганизации в водных растворах стержнеобразных полианионов в присутствии стержнеобразных коротких поликатионов.

Ключевые слова: *полиэлектролиты, самосборка, Монте-Карло*

Введение. К важной особенности полиэлектролитов относят явление самосборки – спонтанного/управляемого усложнения молекулярных структур, приобретающих в ходе этого процесса новые свойства. Процесс самосборки реализуется за счет дальнедействующего электростатического взаимодействия (обеспечивающего сближение заряженных молекул и их фрагментов) и короткодействующих межмолекулярных сил (способствующих стабилизации образующихся агрегатов). В результате в растворах могут возникать высокоорганизованные сложнофункциональные супрамолекулярные агрегаты. Считается, что именно феномен самосборки явился главной предпосылкой появления жизни и играет определяющую роль в жизнедеятельности живых систем. Кроме этого, многие структуры, изучаемые супрамолекулярной химией (например, гели), формируются посредством процесса самосборки. Можно сказать, что «инструкции» для формирования объектов с надмолекулярной организацией «закодированы» в строении исходных молекул. В соответствии с современными концепциями существуют два пути реализации самосборки в растворах ПЭ [1; 2] использование: макромолекул с ионогенными группами и использование сурфактантов.

В настоящее время самосборка в растворах полиэлектролитов рассматривается в качестве одного из методов получения наноструктур, наноматериалов по так называемой технологии «снизу-вверх». Для ее реализации необходимо решить следующие задачи: 1) выбрать конструктивные элементы; 2) задать их свойства таким образом, чтобы элементы были способны к упорядочению с образованием заданной структуры; 3) выбрать оптимальные условия (параметры среды, ее состав), при которых возможна реализация процесса самосборки.

Перспективными строительными блоками для создания наноразмерных агрегатов являются так называемые жесткоцепные полиэлектролиты. К ним относятся макромолекулы с ионогенными группами, которые в растворах приобретают сильно вытянутые конформации в сравнении с конформацией статистического клубка, свойственной обычным полимерам. В некоторых случаях, когда размер молекулы сопоставим с длиной сегмента Куна, говорят, что молекула имеет стержнеобразную конформацию. Стержнеобразные строительные блоки могут быть получены из фрагментов молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), рибонуклеиновой кислоты (РНК), F-актина, а также поверхностно модифицированных углеродных нанотрубок, нитеобразных бактериофагов и других наноразмерных объектов. Благодаря простой геометрии, ярко выраженным полиэлектролитным свойствам и хорошо разработанной технике манипулирования стержнеобразные полиэлектролиты наиболее часто используются в качестве экспериментальных и теоретических систем для изучения процессов самосборки [3–15].

В присутствии многовалентных контр/макро ионов фазовое поведение стержнеобразных ПЭ становится достаточно сложным благодаря возникновению короткодействующего притяжения вследствие эффекта перезарядки, вызванного агрегацией контрионов. Посредством введения дополнительного низкомолекулярного электролита в раствор можно управлять конкуренцией между дальнедействующим отталкиванием одноименно заряженных полиионов и индуцированным контрионами короткодействующим притяжением. Это позволяет формировать различные пространственные упорядочения из жесткоцепных молекул [16–19].

Однако многие вопросы в этой области являются нерешенными, например влияние строения макроионов на морфологию возникающих агрегатов, выбор оптимального способа манипулирования готовыми агрегатами. Также актуальной задачей является разработка теоретических методов, направленных на предсказание эволюции полиэлектролитных систем.

Среди теоретических подходов, с успехом применявшихся при описании разбавленных растворов полиэлектролитов и особенностей конформационного поведения отдельных заряженных макромолекул, прежде всего следует упомянуть скейлинговые теории [20; 21]. Для полуразбавленных растворов успешно применяются традиционные методы статистической физики. Здесь следует отметить предложенный Борю и Ерухимовичем способ описания корреляций в растворе гибкоцепного полиэлектролита в приближении случайных фаз и на основе метода среднего поля [22]. Полученное ими выражение для структурного фактора в настоящее время успешно применяется при

анализе экспериментальных кривых интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов на растворах полиэлектролитов. С использованием данной теоретической модели был проведен подробный анализ фазового поведения растворов слабозаряженных ПЭ в различных режимах [22–29].

Кроме перечисленных выше методов, используемых для описания равновесных свойств растворов полиэлектролитов, хорошо себя зарекомендовали микроскопические подходы, основанные на теории интегральных уравнений жидкого состояния и обобщении теории интегральных уравнений жидкого состояния на полимерный случай – так называемое PRISM-приближение (Polymer Reference Interaction Site Model) [24–29]. Безусловным преимуществом этого метода является возможность изучения растворов полиионов с большими молекулярными массами, исходя лишь из деталей химического строения молекул и заданных потенциалов взаимодействия их звеньев.

Сравнение результатов расчетов, выполненных в рамках PRISM-приближения и прямого компьютерного моделирования на основе метода Монте-Карло (МК) для сильнозаряженных стержнеобразных молекул с явным учетом контрионов, показывает, что при температурах ниже порога Маннинга теория интегральных уравнений не обеспечивает точного количественного согласия с результатами прямого компьютерного моделирования [30]. В работе [30] показано, что причиной падения точности PRISM-приближения в области низких температур является образование локально анизотропных структур с ЖК-упорядочением.

Как известно, взаимодействие полиэлектролитов с мультивалентными контрионами может сопровождаться процессом формирования различных агрегатов. Было установлено, что некоторые биополимеры в присутствии мультивалентных контрионов могут конденсироваться в водорастворимые агрегаты, называемые *пучками*. Это явление наблюдается для длинных и коротких фрагментов молекул ДНК, для молекул F-актина, углеродных нанотрубок, fd-вирусов и т.д. Наиболее сложные агрегаты могут быть получены в растворах упомянутых выше анионных полиэлектролитов в присутствии различных катионных сополимеров (в частности, диблочных полиэлектролитов, катионных сурфактантов и т.д.). В зависимости от концентрации противоположно заряженных сополимеров, гибкости цепей полианионов было обнаружено формирование различных трехмерных структур, таких, как *сферические* и *цилиндрические* мицеллы в *кубической, гексагональной, ламеллярной* и *инвертированной гексагональной* фазах [1; 31–33]. Необходимо отметить, что в большинстве работ авторы, как правило, рассматривают агрегационные

процессы в присутствии изотропных сферических контрионов или гомогенных цепных поликонтрионов. Вместе с тем можно предположить, что химическое строение мезоскопических поливалентных контрионов может оказывать критическое влияние на конечную структуру формируемых агрегатов.

Данная работа является продолжением работ [18; 19]. В статье рассмотрены растворы, содержащие стержнеобразные полианионы в присутствии поликатионов с анизотропным распределением заряда в бессолевым разбавленном растворе, для изучения вопроса, как контролировать процесс агрегации с целью получения квазидвумерных (плоских) и других агрегатов на основе стержнеобразных полиэлектролитных молекул.

Модель. Рассмотрен разбавленный бессолевой раствор, содержащий стержнеобразные сильнозаряженные полианионы (подсистема *A*), которые могут быть использованы в качестве модели жесткоцепных фрагментов различных полимерных молекул, например ДНК. Также в растворе присутствуют положительно заряженные короткие цепи диблок и триблок сополимеров, состоящие из звеньев с положительным зарядом (подсистема *B*) и последовательности нейтральных звеньев (подсистема *C*), (рис. 1), где представлены все параметры изучаемой системы. Предполагается, что растворитель является непрерывной средой, характеризуемой константой диэлектрической проницаемости ϵ . Все цепи являются гидрофильными и состоят из звеньев диаметра $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C$.

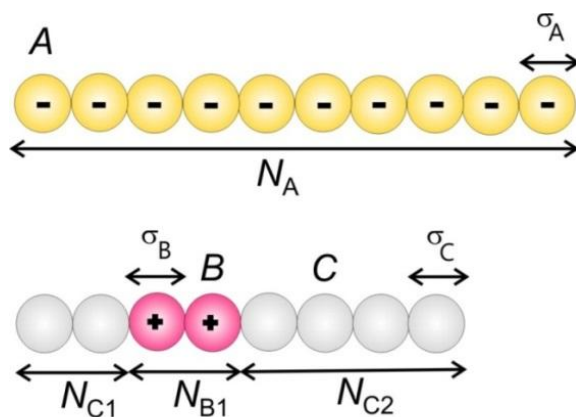


Рис. 1. Компоненты модели: *A* (полианион), *B* (заряженный силовой центр) и *C* (нейтральные блоки)

Длины полианиона и блоков поликатиона задаются числом звеньев N_A, N_B, N_{C1} и N_{C2} . Каждый мономер полианиона несет на себе заряд $q_i^A = Z_i^A |e|$, $Z_i^A < 1$. Заряженный мономер катионной цепи имеет такой же заряд противоположного знака $q_i^B = Z_i^B |e|$ ($Z_i^B > 1$), т.е. $|Z_i^A| = Z_i^B = Z$. Для подсистемы *C* предполагается $q_i^C = 0$

($Z_i^C = 0$). Среднечисленная плотность полианионов составляет $\rho_A = 0.001$ (разбавленный раствор). В соответствии с условием электронейтральности имеем $\rho_B = \rho_A$, $\rho_C = (N_{C1} + N_{C2})\rho_A$. Таким образом, полное число силовых центров в системе $N = n_A N_A (N_{C1} + N_{C2} + N_B + 1)$, где $n_A \equiv L$ – число полианионных цепей.

Полная потенциальная энергия молекул представляет собой сумму короткодействующего отталкивающего потенциала (потенциала “мягких” сфер) и кулоновского потенциала:

$$U = \sum_{\substack{i,j,i \neq j \\ \alpha,\beta}} k_B T_0 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}^{\alpha\beta}} \right)^{12} + \sum_{\substack{i,j,i \neq j \\ \alpha,\beta}} k_B T_0 \frac{\gamma}{r_{ij}^{\alpha\beta}}, \quad (1)$$

где $r_{ij}^{\alpha\beta} = |\mathbf{r}_i^\alpha - \mathbf{r}_j^\beta|$ – расстояние между несвязанными частицами i и j ($\alpha, \beta = A, B, C$), $\gamma / \sigma = Z^2 e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T_0$ ($T_0 = 298\text{K}$) – параметр зацепления (длина Бьеррума, умноженная на Z^2). В расчетах γ варьировалась в диапазоне от 1 до 100. Исходя из факта, что длина Бьеррума для воды при нормальных условиях $\sim 7.1\text{\AA}$, в расчетах подразумевается, что заряд у силовых центров A и B варьируется от 1 до 10, т.е. $Z = 1$ для $\Gamma = 1$ и $Z = 10$ для $\Gamma = 100$. Кроме того, очевидно, что изменение γ может быть связано с изменением температуры среды T , и как изменение диэлектрической проницаемости растворителя ϵ . Отметим, что при $\gamma \rightarrow \infty$ упорядочение и агрегация полиионов усиливают локальную анизотропию системы, что является дополнительными источниками отклонений результатов, получаемых с помощью теории PRISM от расчетов методом Монте-Карло [30]. Таким образом, в режиме сильной агрегации теория интегральных уравнений становится не работоспособной.

Моделирование производилось методом МК в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Длина ребра ячейки выбиралась исходя из сохранения среднечисленной плотности для полианионов $\rho_A = 0.001$. Как и в [18; 19; 30] для реализации модели была использована стандартная схема Метрополиса [34]. Для правильного учета энергетического вклада дальнедействующего кулоновского потенциала использовалась техника суммирования Эвальда [35]. Для каждого набора параметров расчета было выполнено как минимум 200000МК шагов расчетной схемы, после того, как система переходила в равновесное состояние.

Для изучения структурных характеристик модельной системы было рассмотрено поведение парциальных статических структурных факторов для полианионов и поликатионов $S_\alpha(q)$, $\alpha = A, B$.

Для оценки степени упорядочения в системе рассчитывался параметр порядка Λ . Он равен максимальному элементу $\lambda_{\tau\nu}$ диагональной матрицы:

$$\lambda_{\tau\nu} = \frac{1}{2n_A} \sum_{l=1}^{n_A} \left[3 \frac{b_{l,\tau} b_{l,\nu}}{b_l^2} - \delta_{\tau\nu} \right], \quad (2)$$

где $\tau, \nu = x, y, z$; $b_{i,\tau}$ и $b_{i,\nu}$ – проекции полианиона с номером i на оси τ и ν соответственно; $\delta_{\tau\nu}$ – символ Кронекера.

Результаты. Поскольку химическое строение мезоскопических поливалентных контрионов оказывает критическое влияние на конечную структуру формируемых агрегатов [18; 19], можно утверждать, что структура поликатионов является средством управления пространственной структурой агрегатов, формируемых стержнеобразными полиэлектролитами в водном растворе.

В рамках сформулированной модели были рассмотрены две системы, содержащие одинаковое число силовых центров одинакового диаметра $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_C = 1$. Число полианионов $L = 12$, а число СЦ у аниона $N_A = 10$. В качестве поликатионов рассмотрим молекулы из трех СЦ с одним заряженным центром, причем в первом случае он является концевым ($N_B = 1, N_{C1} = 0, N_{C2} = 2$), а во втором – располагается в середине ($N_B = 1, N_{C1} = 1, N_{C2} = 1$). Таким образом, поликатионы можно условно представить как *BCC* и *CBC*, в порядке следования их силовых центров. Будем полагать, что силовые центры A и B на полианионе и поликатионе несут одинаковые заряды противоположного знака. Величина заряда регулируется параметром Z , а γ выступает в качестве силовой константы, регулирующей силу электростатического взаимодействия.

На рис. 2 показаны зависимости параметра ориентационного порядка (2) для систем с поликатионами вида *BCC* и *CBC*. Для асимметрично заряженных поликатионов полученная зависимость $\Lambda(\gamma)$ имеет тот же вид, что и для лентообразных агрегатов в случае $L = 9$ [19]. Положения порогового значения $\gamma_T \sim 30\sigma$, отвечающего переходу подсистемы полианионов из хаотического в агрегированное высокоупорядоченное состояние, также совпадают. В случае симметричных поликатионов *CBC* вид $\Lambda(\gamma)$ сильно изменяется. Как видно из рисунка, окончательный переход системы из хаотического в упорядоченное состояние, на достигнутых временах моделирования (1000000МК шагов), происходит при больших значениях $\gamma \geq 80\sigma$. В области γ от $\sim 30\sigma$ до $\sim 70\sigma$ наблюдается постепенный рост параметра порядка. Можно предположить, что для завершения перехода не достаточно выбранного времени моделирования.

Визуализация конечного состояния показывает, что в системе,

содержащей асимметричные поликатионы, возникают правильные лентообразные агрегаты (рис. 3). Интересно, что в случае симметричных поликатионов возникают агрегаты «8»-образной морфологии. Это можно объяснить тем, что облако сконденсированных поликатионов стремится организовать таким образом, что тройки катионов образуют равнобедренный треугольник в плоскости, перпендикулярной к полианиону (рис. 4). В результате стерического взаимодействия облаков конденсированных поликатионов полианионы стыкуются таким образом, что формируемая ими поверхность загибается на угол 60° и формируется цилиндрический агрегат из 6 молекул. Очевидно, что специфика формируемого облака из сконденсированных поликатионов влияет на процесс слияния полианионов. Также можно отметить, что благодаря специфике выравнивания поликатионов формируемые агрегаты приобретают большую жесткость, что проявляется в более высоком, чем в случае лентообразных агрегатов, значении параметра порядка в конечном состоянии для $\gamma > 80\sigma$. Как видно из рис. 3, $\Lambda \sim 1$, т.е. полианионы в агрегате располагаются практически параллельно друг другу.

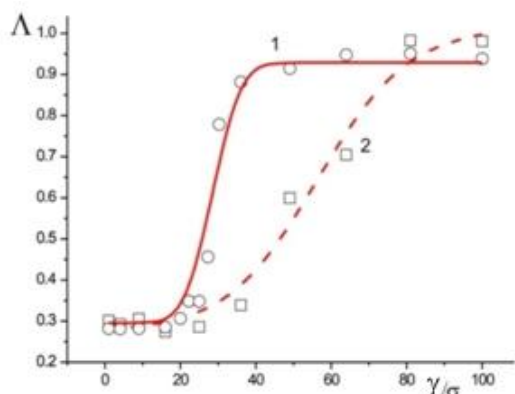


Рис. 2. Параметр порядка в зависимости от параметра зацепления для системы из $L = 12$ ($N_A = 10$) стержнеобразных полианионов и поликатионов с $N_B = 1$. 1) $N_{C1} = 0$, $N_{C2} = 2$, 2) $N_{C1} = 1$, $N_{C2} = 1$

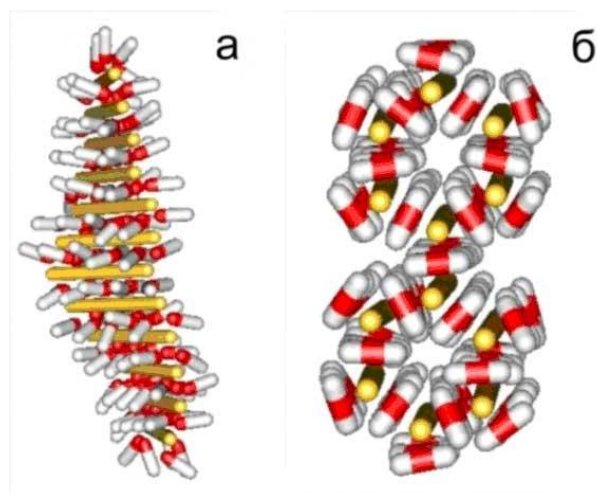


Рис. 3. Визуализация конечных состояний систем из $L = 12$ ($N_A = 10$) стержнеобразных полианионов и поликатионов структуры: а – ВСС, б – СВС. Поликатионы показаны желтым цветом, заряженные и нейтральные СЦ на поликатионах соответственно красным и белым

Как и в случае исследования лентообразных агрегатов в [18; 19], для изучения термодинамической стабильности конечного состояния была рассчитана средняя потенциальная энергия систем при $\gamma = 100 \sigma$ по достижении 1000000 МК шагов моделирования (см. рис. 4). Использовалось несколько начальных конфигураций: *i*) лентообразная, *ii*) двойной слой, *iii*) пучок и *iv*) цилиндр.

В случае поликатионов вида *BCC* лентообразное конечное состояние обладает наименьшей потенциальной энергией. Очевидно (см. рис. 4), что дальнейший ход эволюции в случае асимметричных поликатионов должен развиваться по направлению постепенной трансформации агрегатов к лентообразной морфологии.

Для поликатионов *CBC* наименьшей энергией обладают агрегаты в виде цифры "8". Агрегат, получившийся из начальной конфигурации (*ii*), практически завершил свою трансформацию. В остальных случаях агрегаты еще остаются в состоянии структурной перестройки. Следует отметить, что такая трансформация является достаточно длительным процессом, поскольку значение энергии для конечного состояния агрегата в виде "змейки Рубика" является близким к значению энергии для наиболее энергетически выгодного состояния.

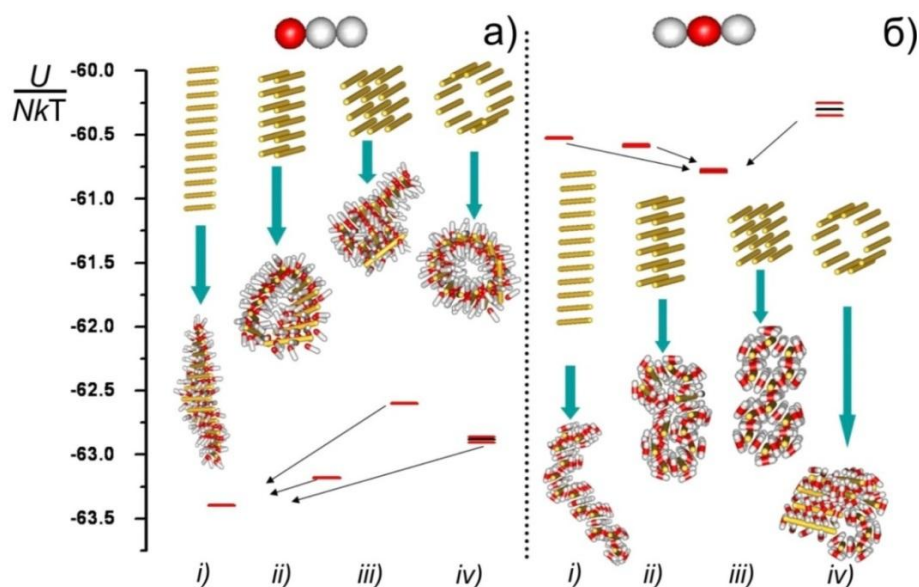


Рис. 4. Сравнение средней удельной потенциальной энергии конечных состояний систем при достижении 1,000,000МК шагов моделирования. На рисунке показаны различные начальные упорядочения полианионов [(*i*) лентообразное, (*ii,iii*) пучок, (*iv*) цилиндрическое] и примеры конечных состояний. а) В системе присутствуют катионные цепи вида *BCC*, и б) *CBC*. $L = 9$, $\rho_A = 0.001$ и $\gamma = 100\sigma$. Черными линиями показаны значения потенциальной энергии, красными линиями показаны интервалы ошибки вычисления энергии. Черными стрелками показаны предполагаемые направления эволюции систем

Это означает, что дальнейшая трансформация возможна в результате накопления температурных флуктуаций. Также следует отметить более низкое по модулю значение энергии для наиболее энергетически выгодных агрегатов в случае *СВС* поликатионов в сравнении со случаем *ВСС* поликатионов.

Очевидно, что это является следствием особенностей стерического взаимодействия между нейтральными хвостами полианионов. В заключение приведем иллюстрацию влияния числа полианионов L на морфологию конечного состояния системы (рис. 5).

Выводы. В результате выполненных исследований было установлено, что в бессолево разбавленном растворе жесткоцепных полианионов в присутствии коротких катионных цепей по достижению пороговых значений параметра зацепления γ_T в системе могут спонтанно формироваться стабильные лентообразные и цилиндрические агрегаты.

Полученные результаты могут быть использованы для получения упорядоченных массивов из различных жесткоцепных макромолекул, например фрагментов молекул ДНК. Кроме того, полученные результаты являются вкладом в разработку теоретических основ управляемой самосборки наноразмерных конструктивных блоков.

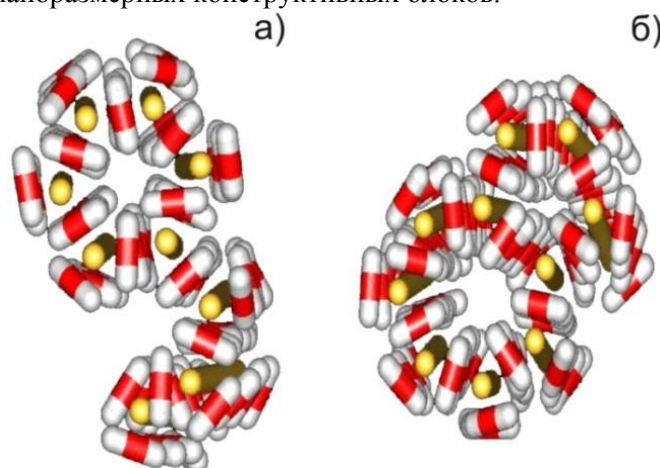


Рис. 5. Визуализация конечных состояний систем из а) $L = 9$ и б) $L = 10$ стержнеобразных полианионов ($N_A = 10$) и поликатионов с $N_B = 1$, $N_{C1} = 1$ и $N_{C2} = 1$. Поликатионы показаны желтым цветом, заряженные и нейтральные СЦ на поликатионах соответственно красным и белым

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-91334_ННИО-а).

Список литературы

1. Kotz J., Kosmella S., Beitz T. // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V.26, № 8. P. 1199–1231.
2. Dobrynin A.V. // *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* 2008. V.13, № 6. P. 376–388.
3. Angelini T.E., Liang H., Wriggers W., Wong G.C.L. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2003. V.100, № 15. P. 8634–8637.
4. Tang J.X., Janmey P.A. // *J. Biol. Chem.* 1996. V. 271, № 15. P.8556–8563.
5. Tang J.X., Wong S., Tran P.T., Janmey P.A. // *Ber. Buns. Ges. Phys. Chem.* 1996. V. 100, № 6. P. 796–806.
6. Needleman D.J., Ojeda-Lopez M.A., Raviv U., Miller H.P., Wilson L., Safinya C.R. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2004. V. 101, № 46. P. 16099–16103.
7. Tang, J., Wong S., Tran P., Janmey P. Cation induced bundle formation of rodlike polyelectrolytes // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 796–806.
8. Ray J., Manning G. // *Langmuir.* 1994. V. 10, № 7. P. 2450–2461.
9. Grønbech-Jensen N., Mashl R., Bruinsma R., Gelbart W.M. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78, № 12. P. 2477–2480.
10. Stevens M.J. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82, № 1. P. 101–104.
11. Комаров П.В., Жеренкова Л.В., Халатур П.Г. // *Коллоидный журнал.* 2007. Т. 69, № 6. С. 706–717.
12. Komarov P.V., Zherenkova L.V., Khalatur P.G. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128, № 12. P. 124909–11.
13. Жеренкова Л.В., Комаров П.В., Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // *Доклады академии наук.* 2008. Т. 421, № 4. С. 502–505.
14. Комаров П.В., Жеренкова Л.В. // *Коллоидный журнал.* 2011. Т. 73, № 2. С. 206–214.
15. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Жеренкова Л.В., Кутилин П.С., Комаров П.В. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2013. Т. 15, № 2, С.165–172.
16. Wong G.C.L. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2006. V.11, №6. P.310–315.
17. Wong G.C.L., Pollack L. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2010. V. 61. P. 171–189.
18. Komarov P.V., Zherenkova L.V., Khalatur P.G. // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 420, № 1–3. P. 29–34.
19. Komarov P.V., Zherenkova L.V., Khalatura P.G., Reineker P. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125, № 15. P. 154906–154911.
20. Schiessel H., Pincus P. // *Macromolecules.* 1998. V. 31, № 22. P. 7953–7959.
21. Dobrynin A.V., Rubinstein M., Obukhov S.P. // *Macromolecules.* 1996. V. 29, № 8. P. 2974–2979.
22. Borue V.Y., Erukhimovich I.Ya. // *Macromolecules.* 1988. V. 21, № 11. P. 3240–3249.

23. Dormidontova E.E., Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R. // *Macromol. Theory Simul.* 1994. V. 3, № 3. P. 661–675.
24. Shew C.Y., Yethiraj A. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106, № 13. P. 5706–5720.
25. Shew C.Y., Yethiraj A. // *J. Chem. Phys.* 1999. V.110, №11. P.5437–5444.
26. Shew C.Y., Yethiraj A. // *J. Chem. Phys.* 1999. V.110, №23. P.11599–11608.
27. Dumitrowska M., Belloni L. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109, № 11. P.4659–4670.
28. Криксин Ю.А., Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // *Математическое моделирование.* 2000. Т. 12, № 10. С. 110–120.
29. Zherenkova L.V., Kriksin Y.A., Talitskikh S.K., Khalatur P.G. // *Polymer Science A.* 2002. V. 44, № 7. P. 791–799.
30. Березкин А.В., Комаров П.В., Талицких С.К., Халатур П.Г. // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2003. Т. 45. № 5. С. 804–813.
31. Thünemann A.F. // *Prog. Polym. Sci.* 2002. V. 27, № 8. P. 1473–1572.
32. Förster S., Plantenberg T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41, № 5. P. 689–714
33. Ikkalaa O., Brinke G. // *Chem. Commun.* 2004. № 19. P. 2131–2137.
34. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N., Teller E. // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21, № 6. P. 1087–1092.
35. Ewald P. // *Annalen der Physik.* 1921. V. 369, № 3. P. 253–287.

Formation of Supramolecular Agregates of Rigid-Polyanions

P.V. Komarov^{1,2}, V.A. Ivanov³

¹Tver State University

²INEOS, RAS, Moscow

³Lomonosov Moscow State University

The features of the processes of self-organization in aqueous solutions in the presence of polyanions rod rod short polycations.

Keywords: *polyelectrolytes, self-assembly, Monte Carlo*

Об авторах:

КОМАРОВ Павел Вячеславович – доцент, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета, старший научный сотрудник ИНЭОС РАН, e-mail: pv_komarov@mail.ru

ИВАНОВ Виктор Александрович – доцент, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полимеров и кристаллов, МГУ имени М.В. Ломоносова, e-mail:ivanov@poly.phys.msu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.Е. Ситникова¹, С.Д. Хижняк¹, И.С. Курындин², Г.К. Ельяшевич²,
П.М. Пахомов¹

2. ¹Тверской государственной университет

3. *Кафедра физической химии*

4. ²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Исследована морфология пористых пленок полиэтилена (ПЭ), полученных в процессе, основанном на экструзии расплава. С помощью методов ИК- и УФ-спектроскопии сделаны выводы об однородности пористого материала, определена общая пористость образцов, а также средние диаметры пор и их распределение по размерам.

Ключевые слова: пористые пленки, полиэтилен, спектроскопический подход, общая пористость, распределение пор по размерам.

Формирование различных пористых полимерных материалов является актуальной проблемой науки и технологии высокомолекулярных соединений. Пористые полимеры находят применение в промышленности в качестве тепло- и звукоизолирующих, демпфирующих материалов, элементов облегченных конструкций; в быту, медицине и химической технологии – в качестве адсорбентов, впитывающих материалов, хроматографических сорбентов и носителей [1; 2]. Они незаменимы в технологии фильтрации. Одной из важных характеристик полимерных мембран при их эксплуатации является химическая стойкость по отношению как к компонентам разделяемой смеси, так и к веществам, используемым в качестве вспомогательных. Особое внимание уделяется пористым материалам из такого традиционного полимера, как полиэтилен [3; 4], который характеризуется высокой химической стойкостью по отношению к органическим растворителям, кислотам и щелочам. К пористым пленкам, используемым как мембраны в процессах фильтрации и разделения жидких сред, предъявляются особые требования относительно размера пор. Таким образом, важной задачей является разработка эффективных методов, позволяющих характеризовать размеры пор в пористых материалах, что и является целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Пористые пленки были получены из линейного полиэтилена высокой плотности с $M_w = 2.5 \times 10^5$, $M_w / M_n = 9.6$ и температурой плавления $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$. Процесс формирования пористой структуры пленок включает ряд последовательных стадий: экструзия расплава полимера через плоскощелевую фильеру, отжиг в изометрических условиях при температуре 130°C , одноосное растяжение при комнатной температуре

(так называемая «холодная» вытяжка, именно на этой стадии происходит непосредственно процесс порообразования) и термофиксация сформированной пористой структуры выдерживанием при повышенной температуре [3; 4]. С целью увеличения размера пор полученные в процессе «холодной» вытяжки пористые пленки (ПЭ-1) подвергали дополнительной вытяжке при повышенной температуре. Пленки ПЭ-2 были получены вытяжкой образцов ПЭ-1 в 2 раза при температуре 110°C (первая «горячая» вытяжка). Пленки ПЭ-3 были приготовлены растяжением образцов ПЭ-2 при тех же условиях (вторая «горячая» вытяжка).

В качестве сравнения были исследованы также монолитные пленки сразу после экструзии.

Общую пористость образцов (P) измеряли гравиметрическим методом и рассчитывали по формуле [4]:

$$P = [(\rho - \rho_p) / \rho] \cdot 100 \% , \quad (1)$$

где ρ – плотность монолитного образца ПЭ высокой плотности, которая составляла 950 кг/м³; ρ_p – плотность пористой пленки, определенная взвешиванием.

Исследуемые пористые ПЭ пленки имели характеристики указанные ниже в таблице.

Т а б л и ц а

Характеристики пористых ПЭ пленок

	ПЭ-1	ПЭ-2	ПЭ-3
Толщина, мкм	17	13	8
Общая пористость, % (гравиметрический метод)	39	52	58

Спектроскопический метод [5; 6] был использован для определения общей пористости образцов и распределения пор по размерам. В этом случае оцениваются размеры всех типов пустот: сквозных, открытых к поверхности и замкнутых пор.

При прохождении электромагнитного излучения через полимерный образец толщиной l происходит ослабление падающего излучения за счет процессов поглощения и рассеяния. Уменьшение интенсивности падающего света пропорционально коэффициенту ослабления или экстинкции ε , включающего в себя компоненты поглощения ε_A и рассеяния ε_S , связанные между собой следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_S, \quad (2)$$

$$\varepsilon_A = \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I} = \frac{D}{l} \quad \text{или} \quad D = \varepsilon_A l = k_A c l, \quad (3)$$

$$\varepsilon_S = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I_S} = \frac{S}{l} \quad \text{или} \quad S = \varepsilon_S l \sim k_S c l, \quad (4)$$

где D – оптическая плотность; S – величина рассеяния излучения; k_A и k_S – коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно; c – концентрация поглощающих или рассеивающих центров; I_0 – интенсивность падающего света; I_S и I – соответственно интенсивности рассеянного и прошедшего через образец излучения.

Для наблюдения эффекта рассеяния также должны выполняться два условия:

$$\Delta n = |n_M - n_C| > 0, \quad 5)$$

$$\Delta \rho = |\rho_M - \rho_C| > 0, \quad 6)$$

где ρ_M , n_M и ρ_C , n_C – соответственно плотности и показатели преломления материала матрицы и рассеивающих частиц.

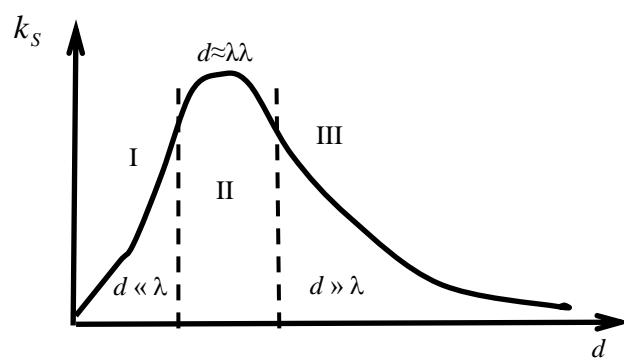


Рис. 1. Зависимость коэффициента рассеяния от размера рассеивающих частиц:

I – область рэлеевского рассеяния; II – область дифракционного рассеяния; III – область рассеяния Ми; d – размер рассеивающего объекта, λ – длина волны падающего на образец излучения

В зависимости от соотношения между размерами рассеивающих частиц (в нашем случае – пор) и длиной волны проходящего через образец электромагнитного излучения доля рассеянного света будет различной. На рис. 1 представлена зависимость коэффициента рассеяния k_S для случая рэлеевского рассеяния, рассеяния Ми и дифракционного рассеяния. Максимальный эффект рассеяния достигается в случае, когда размеры пор сопоставимы с длиной волны падающего излучения. Исключая эффект поглощения излучения самим полимером (путем вычитания из спектра пористого образца спектра монолитного той же толщины для всего доступного диапазона, например ИК), получим спектр рассеяния падающего излучения пористым образцом. Зная, что максимальный коэффициент рассеяния достигается в случае $d \approx \lambda$, путем дифференцирования кривой рассеяния пористого полимера получим распределение пор по размерам. В случае гауссова распределения пор точка перегиба на кривой рассеяния будет соответствовать среднему диаметру пор.

Общую пористость образца определяют как отношение объема всех пор к полному объему пористого образца. Толщина пористого материала l является суммой толщин монолитной l_M и пористой l_P частей: $l = l_M + l_P$. При оценке толщины пленки измеряется мнимая толщина l . Для монолитной пленки l и l_M будут совпадать. Таким образом, с увеличением доли свободного объема в полимерного образце для одной и той же эффективной толщины происходит уменьшение содержания полимера в пленке. Другими словами, чем меньше пористость образца, тем больше будет интенсивность поглощенного излучения. Для оценки общей пористости использовали аналитическую полосу поглощения, обладающую достаточной интенсивностью для данной толщины образца. При одной и той же толщине пленки экстинкция монолитного образца будет выше, чем для пористого. Таким образом, можно рассчитать общую пористость полимерной пленки по формуле

$$\alpha = \frac{\varepsilon_A^0 - \varepsilon_A}{\varepsilon_A^0} 100\%, \quad 7)$$

где ε_A^0 и ε_A – значения экстинкции, обусловленные поглощением монолитного и пористого образцов соответственно, определяя оптическую плотность D в максимуме выбранной ИК-полосы поглощения.

Основными методами исследования являлись методы оптической (ИК и УФ) спектроскопии. Запись ИК-спектров в среднем диапазоне (от 400 до 7000 см^{-1} или от 1,4 до 25,0 $\mu\text{м}$) осуществляли на Фурье-ИК-спектрометре «Equinox 55». Электронные спектры в видимой и УФ области (от 190 до 900 нм) записывали на спектрометре «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific». Оптические спектры записывались в разных участках пленки, а затем определялись усредненные показатели. В качестве независимого контролирующего метода использовался метод сканирующей электронной микроскопии. Размеры и распределение пор в объеме полимерной матрицы анализировали с помощью электронного микроскопа «JEOL 6610LV».

Результаты и обсуждение

Метод ИК-спектроскопии. Как видно из ИК спектров, пленка ПЭ-1 (рис. 2, а), полученная с использованием холодной вытяжки, имеет более неоднородную структуру (т.е. имеет поры с большим разбросом по размерам в различных участках пленки), чем пленки, полученные при первой и второй горячей вытяжке (рис. 2, б, в).

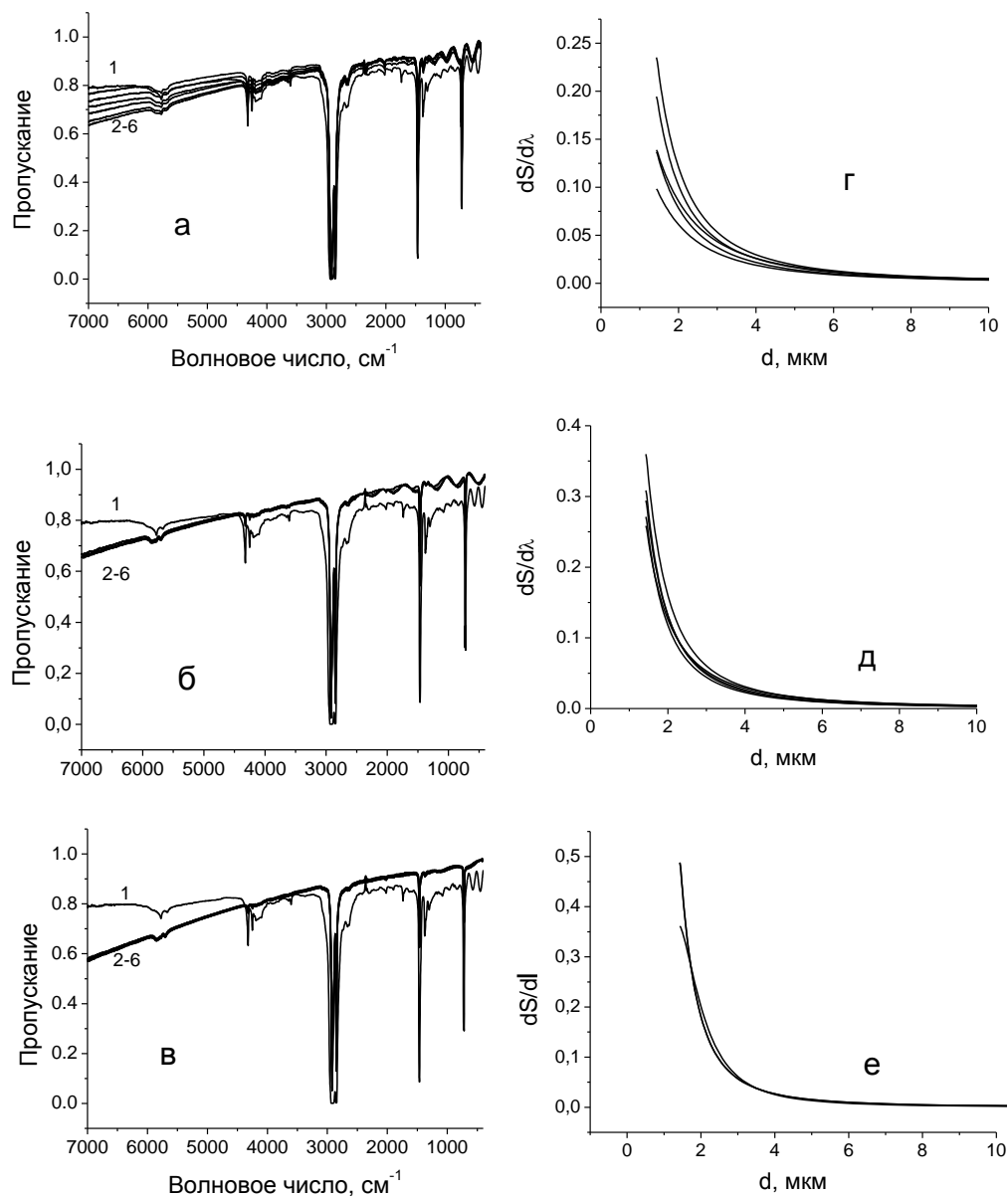


Рис. 2. ИК-спектры ПЭ пленок: ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б) и ПЭ-3 (в) и распределения пор по размерам для ПЭ-1 (г), ПЭ-2 (д) и ПЭ-3 (е), где 1 – спектр монолитной пленки ПЭ, 2–6 – спектры, записанные в разных местах пористых пленок

Полученное с помощью ИК спектроскопического метода распределение пор по размерам (рис.2, г, д, е) показывает, что средний размер пор лежит за пределами используемого ИК диапазона. Но даже этих данных достаточно, чтобы сделать определенные выводы. Например, при расположении на одном графике по одному характерному спектру

от каждой пленки (рис. 3, а) видно, что наибольшие размеры пор имеют пленки ПЭ-3, а наименьшие – ПЭ-1.

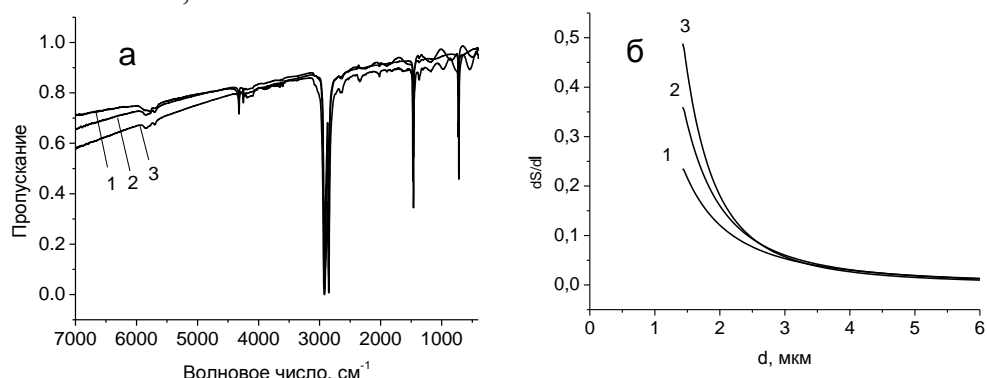


Рис. 3. ИК спектры пористых пленок (а) и распределения пор по размерам (б) для образцов ПЭ-1 (1), ПЭ-2 (2) и ПЭ-3 (3)

Изменение размера пор в ПЭ пленках в зависимости от условий их получения также демонстрирует электронно-микроскопические картины их поверхности (рис. 4). Компьютерный анализ [7] этих картин показывает, что с ростом суммарной степени вытяжки ПЭ пленок увеличивается доля поверхности, занятая порами, и возрастает средний размер пор.

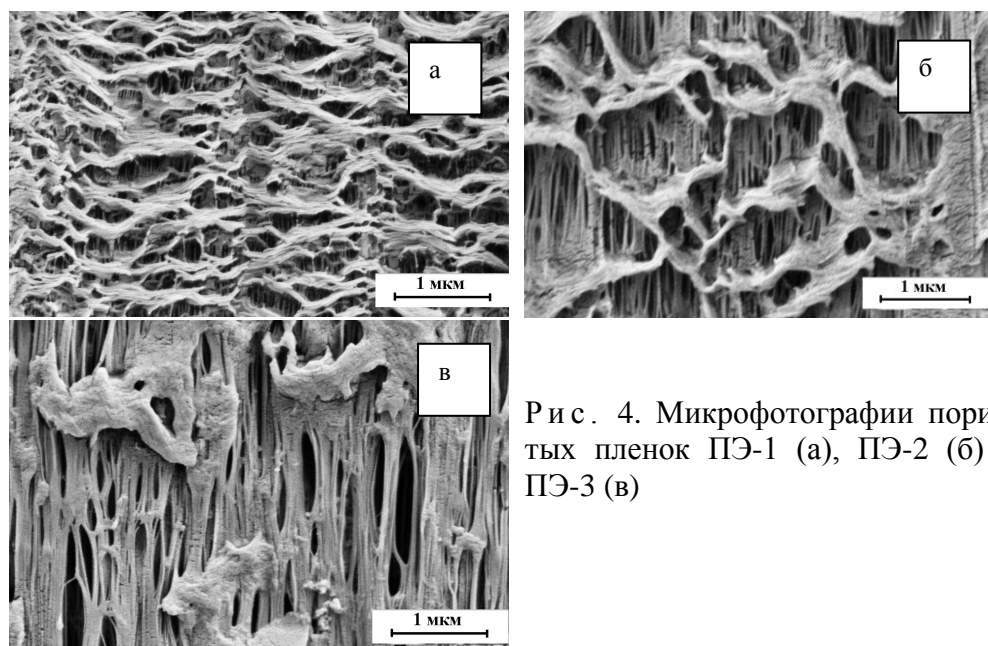
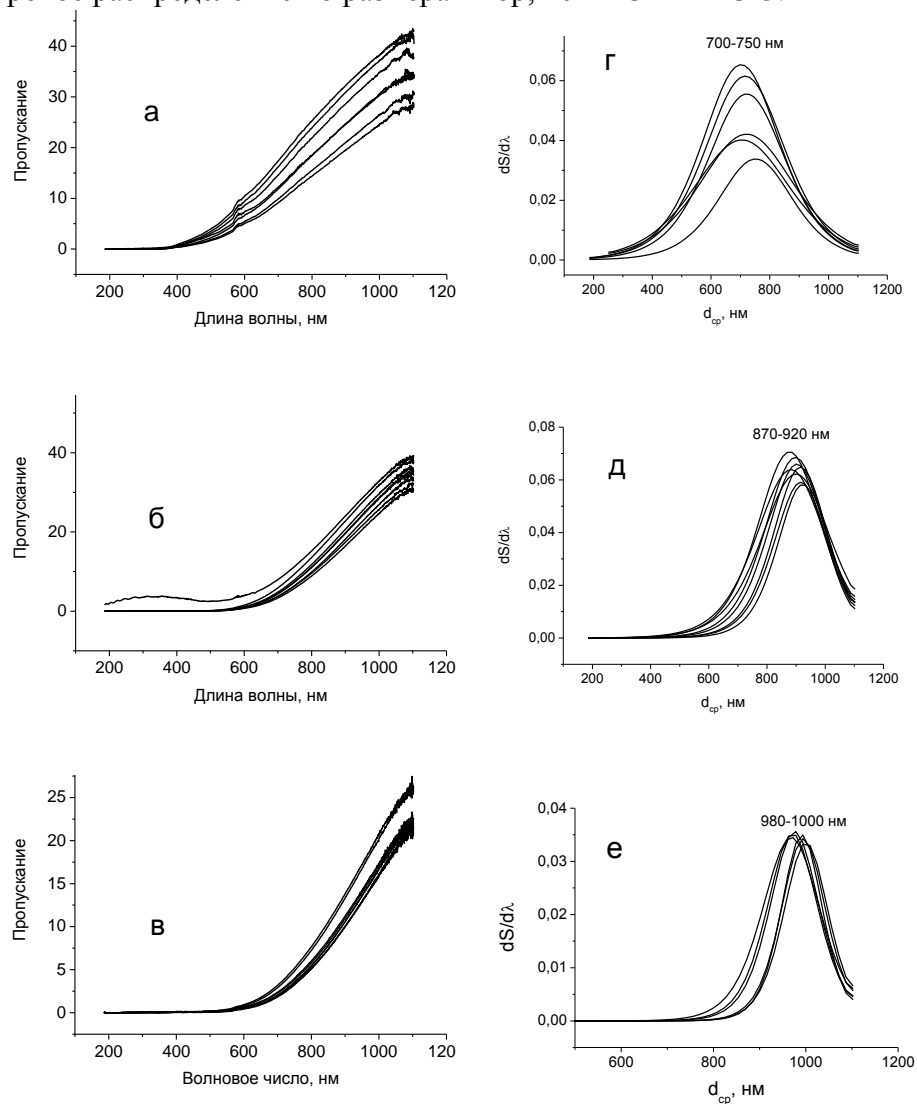


Рис. 4. Микрофотографии пористых пленок ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б) и ПЭ-3 (в)

Поскольку, как показывают рис. 2 и 3, средний размер пор исследуемых пленок меньше 1 мкм, то для его определения использовали электронную спектроскопию с диапазоном длин волн от 190 до 900 нм.

Метод УФ-спектроскопии. Поскольку для электронной спектроскопии выполняются те же законы оптики, что и для ИК спектро-

скопии, то развиваемый нами спектроскопический подход был распространен на весь оптический диапазон длин волн. УФ спектры на рис. 5 (а–в) также подтверждают, что пленка ПЭ-1 обладает большей неоднородностью по размерам пористой структуры, чем пленки ПЭ-2 и ПЭ-3. Действительно, рис. 5 г–е демонстрирует, что образец ПЭ-1 имеет более широкое распределение по размерам пор, чем ПЭ-2 и ПЭ-3.



Р и с . 5. УФ спектры пленок ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (в) и ПЭ-3 (д) и распределения пор по размерам для ПЭ-1 (г), ПЭ-2 (д) и ПЭ-3 (е)

В зависимости от исследуемого участка пленки средние размеры пор ПЭ-1 находятся в диапазоне от 700 до 750 нм. Поскольку форма распределения по размерам пор существенно асимметрична, то можно

сделать также вывод, что имеет место более высокая концентрация пор с размерами, меньшими среднего значения.

Средний размер пор для пленки ПЭ-2 практически не различается в разных участках пленки и составляет примерно 900 нм. Для пленки ПЭ-3 средний размер пор выше, чем для пленок ПЭ-1 и ПЭ-2, и лежит в диапазоне от 980 до 1000 нм.

Совместив некоторые УФ-спектры пленок на одном графике (рис. 6, а), видим, что в результате горячей вытяжки пористых ПЭ пленок в них уменьшается светопропускание и увеличивается рассеяние на порах, при этом размер пор увеличивается (рис. 6,б). Микрофотографии поверхности пористых пленок (рис. 4) подтверждают результаты спектроскопических расчетов размеров пор.

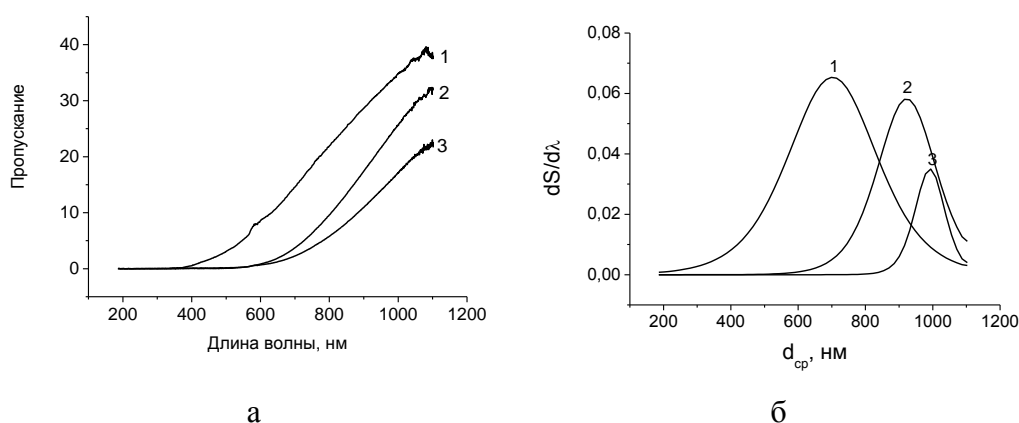


Рис. 6. УФ-спектры (а) и распределения пор по размерам (б) для пористых пленок ПЭ-1 (1), ПЭ-2 (2) и ПЭ-3 (3)

Определение общей пористости. Общая пористость полимерных пленок была рассчитана по формуле (7). Для этого значения оптической плотности были нормированы на единицу толщины. Это соответствует коэффициенту экстинкции, выраженному в обратных сантиметрах и рассчитываемому по формуле (2).

Так, общая пористость, рассчитанная на длине волны 950 нм и отнесенная к толщине пленки, равна соответственно 39,6; 42,4; 58,2%, что находится в хорошем согласии с данными, полученными гравиметрическим методом (см. таблицу).

На основе полученных данных можно сделать вывод, что применение методов оптической спектроскопии дает важную информацию о структуре пористых пленок. Результаты, полученные методами оптической спектроскопии, хорошо согласуются с данными метода сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00219-а и 13-03-12071-офи-м)

Список литературы

1. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975.
2. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны // Пер. с англ. под ред. В.К. Ежова. М.: Химия, 1991.
3. Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А. Патент РФ № 2140936. Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения. 1997.
4. Курындин И.С., Розова Е.Ю., Vukošek V., Ельяшевич Г.К. // Высокомолекулярное соединение, 2010. Т. 52 А, № 12. С. 2123–2130.
5. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. Патент РФ №2310188. Спектроскопический способ определения пористости материалов. 2008.
6. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. Патент РФ № 2301986. ИК-спектроскопический способ определения размера пор микропористого материала. 2008.
7. Новиков Д.В., Курындин И.С., Vukošek V., Ельяшевич Г.К. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 11. С. 2176–2182.

STUDY OF POROUS POLYETHYLENE FILMS BY OPTICAL SPECTROSCOPY

V.E. Sitnikova¹, S.D. Khizhnyk¹, I. S. Kuryndin², G. K. Elyashevich², P.M. Pakhomov¹

¹Tver State University, Tver

² Institute of Macromolecular Compounds,
Russian Academy of Science, St. Petersburg

The morphology of the porous film of polyethylene (PE) produced in a process based on melt extrusion was studied. Using the methods of IR and UV spectroscopy conclusions about the homogeneity of the porous material, determined the overall porosity of the samples, and average pore diameters and their size distribution.

Keywords: porous film, polyethylene, the spectroscopic approach, overall porosity, pore size distribution

Об авторах:

СИТНИКОВА Вера Евгеньевна – аспирант кафедры физической химии, Тверской государственной университет, e-mail: kresenka@gmail.com

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав. лабораторией спектроскопии Тверского государственного университета, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

КУРЫНДИН Иван Сергеевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИВС РАН, e-mail: isk76@mail.ru

ЕЛЪЯШЕВИЧ Галина Казимировна – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ИВС РАН, профессор, e-mail: elya@hq.macro.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

УДК 544 + 546.04

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Mn_2O_3 И Mn_3O_4 С РАЗБАВЛЕННЫМИ РАСТВОРАМИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Е.Б. Годунов, И.Г. Горичев, И.В. Артамонова, Т.В. Мартынова

Московский государственный машиностроительный
Кафедра Химии металлов

Изучены особенности взаимодействия оксидов марганца Mn_3O_4 и Mn_2O_3 с разбавленными растворами серной кислоты кинетическими и электрохимическими методами. Показано, что происходит изменение поверхностного состава оксидов марганца, и предложен механизм их растворения.

Ключевые слова: оксиды марганца, серная кислота, диспропорционирование, механизм растворения.

Изучение кинетических особенностей взаимодействия оксидов марганца с растворами электролитов является актуальной задачей [1–3] при решении вопросов переработки обедненных руд в рамках комплексного решения вопросов рационального природопользования.

Цель работы – изучить особенности взаимодействия оксидов марганца (Mn_3O_4 , Mn_2O_3) с разбавленными растворами серной кислоты ($[H_2SO_4] < 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) кинетическими и электрохимическими методами и на их основе предложить механизм взаимодействия и последовательность стадий растворения.

Объекты и методы исследований. Для проведения экспериментальных исследований были использованы оксиды марганца Mn_3O_4 и Mn_2O_3 марки х.ч.

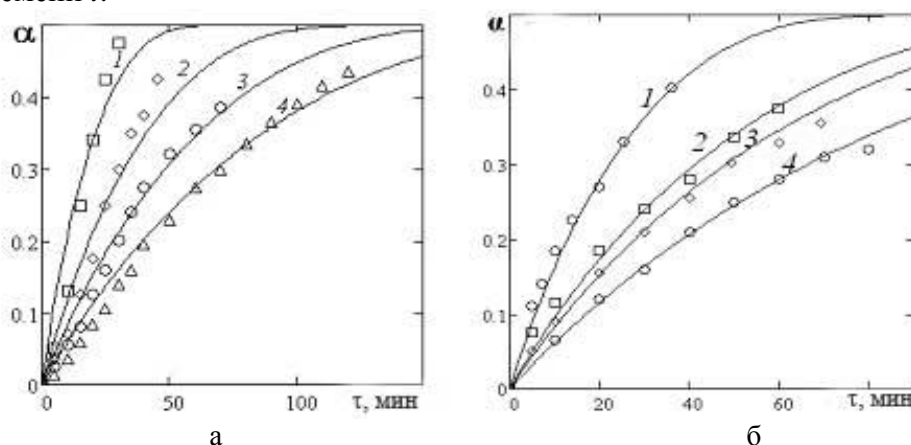
Кинетические исследования. Навеску оксида марганца, содержащую 0.001 моль (размер частиц 60–80 мкм), вводили в термостатируемый реактор объемом 1000 ± 5 мл, содержащий водный раствор серной кислоты заданной концентрации, при перемешивании магнитной мешалкой в режиме свободного вихря частиц (частота вращения $\omega > 600 \text{ мин}^{-1}$). Эксперимент проводили при разных концентрациях серной кислоты и температурах (298 К, 313 К, 353 К).

Определения концентрации ионов Mn^{2+} проводили по методике [4] с использованием формальдоксима фотокolorиметрическим методом на спектрофотометре СФ-56 и трилонометрическим методом [5]. Отбор проб осуществляли через определенные промежутки времени с помощью шоттовского фильтра № 16.

Электрохимические исследования на MnO_2 -электроде в сернокислых растворах проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке в растворах серной кислоты при значениях величины рН раство-

ра равных 1.01, 2.02, 3.01. Оксид марганца (IV) получали электрохимическим осаждением на платиновом электроде при $[H_2SO_4] = 2.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[MnSO_4] = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $T = 313 \text{ К}$ по методике [6]. Электрод сравнения — хлорсеребряный, вспомогательный электрод — платиновый. Измерения проводили при разных скоростях развертки в потенциодинамическом режиме на потенциостате IPC PRO-2000.

Результаты и их обсуждение. Полученные экспериментальные данные представляли в координатах доля растворенного оксида (α) – время (τ). Долю растворенной оксидной фазы (α) рассчитывали по уравнению $\alpha = A(\tau)/A_\infty$, где A_∞ – оптическая плотность раствора при полном растворении навески оксида, $A(\tau)$ — оптическая плотность в момент времени t .



Р и с . 1. Зависимость доли растворенного оксида марганца (α) от времени (τ) при 353 К , $\omega = 500 \text{ мин}^{-1}$ для оксидов марганца: *а* – Mn_2O_3 в H_2SO_4 ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$): 0.1 (1), 0.51 (2), 0.91 (3), 2.71 (4); *б* – Mn_3O_4 в H_2SO_4 ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$): 0.1 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4). Точки – экспериментальные данные; линия – графическое решение уравнения (1)

Результаты кинетических исследований в разбавленных растворах серной кислоты представлены на рис. 1, где $\alpha_{\text{пред}}(Mn_2O_3) = 0.5$, $\alpha_{\text{пред}}(Mn_3O_4) = 0.42$.

Кинетические данные по растворению оксидов марганца в серной кислоте низких концентраций (до $5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) представлены на рис. 1.

Расчет удельной скорости растворения W изучаемых оксидов марганца в разбавленных растворах серной кислоты проводили с использованием уравнения обратимой реакции первого порядка (1) [7–9] (с учетом критерия Фишера) и корреляцией 0.9 [9]:

$$\alpha = \alpha_\infty(1 - \exp(-W\tau)), \quad (1)$$

где α – доля растворенного оксида, выраженная в долях от единицы; α_∞ – равновесная доля ионов Mn^{2+} в растворе; W – удельная скорость растворения (значения указаны в таблице 1), мин^{-1} ; τ – время, мин.

Рассчитанные по уравнению (1) значения удельной скорости растворения W оксидов марганца в разбавленных растворах серной кислоты приведены в таблице.

Таблица 1.

Зависимость удельной скорости растворения (W) от концентрации разбавленной серной кислоты ($T = 353 \text{ K}$)

Mn_3O_4				
$C, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0.1	0.51	0.91	2.71
$W \pm 0.02, \text{ мин}^{-1}$	0.035	0.018	0.012	0.009
$\tau_{0.5}, \text{ мин}$	15.4	25.8	37.4	55.8
Mn_2O_3				
$C, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0.1	0.5	1.00	1.5
$W \pm 0.02, \text{ мин}^{-1}$	0.026	0.014	0.012	0.087
$\tau_{0.5}, \text{ мин}$	16.8	31.5	39.1	50.2

Для определения порядка реакции по серной кислоте $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ строили график зависимости логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ от логарифма концентрации ($\lg[\text{H}_2\text{SO}_4]$) разбавленной серной кислоты (рис. 2).

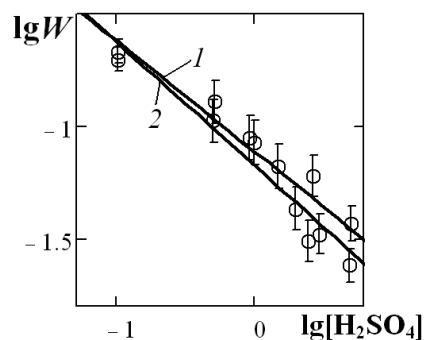


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной скорости растворения $\lg W$ оксидов марганца (1 – Mn_2O_3 , 2 – Mn_3O_4) от логарифма концентрации серной кислоты $\lg[\text{H}_2\text{SO}_4]$

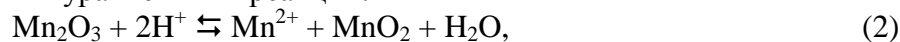
Порядок реакции растворения оксидов марганца по ионам водорода, рассчитанный с использованием функции Гаммета (H_0) [10], составил: $n(\text{Mn}_2\text{O}_3) = -0.44 \pm 0.05$, $n(\text{Mn}_3\text{O}_4) = -0.54 \pm 0.05$.

Из данных рис. 2 видно, что с увеличением числа атомов кислорода в оксиде марганца скорость растворения в растворах H_2SO_4 низких концентраций уменьшается (для Mn_3O_4 и Mn_2O_3).

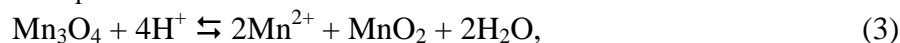
Энергию активации рассчитывали на основе полученных экспериментальных данных по кинетике растворения при температурах 298 К, 313 К, 353 К и $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ по уравнению Аррениуса [11]. Для Mn_2O_3 энергия активации составила $86 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а для Mn_3O_4 – $80 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученные значения энергии активации

указывают на кинетическую область протекания процесса растворения оксидов марганца в серной кислоте.

Оксиды марганца (Mn_3O_4 и Mn_2O_3) в кислой среде являются термодинамически нестойкими фазами, что следует из расчетов стандартной энергии Гиббса ΔG°_p (см. уравнения 2 и 3). Изменение состава происходит за счет протекания реакций диспропорционирования, описываемых уравнениями реакции:



$$\Delta G^\circ_1 = -52.01 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$



$$\Delta G^\circ_2 = -114.25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Образование оксида марганца (IV) подтверждено экспериментальными результатами рентгенофазового анализа, полученными для образцов оксида марганца (III), обработанными разбавленным раствором серной кислоты концентрацией $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Анализ полученных результатов (рис. 3) показал, что с образованием и накоплением в растворе ионов $Mn(II)$ происходит изменение поверхностного состава оксида, который преимущественно содержит оксид марганца (IV).

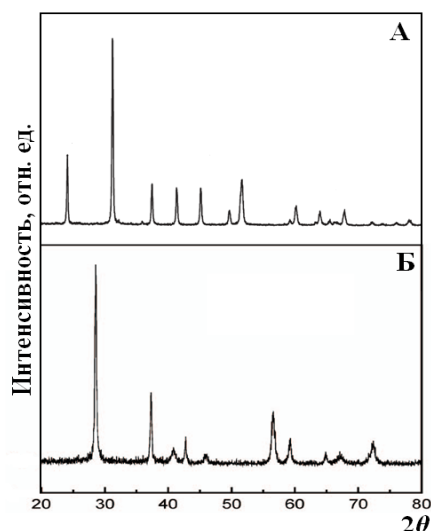
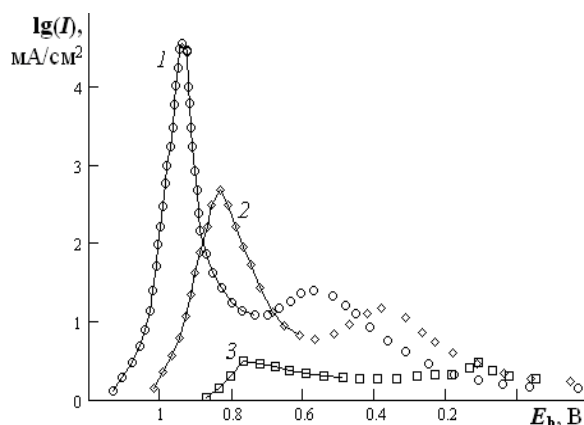


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа образца Mn_2O_3 до обработки (А) разбавленным раствором серной кислоты и после обработки (Б) разбавленным раствором серной кислоты

Представляет интерес исследовать скорость реакции растворения оксида марганца (IV) электрохимическими методами.

Для исследования влияния потенциала на удельную скорость растворения оксида марганца (IV), осажденного на платиновом электроде проводили электрохимические исследования по методике [6]. Полученные результаты представлены на рис. 4.



Р и с . 4. Зависимость логарифма тока lgI катодного процесса растворения оксида марганца (IV) в растворах серной кислоты от потенциала поляризации E_h (относительно водородного электрода) при разных значениях величины рН: 1 – 1.01; 2 – 2.02; 3 – 3.01. Точки – экспериментальные данные; линии – решение уравнения (4)

Зависимость удельной скорости катодного процесса растворения оксида марганца (IV) от потенциала E_i в области первого пика определяется уравнением Вермилия (см. рис. 3) [12]:

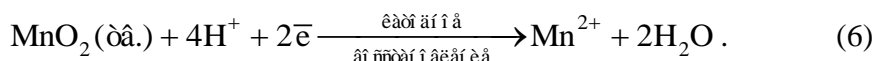
$$I = \frac{I_{\max}}{\exp\left(\frac{z\beta_1 F \eta}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{z\beta_2 F \eta}{RT}\right)}, \quad (4)$$

$$I_{\max} = k \cdot [H^+]^n \cdot \exp\left[-\frac{(1-\beta_0)z}{RT} \cdot E_{\max}\right], \quad (5)$$

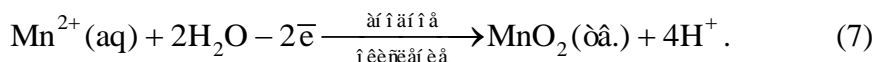
где E_{\max} – потенциал максимальной скорости растворения (зависит от величины рН раствора), В; I_{\max} – сила тока, зависящая от величины рН (показывает максимальную скорость растворения), А; $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ – коэффициент переноса (доля участия электрического тока); z – количество электронов, которые принимают участие в переносе; η – перенапряжение ($E_{\max} - E_h$); k – константа скорости; n – порядок скорости растворения по ионам H^+ равный +1.0; R – универсальная газовая постоянная; F – число Фарадея; $[H^+]$ – концентрация ионов водорода, моль·л⁻¹; T – температура, К.

Из данных рис. 4 следует, что между экспериментальными данными и теоретическим уравнением (4) имеется соответствие и сдвиг потенциала в катодную область (рис. 4, кривая 1) приводит к увеличению скорости растворения осажденного оксида марганца (IV).

Суммарное уравнение восстановительного растворения оксида марганца (IV) в растворах серной кислоты (катодное растворение) может быть описано уравнением вида:



На аноде происходит образование оксида марганца (IV), имеющего аморфную структуру:

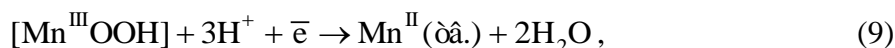


Необратимость протекающих реакций (6) и (7) является напряжением около 0,4 В

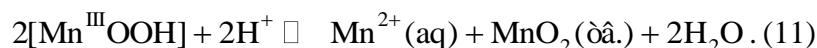
На самом деле, реакция растворения (6) включает в себя два последующих пошаговых переноса электронов. Можно, как следствие, гипотетически предположить, что образуется промежуточное соединение типа $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$:



Образованное соединение состава $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$ еще быстрее растворяется в кислоте:



или может протекать процесс диспропорционирования:



Данные реакции (9) и (11) можно объяснить значением величины рН приготовленного раствора. В целом, областью стабильности иона $\text{Mn}(\text{III})$ является значение величины рН раствора 4,4, которое является настолько узким, что выход за его пределы приводит к протеканию одновременно реакций (8) и (9) при растворении оксидов марганца (Mn_3O_4 и Mn_2O_3).

Из анализа данных рис. 5 и уравнений (6)—(11) следует, что при катодном растворении оксида марганца (IV) наблюдается два пика последовательного восстановления $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$. Скорость растворения в этом случае определяется катодным процессом [1; 12]. Таким образом, чем сильнее восстанавливается оксид — тем быстрее он растворяется.

На основе анализа экспериментальных данных по взаимодействию оксидов марганца с растворами серной кислоты низких концентраций в зависимости от концентрации кислоты, электродного потенциала и температуры, нами предложено эмпирическое уравнение, позволяющее производить расчет удельной скорости растворения (W):

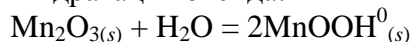
$$W = k \left[\frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_2\text{SO}_4] + K} \right] \exp\left(-\frac{(1 - \beta_+)Fz_+}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (12)$$

где $[H_2SO_4]$ — концентрация серной кислоты, моль·л⁻¹; K — величина обратная константам равновесия при адсорбции серной кислоты; $\beta_+ = 0.5$; $n = 1.0$; $z_+ = 1.0$.

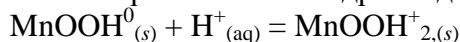
Моделирование механизма растворения оксида марганца (III) в разбавленных растворах серной кислоты.

Уравнения (6)—(12) позволяют установить следующие стадии механизма процесса диспропорционирования оксида марганца в растворах серной кислоты низких концентраций:

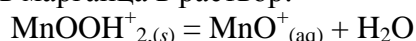
1. Поверхностная гидратация оксида:



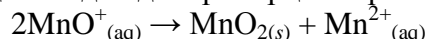
2. Протонирование поверхности оксигидроксида марганца:



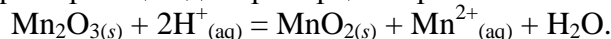
3. Переход ионов марганца в раствор:



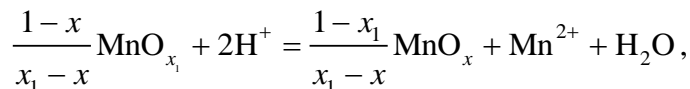
4. Лимитирующая стадия диспропорционирования:



5. Суммарная реакция диспропорционирования:



Лимитирующий процесс условно можно представить схемой, учитывающей изменение стехиометрического состава оксида марганца в процессе взаимодействия его с разбавленными растворами серной кислоты:



где x_1 — исходный и x — конечный состав оксидной фазы.

Предложенная нами схема процесса диспропорционирования оксида марганца (III) в растворах серной кислоты низких концентраций хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа экспериментальных данных установлена зависимость удельной скорости растворения оксидов марганца от концентрации разбавленных растворов серной кислоты ($[H_2SO_4] > 5$ моль·л⁻¹) — неполное растворение.

2. Из анализа экспериментальных данных, представленных в координатах $\lg W - \lg[H^+]$ рассчитан порядок реакции по ионам водорода в разбавленных растворах серной кислоты, который составляет $n(H^+) = -0.5 \pm 0.1$.

3. Из данных зависимостей $\lg W - \lg[H_2SO_4]$ и $\lg W - \lg I$ найдено, что процесс растворения оксидов марганца в растворах серной кислоты лимитируется кинетикой проникновения ионов водорода из раствора кислоты в объем твердой фазы.

4. На основе системного анализа (в зависимости от концентрации кислоты, температуры и электродного потенциала) предложено эмпирическое уравнение для расчета удельной скорости растворения.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 гг.» (контракты 14.740.11.1095) и аналитической ведомственной целевой программы (заявка 352582011).

Список литературы

1. Blesa M.S., Morando P.J., Regazzoni A.E. *Dissolution of Metal Oxides*. CRC Press in Boca Raton, 1994. 401 p.
2. Stone A.T. // *Environ. Sci. Technol.* 1987. V. 21. P. 979—988.
3. Wang Y., Stone A.T. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. V. 70. P. 4463—4476.
4. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
6. Nijjer S., Thonstad, Haarberg G.M. // *Electrochem. Acta*. 2000. V. 46. № 2—3. P. 395—399.
7. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
8. Русакова С.М., Горичев И.Г., Ключев А.Л., Артамонова И.В., Лайнер Ю.А. // *Химическая технология*. 2011. № 3. С. 179—184.
9. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика). М.: Химия, 1980. 323 с.
10. Гамет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
11. Годунов Е.Б., Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А. // *Металлы*. 2012. № 1. С. 51—56.
12. Vermilyea D.A. // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 117. P. 1179—1183.

STUDY OF KINETICS OF INTERACTION BETWEEN Mn_2O_3 AND Mn_3O_4 WITH DILUTE SULFURIC ACID SOLUTION

E.B. Godunov, I.G. Gorichev, I.V. Artamonov, T.V. Martynov

Moscow State Engineering University
Chair Chemistry of metals

The features of the interaction of manganese oxides Mn_3O_4 and Mn_2O_3 with dilute solutions of sulfuric acid kinetic and electrochemical methods. It is shown that a change in the composition of the surface oxide of manganese and the mechanism of dissolution.

Keywords: *manganese oxide, sulfuric acid, disproportionation, dissolution mechanism.*

Об авторах:

ГОДУНОВ Евгений Борисович – заведующий лабораторией кафедры «Химия металлов», Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), e-mail: gen225@mail.ru

ГОРИЧЕВ Игорь Георгиевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Химия металлов», Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), e-mail: chem@mami.ru

АРТАМОНОВА Инна Викторовна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой «Химия металлов», Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), e-mail: artamonova@mami.ru

МАРТЫНОВА Татьяна Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Химия металлов», Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), e-mail: tvmartinova@rambler.ru

ГРАФИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО АЛКЕНОВ

М.Г. Виноградова

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Построены и проанализированы графические зависимости энтальпии образования алкенов и их производных от отдельных факторов химического строения. Найдено, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса (ТИ), это свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях такой корреляции нет. С увеличением числа изомеров корреляции между свойством P и ТИ усложняются.

Ключевые слова: графические зависимости, изомеры, топологические индексы

В теоретико-графовом подходе молекулу обычно изображают в виде молекулярного графа, где вершины – атомы, а рёбра – химические связи [1–3]. Кратные рёбра соответствуют кратным связям. Графы гетероядерных систем, таким образом, имеют разнотипные вершины и различающиеся рёбра. При этом часто рассматривают только скелетные атомы (рис. 1).

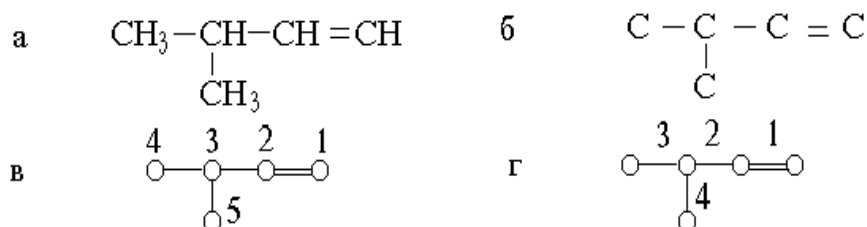


Рис. 1. 3-Метил-1-бутен: а - структурная формула; б - углеродный скелет молекулы; в - граф молекулы (нумерация по вершинам); г - граф молекулы (нумерация по рёбрам)

Графы можно задавать в виде матриц смежности и расстояний.

Матрица смежности вершин простого графа – это квадратная матрица $A = [a_{ij}]$ с элементами $a_{ij} = 1$, если вершины i и j соединены ребром, $a_{ij} = 0$ – в противном случае.

Матрица расстояний – это квадратная матрица $D = [d_{ij}]$ с элементами d_{ij} , определяемыми как минимальное число рёбер (наикратчайшее расстояние) между вершинами i и j .

Элементы матрицы расстояний вершинно-взвешенных графов можно найти как [3]

$$d_{ij} = \begin{cases} 1-(6/Z_i), & \text{если } i=j, \\ \sum_{k,l} K_{lm} = \sum_{k,l} (1/B_{lm} \cdot 36/Z_i Z_m), & \text{если } i \neq j, \end{cases}$$

где Z_i – заряд ядра i -го атома; B_{lm} – кратность связи $l-m$ ($B_{lm} = 1, 2, 3, 3/2$ соответственно для простой, двойной, тройной и полуторной связи). Суммирование проводится по всем связям-ребрам, образующим кратчайшую цепь между i -ой и j -ой вершинами (табл. 1)

Таблица 1.

Значения d_{ii} и K_{lm} для некоторых атомов и связей			
Атом	d_{ii}	Связь	K_{lm}
C	0	C-C	1
F	0,333	C=C	0,5
Cl	0,647	C-F	0,667
Br	0,829	C-Cl	0,353
I	0,887	C-Br	0,171
		C-I	0,113

Например, для 3-Метил-1-бутена (рис. 1) имеем:

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 0,5 & 1,5 & 2,5 & 2,5 \\ 0,5 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ 1,5 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 2,5 & 2 & 1 & 0 & 2 \\ 2,5 & 2 & 1 & 2 & 0 \end{bmatrix}.$$

Обычно для описания молекулы в теоретико-графовом подходе используются топологические индексы (ТИ) [1–7].

Предложено много ТИ (см. [2–6]), но не все они равноценны по своей корреляционной способности со свойствами.

Рассмотрим следующие ТИ для алкенов [7]:

- **число Винера**

$$W = \sum_{i=1}^n d_{ii} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n d_{ij};$$

(d_{ii} , d_{ij} – элементы матрицы расстояний).

- **число W'**

$$W' = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^2 + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^2 ;$$

• **индекс Харари**

$$H = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^{-2} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^{-2} .$$

Топологические индексы используются в корреляционных зависимостях вида $P=f(\text{ТИ})$ и в построении аддитивных схем расчёта и прогнозирования.

В исследовании корреляций структура – свойство важную роль играют и графические зависимости. Обычно это зависимости свойства вещества (P) от числа скелетных атомов или степени замещения. Используются также зависимости свойства вещества (P) от топологического индекса.

На рис. 2 приведена зависимость «Энтальпия образования алкенов – ТИ», по экспериментальным данным [8; 9]. Из рисунка видно, что величины $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ хорошо коррелируют с индексами W и W' .

На рис. 3 и рис. 4 приведены диаграммы вида «Энтальпия образования - номер изомера» и «ТИ - номер изомера» соответственно для C_5H_{10} и C_6H_{12} , показывающие характер изменения $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и топологических индексов алкенов при переходе от одного изомера к другому.

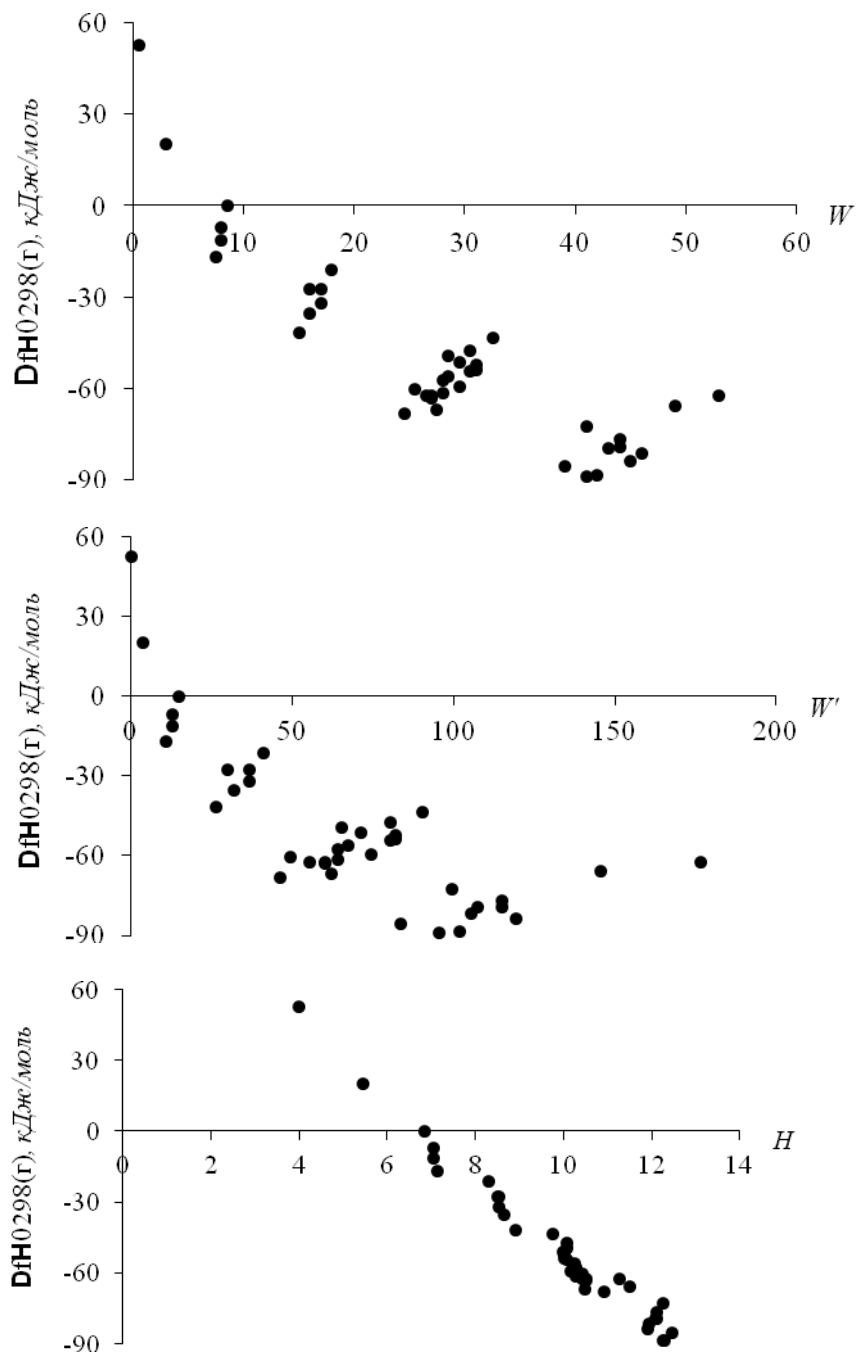
Из рисунков видно, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса, например, энтальпии образования и индекса H для изомеров C_5H_{10} (рис. 3) и для C_6H_{12} (рис. 4), что свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях (как $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и W и W' на рис. 3 и рис. 4) такой корреляции нет.

Аналогичные зависимости можно построить и для других свойств, а также для хлорпроизводных алкенов.

С увеличением числа изомеров в группе корреляции между свойством P и ТИ усложняются. Эти соображения нужно принимать во внимание при аналитическом представлении зависимостей «Свойство вещества P - ТИ графа молекулы».

Очевидно, для адекватного описания каждого свойства лучше всего подбирать свой индекс.

Данный графический метод позволяет просто и наглядно оценить корреляционную способность ТИ со свойствами.



Р и с . 2. Зависимости энтальпии образования алкенов ($C_2 - C_7$) от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' и H – числа Харари)

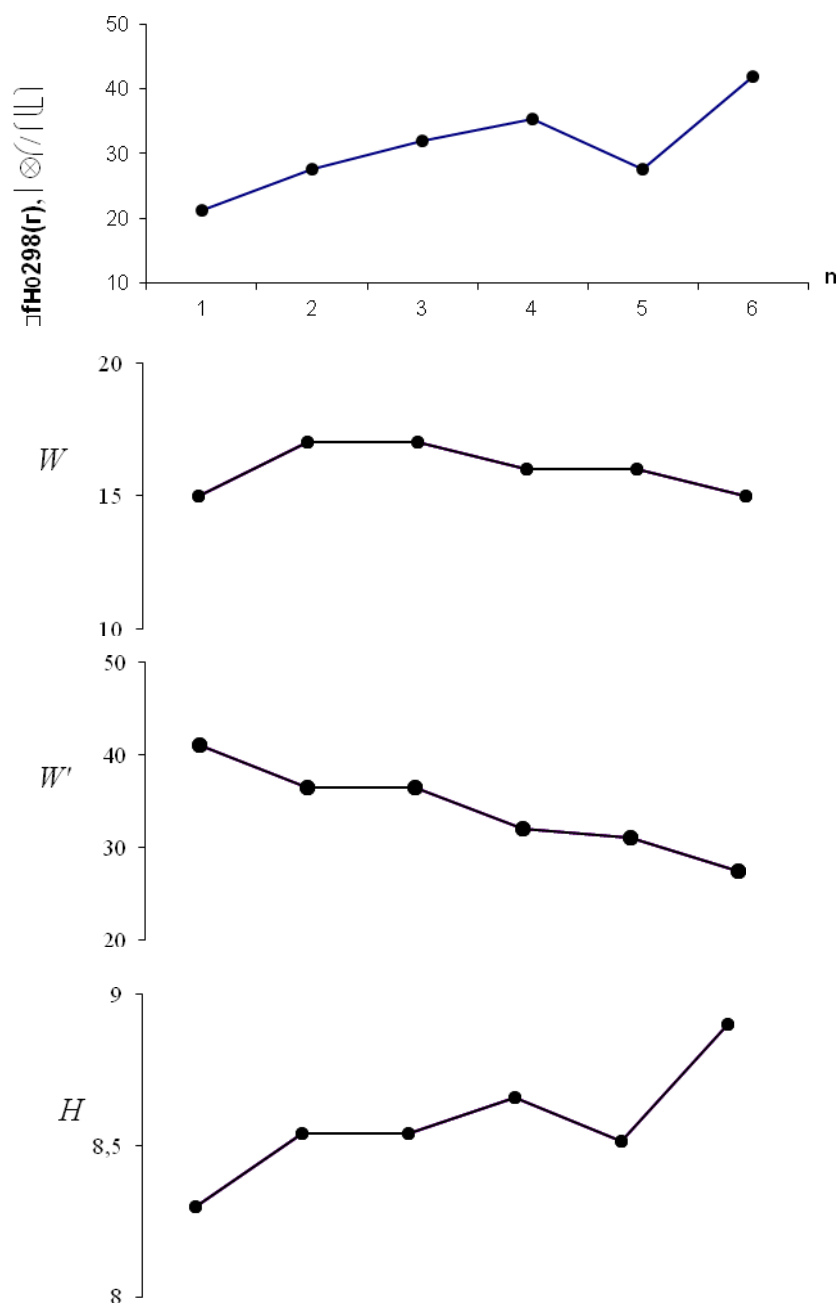
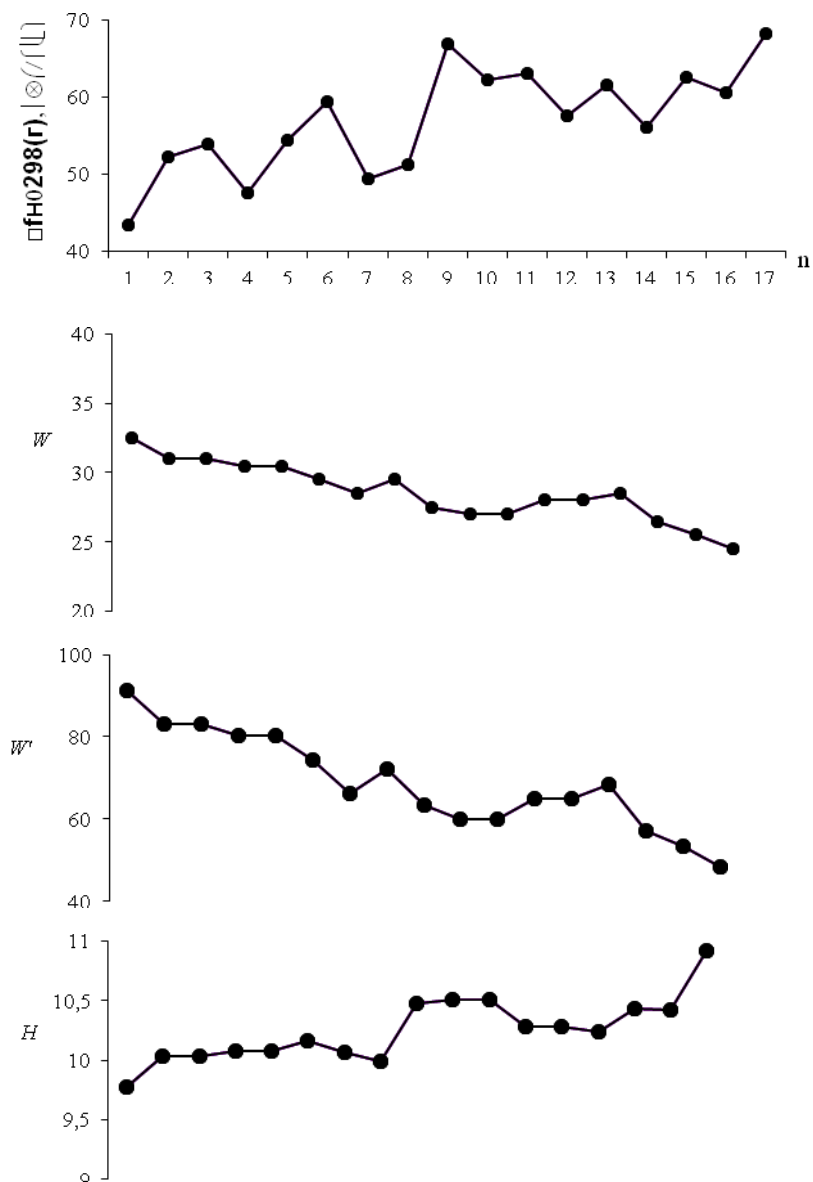


Рис. 3. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров C_5H_{10} при переходе от одного изомера к другому (1 – $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; 2 – $c\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$; 3 – $t\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$; 4 – $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$; 5 – $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$; 6 – $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$)



Р и с . 4. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров C_6H_{12} при переходе от одного изомера к другому (1- $CH_2=CH(CH_2)_3CH_3$; 2-*c*- $CH_3CH=CH(CH_2)_2CH_3$; 3-*t*- $CH_3CH=CH(CH_2)_2CH_3$; 4- *c*- $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$; 5 - *t*- $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$; 6 - $CH_2=C(CH_3)(CH_2)_2CH_3$; 7 - $CH_2=CHCH(CH_3)CH_2CH_3$; 8 - $CH_2=CHCH_2CH(CH_3)_2$; 9 - $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_3$; 10 - *c*- $CH_3CH=C(CH_3)CH_2CH_3$; 11 - *t*- $CH_3CH=C(CH_3)CH_2CH_3$; 12 - *c*- $CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$; 13 - *t*- $CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$; 14 - $CH_2=C(CH_2CH_3)_2$; 15 - $CH_2=C(CH_3)CH(CH_3)_2$; 16 - $CH_2=CH(CH_3)_3$; 17 - $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$)

Список литературы

1. Химические приложения топологии и теории графов / под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.
2. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Количественные корреляции «структура–свойство» алканов. Аддитивные схемы расчёта: учеб. пособие. Тверь:Твер. гос. ун-т, 1999. 96 с.
3. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменева Т.К. Молекулярные графы. Тверь: Твер. гос. ун-т. 1990 .86 с.
4. Применение теории графов в химии /под ред. Н.С. Зефирова и С.И. Кучанова. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
5. Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиров Н.С. // Успехи химии.1988. Т. 57, № 3. С.337 – 366 .
6. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Герасимова С.Л., Ланцова О.В. // Расчётные методы в физической химии. Калинин: КГУ, 1988. С. 23–38.
7. Виноградова М.Г., Воронежцева О.С. // Успехи современного естествознания. 2011. № 12. С. 90–91.
8. База по термодинамическим характеристикам свободных веществ – Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Data base for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables [Электронный ресурс]. URL: <http://garfield.chem.elte.hu/burcat/hf.doc> (дата обращения: 30.10.11).
9. Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P. Thermochemical data of organic compounds. London; New-York: Chepman and Hall, 1986. P. 87–232.

GRAPHIC DEPENDENCES IN STUDYING OF CORRELATIONS STRUCTURE – PROPERTY OF ALKENES

M.G. Vinogradova

Tver State University
Department of physical chemistry

Graphic dependences of an enthalpy of formation of alkenes and their derivative of separate factors of a chemical structure are constructed and analysed. It is found that in one cases simbatny change of property P and the topological index (TI) is observed, it testifies to good correlation between P and TI. In other cases of such correlation isn't present. The correlation between property P and TI become complicated with increase in number of isomers.

Keywords: *graphic dependences, isomers, topological indexes*

Об авторах:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: mgvinog@mail.ru

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АМИНОВ: ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, Г.С. Куликов

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Приведены численные расчеты энтальпии образования аминов. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

Ключевые слова: энтальпия образования, взаимодействия атомов, численные расчёты.

Феноменологические методы – эффективный инструмент исследования закономерностей, связывающих свойства (Р) веществ со строением молекул, и неиссякаемый источник новых данных [1]. Однако аддитивные схемы расчета развиты в основном для алканов. Поэтому важно их распространение на другие классы соединений, что делается в настоящей работе для аминов.

Простые схемы игнорируют взаимное влияние между несвязанными атомами

$$P_{C_nH_{2n+2}X_m} = h_{cc}P_{c-c} + h_{cn}P_{c-n} + h_{cx}P_{c-x} \quad (1)$$

Здесь p_{c-c} , p_{c-n} и p_{c-x} – эффективные валентные взаимодействия пар соответствующих атомов, $X = NH_2$, $h_{cc} = (n-1)$, $h_{cn} = (2n+2-m)$, $h_{cx} = m$. Эти схемы являются и самыми грубыми схемами.

В первом приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через один скелетный атом по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n+2}X_m} = h_{cc}p_{c-c} + h_{cn}p_{c-n} + h_{cx}p_{c-x} + x_{cc_1}\Gamma_{cc} + x_{cx_1}\Gamma_{cx} + x_{xx_1}\Gamma_{xx} + x_{ccc_1}\Delta_{ccc} + x_{ccx_1}\Delta_{ccx} + x_{cxx_1}\Delta_{cxx} + x_{xxx_1}\Delta_{xxx} \quad (2)$$

где Γ_{cc} , Γ_{cx} , Γ_{xx} , Δ_{ccc} , Δ_{ccx} , Δ_{cxx} , Δ_{xxx} – эффективные взаимодействия пар и троек соответствующих атомов через один атом углерода.

Во втором приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через два скелетных атома по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n+2}X_m} = h_{cc}p_{c-c} + h_{cn}p_{c-n} + h_{cx}p_{c-x} + x_{cc_1}\Gamma_{cc} + x_{cx_1}\Gamma_{cx} + x_{xx_1}\Gamma_{xx} + x_{ccc_1}\Delta_{ccc} + x_{ccx_1}\Delta_{ccx} + x_{cxx_1}\Delta_{cxx} + x_{xxx_1}\Delta_{xxx} + x_{cc_2}\tau_{cc} + x_{cx_2}\tau_{cx} + x_{xx_2}\tau_{xx} \quad (3)$$

где τ_{cc} , τ_{cx} , τ_{xx} – эффективные взаимодействия соответствующих пар атомов через два атома углерода по цепи молекулы.

В третьем приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через три скелетных атома по цепи молекулы.

$$P_{C_nH_{2n+2}X_m} = h_{cc}p_{c-c} + h_{cn}p_{c-n} + h_{cx}p_{c-x} + x_{cc_1}\Gamma_{cc} + x_{cx_1}\Gamma_{cx} + x_{xx_1}\Gamma_{xx} + x_{ccc_1}\Delta_{ccc} + x_{ccx_1}\Delta_{ccx} + x_{cxc_1}\Delta_{cxc} + x_{xxx_1}\Delta_{xxx} + x_{cc_2}\tau_{cc} + x_{cx_2}\tau_{cx} + x_{xx_2}\tau_{xx} + x_{cc_3}\omega_{cc} + x_{cx_3}\omega_{cx} + x_{xx_3}\omega_{xx} \quad (4)$$

где ω_{cc} , ω_{cx} , ω_{xx} – эффективные взаимодействия соответствующих пар атомов через три атома углерода по цепи молекулы и т.д.

При определённых допущениях схема (4) переходит в схему (3), схема (3) – в схему (2), а последняя – в схему (1).

Формулы (1)–(4) и т.д. удобны для массового расчёта и прогнозирования различных свойств аминов.

Таблица 1.

Энтальпии образования аминов в газовой фазе (в кДж/моль)

Молекула	$\Delta_f H^0(g, 298 K)$, (кДж/моль)
CH ₅ N	-23,0±0,5 [2]
CH ₃ CH ₂ NH ₂	-47,4±0,7 [2]
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	-17,6±0,6 [2]
(CH ₃) ₂ NH	-18,6±0,8 [2]
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-70,2±0,4 [2]
(CH ₃) ₂ CHNH ₂	-83,0±0,6 [2]
(CH ₃) ₃ N	-23,7±0,57 [2]
H ₂ NCH ₂ CH(NH ₂)CH ₃	-53,6±0,5 [2]
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-92,0±1,2 [2]
CH ₃ CH ₂ CH(NH ₂)CH ₃	-104,9±1,0 [2]
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH ₂	-98,7±0,5 [2]
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-72,4 [3]
CH ₃ CH ₂ CH(NH ₂)CH ₂ NH ₂	-74,0±0,8 [2]
(CH ₃) ₂ C(NH ₂)CH ₂ NH ₂	-90,2±0,7 [2]
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-92,8±0,6 [2]

В табл. 2. представлены, найденные МНК значения энтальпийных параметров и результаты расчета энтальпий образования ряда аминов по схемам (1) – (4). Рассчитанные величины, в общем согласуются с экспериментальными. Параметры Γ_{xx} , \square_{xxx} , \square_{cx} выпадают из-за нехватки экспериментальных данных. По значениям 12 параметров табл. 2 выполнен расчёт энтальпий образования аминов с числом атомов С от 1 до 4 (см табл. 3.)

Анализ экспериментальных данных по энтальпиям образования $\square_f H^0_{298(g)}$ аминов позволяет установить следующие зависимости:

1. Энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы, причем для гомологов аналогичного строения (*n*-амины и т.п.) эта зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о постоянном энергетическом вкладе CH_2 -группы.

2. Разности энергий между структурными изомерами аминов достигают 50 кДж/моль, причем наименьшие значения $-\Delta_f H^0_{298(\text{г})}$ (или $\Delta_a H^0_{298}$) имеют амины с третичным атомом азота (табл. 1).

Таблица 2.

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования аминов (кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^0$ (г, 298 К)				
	2	4	7	10	12
p_{c-c}	-28,845	-34,822	-61,855	-38,321	-37,129
p_{c-x}	-4,577	-7,803	-23,104	-16,699	-16,955
ρ_{xx}		0,634	31,872	13,865	14,639
ρ_{xj}		8,883	39,529	6,081	4,568
Δ_{xxx}			-19,940	-8,554	-11,908
Δ_{xxj}			-32,485	-13,562	-12,228
Δ_{xjj}			-51,064	-15,668	-17,424
τ_{xx}				4,760	-0,619
τ_{xj}				-1,567	-2,123
τ_{jj}				41,589	43,060
ω_{xx}					11,215
ω_{jj}					3,794
$ \bar{\varepsilon} $	11,8	9,6	6,3	2,3	2,1
$\varepsilon_{\mu\alpha\xi}$	-21,7	24,8	-15,4	6,3	6,0

Табл. 2 даёт сравнительную характеристику схем, последовательно учитывающих валентные и невалентные взаимодействия (по мере удаленности последних). Видно, что в зависимости от полноты учета влияния несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями $\Delta_f H^0(\text{г}, 298 \text{ К})$ улучшается, причем показатели, как $|\bar{\varepsilon}|$, так и ε_{max} , стремятся к некоторому пределу. Существенное улучшение согласия расчёта с экспериментом начинается с учёта невалентных 1,2-взаимодействий (через два атома).

Таблица 3.

Результаты расчета по формуле (4) энтальпий образования
ряда аминов с C₁-C₄ (кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H^0_{298}$ (г)	
		Опыт	Расчет
1	2	3	4
1	CH ₃ NH ₂	-23,0±0,5 [2]	-17,0
2	H ₂ NCH ₂ NH ₂	---	-9,1
3	CH ₃ CH ₂ NH ₂	-47,4±0,7 [2]	-49,5
4	CH ₃ CH(NH ₂) ₂	----	-33,8
5	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	-17,6±0,6 [2]	-18,8,0
6	(CH ₃) ₂ NH	-18,6±0,8 [2]	-19,3
7	CH ₃ NHCH ₂ NH ₂	---	-5,2
8	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-70,2±0,4 [2]	-74,1
9	CH ₃ CH ₂ CH(NH ₂) ₂	---	-51,9
10	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	---	-46,3
11	CH ₃ CHNH ₂ CH ₃	-83,8±0,6 [2]	-79,7
12	CH ₃ CHNH ₂ CH ₂ NH ₂	-53,6±0,5 [2]	-51,1
13	CH ₃ C(NH ₂) ₂ CH ₃	---	-89,5
14	(CH ₃) ₃ N	-23,7±0,57 [2]	-24,4
15	(CH ₃) ₂ NCH ₂ NH ₂	---	3,7
16	CH ₃ CH ₂ NHCH ₃	---	-44,9
17	CH ₃ CH ₂ NHCH ₂ NH ₂	---	-27,2
18	CH ₃ (NH ₂)CHNHCH ₃	---	-25,3
19	H ₂ NCH ₃ CH ₂ NHCH ₃	---	-18,2
20	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-92,0±1,2 [2]	-93,4
21	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH(NH ₂) ₂	---	-121,6
22	CH ₃ CH ₂ CH(NH ₂)CH ₂ NH ₂	-74,0±0,8 [2]	-72,6
23	CH ₃ CH(NH ₂)CH ₂ CH ₂ NH ₂	---	-115,6
24	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	---	-104,2
25	CH ₃ CH ₂ CH(NH ₂)CH ₃	-104,9±1,0 [2]	-104,9
26	CH ₃ CH ₂ C(NH ₂) ₂ CH ₃	---	-161,9
27	CH ₃ CH(NH ₂)CH(NH ₂)CH ₃	---	-84,0
28	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ NH ₂	-98,7±0,5 [2]	-96,0
29	(CH ₃) ₂ CHCH(NH ₂) ₂	----	-130,1
30	(CH ₃) ₂ C(NH ₂)CH ₂ NH ₂	-90,2±0,7 [2]	-92,9
31	CH ₃ NH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ NH ₂	---	-99,3
32	(CH ₃) ₃ C(NH ₂)	---	-119,3
33	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NHCH ₃	---	-80,5
34	CH ₃ CH ₂ NHCH ₂ NHCH ₃	--	-61,0
35	CH ₃ CH ₂ CH(NH ₂)NHCH ₃	---	-99,9
36	CH ₃ CH(NH ₂)CH ₂ NHCH ₃	---	-41,2
37	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₃	---	-80,4
38	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ NH ₂	---	-81,1

Продолжение табл. 3.

1	2	3	4
39	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	---	-17,1
40	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-72,4 [3]	-74,4
41	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	---	-39,9
42	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$	---	-102,6

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении / Тверь: Твер. гос. ун-т., 2002. 232 с.
2. Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P. Thermochemical data of organic compounds. London; New-York: Chapman and Hall, 1986. P. 87–232.
3. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 944 с.

ENTHALPY OF FORMATION OF AMINES: NUMERICAL CALCULATIONS AND SOME REGULARITIES

M.G. Vinogradova, Yu.G.Papulov, G. S. Kulikov

Tver State University
Department of physical chemistry

Numerical calculations of an enthalpy of formation of amines are given. Predictions are made. Results of calculations will be coordinated with experiment. Certain regularities are revealed.

Keywords: *enthalpy of education, interaction of atoms, numerical calculations.*

Об авторах :

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: mgvinog@mail.ru

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: papulov_yu@mail.ru

КУЛИКОВ Глеб Сергеевич – студент магистратуры кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: Kylikov1992@mail.ru

УДК Введите УДК

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ БИОАКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПРОЦЕСС САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНОМ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОМ РАСТВОРЕ

Я.В. Андрианова, С.Ю. Золотухина, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Синтезированы гели на основе низкоконцентрированных водных растворов L-цистеина, нитрата серебра с использованием различных биоактивных электролитов – инициаторов гелеобразования. Методами динамического светорассеяния (ДСР) и УФ-спектроскопии исследован процесс самоорганизации в рассматриваемых системах.

Ключевые слова: *низкоконцентрированные водные растворы, L-цистеин, нитрат серебра, биоактивные электролиты, процесс самоорганизации, тиксотропные гидрогели.*

Изучение гелей и процессов гелеобразования представляет сегодня значительный интерес, как для прикладных, так и фундаментальных наук, что обусловлено широким спектром применения гелей в быту, медицине, спорте и фармацевтической промышленности. Особый интерес представляют гидрогели, полученные на основе биоактивных веществ при низком содержании дисперсной фазы (~0,01 М) в растворе [1]. Так, например, гель, полученный в данной работе при смешении водных растворов L-цистеина и нитрата серебра, обладал супрамолекулярным строением и являлся тиксотропной системой.

Данные гидрогели могут быть перспективной основой для разработки новых фармацевтических препаратов, так как в их состав входят компоненты, обладающие биоактивными свойствами. В качестве инициаторов гелеобразования при этом часто используются хлориды и сульфаты металлов, обладающие полезными медицинскими свойствами и оказывающие положительное воздействие на человеческий организм. Хлорид магния, например, активирует более 350 биологических реакций, необходимых для нормального функционирования человека; хлорид натрия применяется в медицине (физиологический раствор), никель активирует фермент аргиназу и влияет на окислительные процессы, кобальт участвует в обменных процессах [2]. Сульфаты металлов в большом количестве содержатся во внутриклеточном пространстве [3], входят в состав многих биологически активных веществ. В плазме крови неорганических сульфатов содержится 0,3-1,5 ммоль/л. Они необходимы для обезвреживания токсических соединений в печени. Все используемые в работе металлы играют немаловажную роль в организме человека. Так, магний и калий, являются основными внутриклеточными ка-

тионами, так как их концентрация в клетках значительно выше, чем во внеклеточной среде, способствуют синтезу белков, необходимы для поддержания состояния клеточных мембран, входят в состав многих ферментов и коферментов, их суточная потребность 10–15 ммоль; медь содержится в печени, селезенке, играет важную роль в процессах усвоения железа организмом, синтеза гемоглобина, входит в состав ряда ферментов и пигментов, её суточная потребность – 30–80 мкмоль [4].

Цель данной работы состоит в изучение процессов самоорганизации и гелеобразования в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) под воздействием сульфатов и хлоридов металлов методами ДСР и УФ спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался нитрат серебра марки «чда» и L-цистеин марки «ч» «Acros», хлориды и сульфаты биоактивных металлов: Ni^{+2} , Mg^{2+} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} . При получении ЦСР готовили низкоконцентрированные водные растворы нитрата серебра и L-цистеина в определенном молярном соотношении. Затем в установленной последовательности при определенной концентрации (0,03 М) смешивали полученные растворы. После чего раствор приобретал мутно-голубую окраску, что свидетельствовало о замещении атома водорода в тиольной группировке L-цистеина на атом серебра с образованием молекулы меркаптида серебра (МС) [1]. В случае определенного избытка ионов серебра над содержанием L-цистеина (1 мл L-цистеин/1,28 мл AgNO_3) МС в осадок не выпадал, а раствор, находящийся в темном месте при комнатной температуре, на время от 4 до 8 часов приобретал желтоватую окраску и становился прозрачным (процесс созревания ЦСР). В процессе созревания ЦСР происходило формирование фрактальных кластеров из молекул МС. Только после созревания ЦСР возможно внесение в систему электролита–инициатора процесса гелеобразования. Для получения геля в созревший ЦСР вводили водный раствор инициатора при его содержании от 0,005 до 0,6 мл. От количества электролита, вводимого в систему ЦСР, зависит прочность будущего гидрогеля. При определенных количественных соотношениях компонентов вязкость раствора со временем возрастала, и он превращался в прозрачный гель, обладающий тиксотропными свойствами.

Результаты и их обсуждение

Самоорганизация ЦСР в процессе его созревания

С помощью метода ДСР (рис. 1.) исследована кинетика самоорганизации растворенных веществ в ЦСР при комнатной температуре в начальный момент смешения исходных компонентов (0–30 мин). На данном рисунке представлены результаты процесса созревания ЦСР, разбавленного дистиллированной водой в 3 раза. Разбавление было необходимо для определения наименьшей концентрации исходных растворов, при которой возможно созревание ЦСР. Рис. 1,а демонстрирует, что при сливании растворов

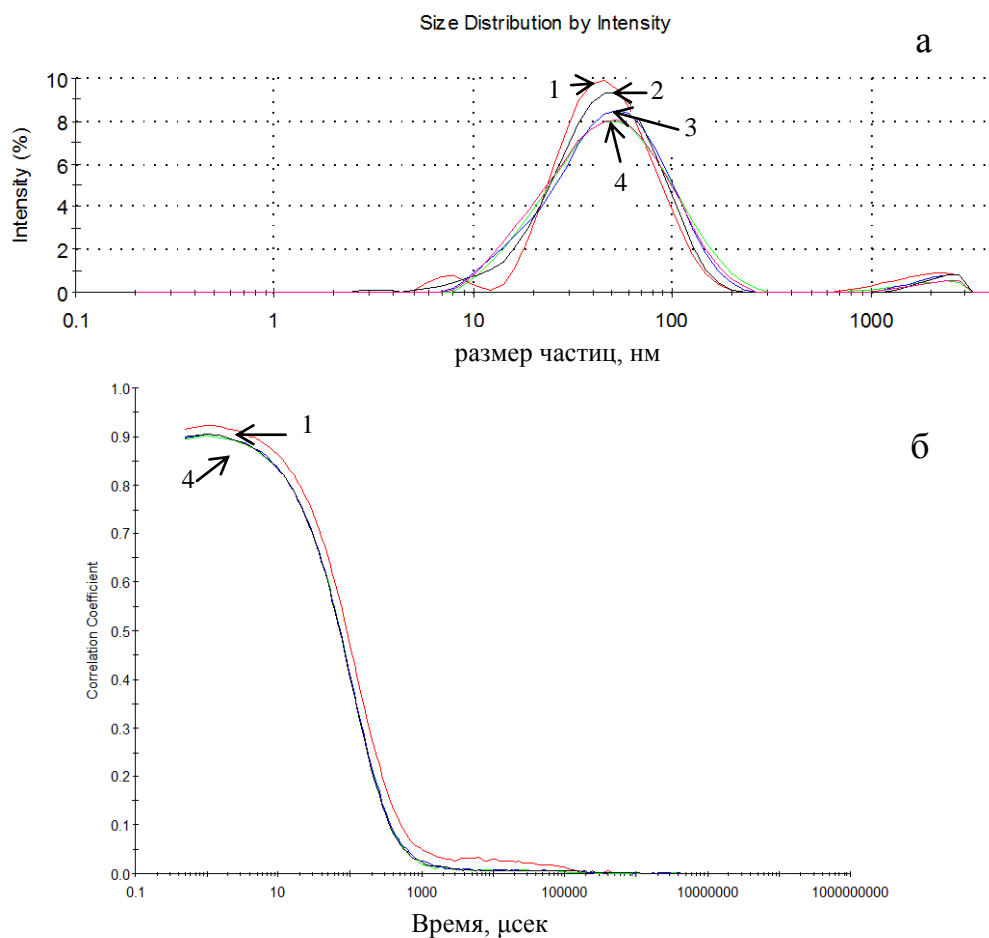


Рис. 1. а – Распределение частиц по размерам в начальный момент созревания ЦСР, разбавленного дистиллированной водой в 3 раза; C_{cys} и C_{AgNO_3} – 0,03 моль/л, соотношение L-цист/AgNO₃=1/1.28, $t=25^\circ\text{C}$; б – изменение коэффициента корреляции для начального момента процесса созревания ЦСР: 1– 0, 2– 10, 3– 20 и 4– 30 мин

сразу же образуются кластеры размером около 40 нм. Далее со временем средний размер кластеров несколько подрастает (до ~50 нм).

При сравнении коррелограмм на рис. 1 б для разных распределений в начальный момент смешения растворов легко заметить, что для первой кривой, характерной для начального состояния, коэффициент корреляции равен ~0,92, а «подножие» кривой неровное, что свидетельствует о рыхлой неорганизованной структуре кластеров в растворе. Затем в течение 30 мин коэффициент корреляции понизился и стал равен ~0,9, кривые стали более ровными и накладываются друг на друга (кривая 4), что характеризует завершение процесса формирования кластеров с размером ~40 нм. Кроме того, на рис. 1 наблюдается незначительное число кластеров с размерами до ~1180 нм. Наличие этих больших кластеров может свидетельствовать о начале формирования пространственной гелевой сетки в ЦСР. Итак, с помощью метода ДСР нам удалось установить, что на начальном этапе созревания ЦСР в нем происходит преимущественно формирование кластеров, которые, как показано в работах [1; 5], состоят из олигомерных супрамолекулярных цепей МС.

Представляет интерес изучение процесса самоорганизации ЦСР в начальный момент смешения для неразбавленного раствора и в зависимости от степени разбавления раствора. Кинетику процесса самоорганизации ЦСР при комнатной температуре для неразбавленного раствора характеризует рис. 2,а. Изначально при смешении исходных компонентов (кривая 1) образуется мутный раствор, для которого имеется 1 мода (пик), соответствующая размеру частиц ~ 50 нм. Однако со временем происходит формирование нескольких пиков различной интенсивности, соответствующих размеру частиц ~15, 40, 400 и 1200 нм, и их исчезновение. Но основной и самый интенсивный пик, соответствующий ~40 нм, сохраняется. Из-за динамики кластеры могут частично разрушаться и перегруппировываться, что должно отражаться на изменении их размеров.

На рис. 2,б-г представлено распределение частиц по размерам в зависимости от степени разбавления ЦСР тридистиллированной водой. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что при разбавлении в 3 раза параметры системы ЦСР существенно не изменились, о чём свидетельствует незначительное изменение интенсивности пика 2 на рис. 2,б. При разбавлении системы в 6 раз (рис. 2,в), $C_{Cys} = 5 \cdot 10^{-3}$ мМ, $C_{AgNO_3} = 6,25 \cdot 10^{-3}$ мМ, средний размер основного кластера уменьшился до ~30 нм, несмотря на это, система способна к образованию гидрогеля. При разбавлении ЦСР в 12 раз (рис. 2,г) происходит размытие основного пика и появление пика с размером ~8 нм. Процесс гелеобразования в этом случае уже невозможен.

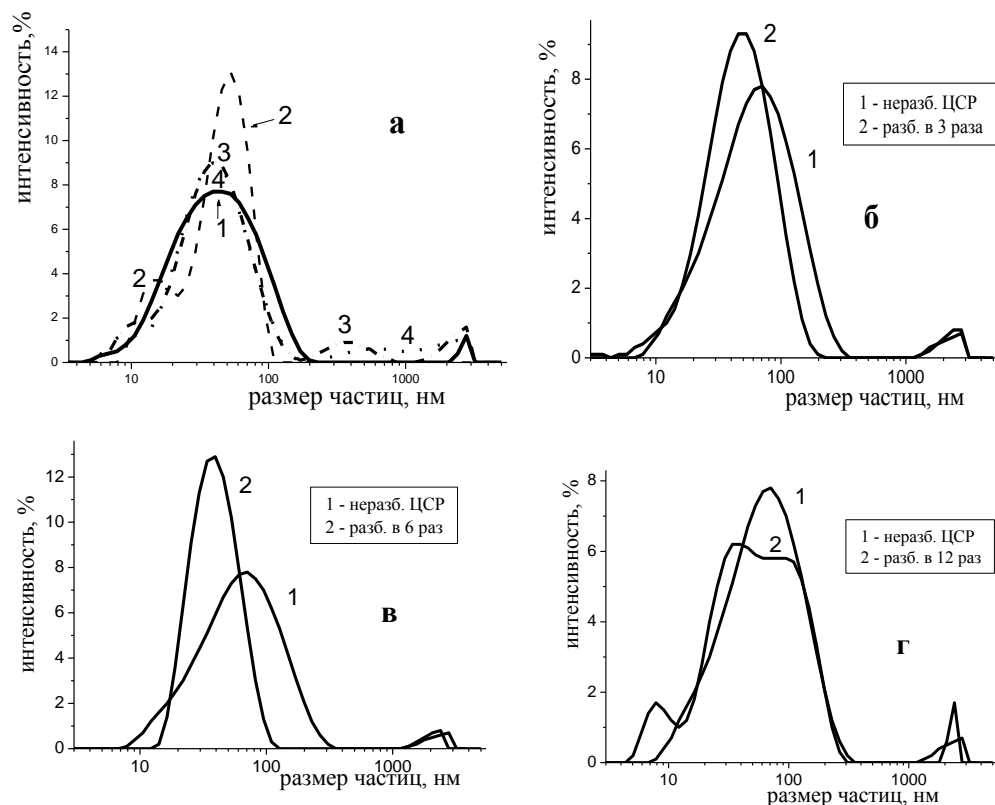


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в процессе созревания ЦСР соотнош. 1 мл(цис)/1.28(AgNO_3), $t=25^\circ\text{C}$: а – неразбавленный ЦСР (1– 0 мин; 2– 12 мин; 3– 17 мин; 4– 25 мин, б –разбавленный в 3 раза (25 мин), в – в 6 раз (23 мин), г – в 12 раз (25 мин)

Данные, полученные методом ДСР, хорошо коррелируют с результатами метода УФ-спектроскопии (рис. 3). В ходе исследования процесса самоорганизации в ЦСР с помощью метода УФ-спектроскопии ранее было установлено [6], что при смешении водных растворов исходных компонентов (L-цистеина и нитрата серебра) происходит рост полос поглощения при 310 и 390 нм, которые характеризуют образование фрактальных кластеров с близко расположенными ионами и атомами серебра. Фрактальные кластеры, в свою очередь, образуются из олигомерных цепочек молекул МС [5–6]. На рис. 3 представлены УФ спектры ЦСР в зависимости от степени разбавления раствора водой и времени его созревания. Концентрация исходных компонентов в ЦСР соответственно равна: $C_{\text{Cys}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 3.75 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$, толщина слоя $d=1 \text{ мм}$. При разбавлении исходного ЦСР концентрация изменяется следующим образом: (рис. 3,б) при разбавлении в 6 раз: $C_{\text{Cys}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$, в) в 10 раз: $C_{\text{Cys}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$, г) в 20 раз: $C_{\text{Cys}} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$, $C_{\text{AgNO}_3} = 1,875 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$.

В результате проведённых экспериментов было установлено, что с ростом времени созревания ЦСР во всех случаях происходит симбатный рост интенсивности полос поглощения 310 и 390 нм. Единственное отличие заключается в том, что полоса поглощения 310 нм имеет большую оптическую плотность, чем полоса 390 нм. Таким образом, полосу 310 нм предпочтительней использовать для анализа процесса самоорганизации в ЦСР. Следует также отметить, что при разбавлении ЦСР в 20 раз наблюдается едва заметный рост полосы 310 нм при больших временах созревания (рис. 3,г).

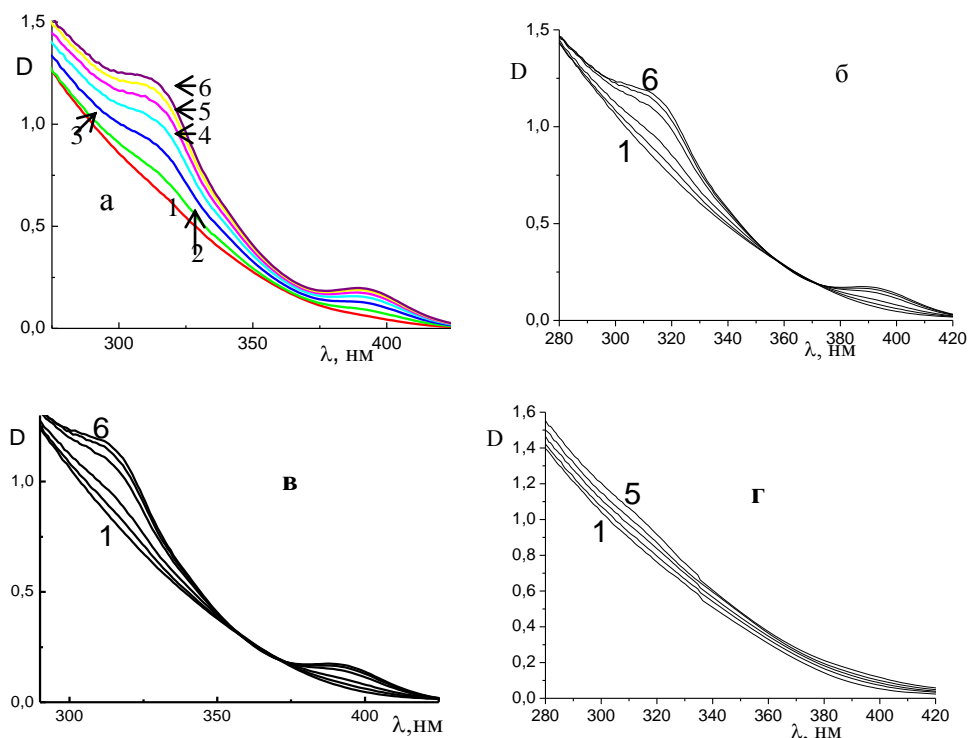


Рис. 3. Изменение УФ спектра поглощения ЦСР 1/1.28 в процессе его созревания и в зависимости от степени разбавления: а – неразбавленный ЦСР; б– ЦСР разбавленный в 6; в– 10 и г– 20 раз. Времена созревания во всех случаях составляют: 1 – 0, 2 – 24, 3 – 48, 4 – 72, 5 – 96 и 6 – 120 мин)

Однако дисперсной фазы в этом случае недостаточно для формирования фрактальных кластеров, и процесс гелеобразования при добавлении инициатора в этом случае не происходит. Предельным разбавления ЦСР водой является десятикратное, при этом сохраняется возможность формирования пространственной сетки в растворе.

Процесс самоорганизации ЦСР под воздействием различных электролитов. Представляет повышенный интерес дальнейшее протекание процессов самоорганизации в созревшем ЦСР под воздействием различных биоактивных электролитов. В ходе исследования в качестве инициатора, в первую очередь, был использован хлорид меди, так как данный элек-

тролит является сильным комплексообразователем. Следовательно, этот электролит должен активно участвовать в формировании пространственной сетки в процессе гелеобразования. Действительно, в ходе ранее выполненных исследований он показал высокую способность к гелеобразованию при минимальных концентрациях исходных веществ по сравнению с другими хлоридами металлов [7; 8].

Рис. 4 демонстрирует характер самоорганизации в ЦСР по данным метода ДСР в зависимости от концентрации введенного в раствор CuCl_2 . При введении минимальной концентрации (0,005 мл, $0,01 \cdot 10^{-2}$ М) хлорида меди в эксперименте (рис. 4,а) в начальный момент (кривая 1) образуется только один широкий пик, отвечающий размеру частиц ~50 нм. Однако, через 5 минут (кривая 2) эта мода расщепляется на 3 пика, отвечающих частицам с размерами 8, 25 и 280 нм. На 10-ой минуте (кривая 3) количество небольших частиц (8 нм) в ЦСР увеличивается с 2 до 3 %, а размер крупных частиц достигает ~500 нм. К 14-ой минуте (кривая 4) в ЦСР уже большую часть составляют частицы размером ~20 и ~115 нм, а также появляются крупные частицы с размером ~4700 нм. На 19-ой минуте эксперимента (кривая 5) состав частиц в системе практически такой же, что и в предыдущем случае, и колеблется в диапазоне от 5 до 4780 нм.

При добавлении в ЦСР большей на порядок концентрации CuCl_2 (рис. 4,б) происходят аналогичные изменения на кривой распределения частиц по размерам со временем, по сравнению с предшествующим случаем (рис. 4,а). При дальнейшем увеличении концентрации электролита вдвое (рис. 4в) происходит со временем резкое увеличение доли частиц большого размера. Так, если для начального состояния (кривая 1) большинство частиц имело средний размер 200 нм с двумя пиками меньшего размера (~18 и 70 нм), то при временах 15 мин и более (кривые 3-5) наблюдалось преимущественно образование больших агрегатов с размером ~1218 – 1348 нм.

Увеличение концентрации вводимого электролита в ЦСР до 0,15 мл ($0,3 \cdot 10^{-2}$ М) (рис. 4,г) приводило буквально с первой же минуты к резкому увеличению размера (кривая 1), а на 2 мин и более (кривые 2-5) этот размер для большинства частиц составлял ~1260 нм. Образование столь больших по размеру частиц свидетельствует о начале процесса гелеобразования и формирования пространственной сетки в ЦСР. Этот результат подтверждается также данными по оценке прочности гелей, полученными ранее [2]. Так при введении в созревший ЦСР хлорида меди с концентрацией 0,15 мл ($0,3 \cdot 10^{-2}$ М) и выше образующийся гидрогель был наиболее прочным.

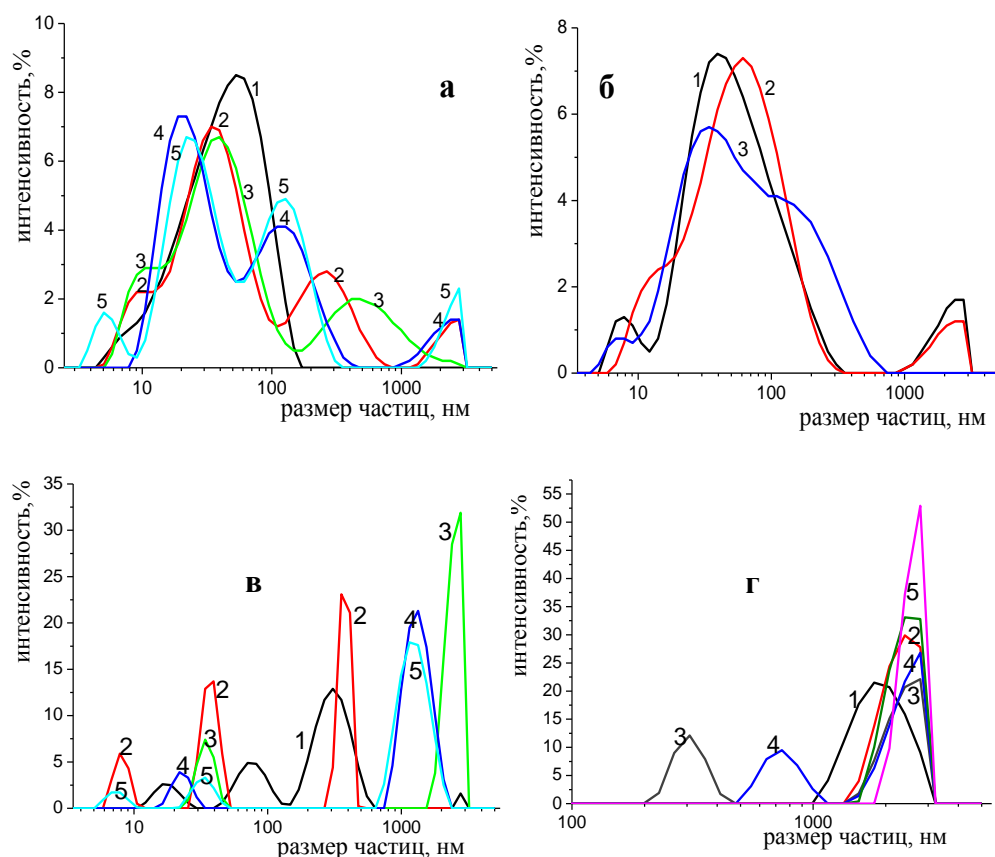


Рис. 4. Кинетика самоорганизации созревшего (60 мин.) ЦСР соотношением 1/1.28 при введении хлорида меди различной концентрации: а – 0,005 мл ($0,01 \cdot 10^{-2}$ М); б – 0,05 мл ($0,1 \cdot 10^{-2}$ М); в – 0,1 мл ($0,2 \cdot 10^{-2}$ М); г – 0,15 мл ($0,3 \cdot 10^{-2}$ М), $T=25^{\circ}\text{C}$

Исходя из данных, представленных на рис. 4,а-г, можно проследить процесс самоорганизации при добавлении электролита (CuCl_2) в разных количествах и образования со временем прочного гидрогеля. Нумерация на всех графиках соответствует следующим временным интервалам: 1–0 мин., 2–5 мин., 3–10 мин., 4–15 мин., 5–20 мин.

Рис. 5 характеризует процессы самоорганизации, происходящие в созревшем ЦСР, при введении в него NiCl_2 . Из рисунка видно, что в исходном ЦСР присутствует один пик с максимумом при ~ 50 нм. Однако при введении в ЦСР хлорида никеля, как инициатора гелеобразования, происходит резкое увеличение доли частиц большого размера (900–2000 нм). Это свидетельствует о начале желирования раствора. Следует отметить, что с ростом времени стояния раствора происходит рост размеров больших кластеров и их доли (кривые 2–4). Сравнивая рис. 4 и

рис. 5 можно заключить, что катионы Cu и Ni в хлоридах примерно в равной степени влияют на процесс гелеобразования.

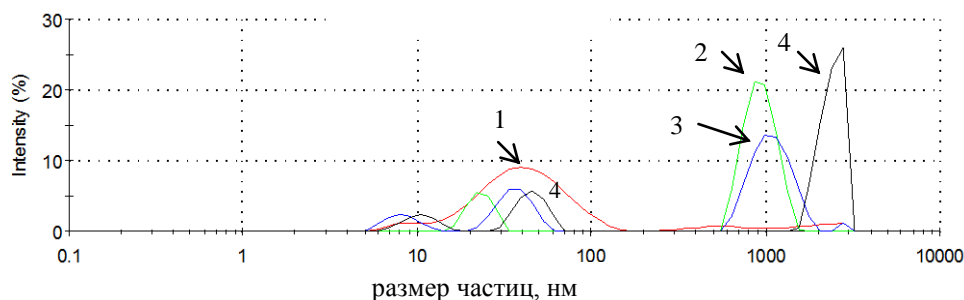


Рис. 5. Распределение частиц по размерам в созревшем ЦСР (1) и при добавлении 0,01 мл NiCl₂ (0,02 · 10⁻² М) в зависимости от времени стояния раствора: 5(2) 10(3) и 15 мин(4). ЦСР с 1 мл 1 мл Cys/1.28 мл AgNO₃, T=25°C

На характер процесса самоорганизации в ЦСР может влиять как катион, так и анион электролита [9]. Поэтому было важно сравнить влияние солей с разными анионами на процесс гелеобразования. Рис. 6 характеризует влияние сульфата никеля на процесс самоорганизации в ЦСР. Видно, что при добавлении электролита в ЦСР доля частиц большого размера (~2000 нм) резко увеличивается. Сравнивая влияние различных анионов при одинаковых катионах металлов (рис. 5 и 6) легко заметить, что сульфат-анионы являются более активными инициаторами гелеобразования по сравнению с хлорид-анионами. Действительно, при добавлении в ЦСР сульфат-анионов сразу же образуются частицы большого размера (~2000 нм), в то время как при введении хлорид-анионов такие частицы возникают после 15 мин стояния раствора

Рис. 7 характеризует влияние различного содержания CuSO₄, вводимого в ЦСР, на процесс самоорганизации.. Из представленных данных видно, что процесс гелеобразования под воздействием сульфата и хлорида меди отличается от такового при добавлении солей никеля.

На характер процесса самоорганизации в ЦСР может влиять как катион, так и анион электролита [9]. Поэтому было важно сравнить влияние солей с разными анионами на процесс гелеобразования. Рис. 6 харак-

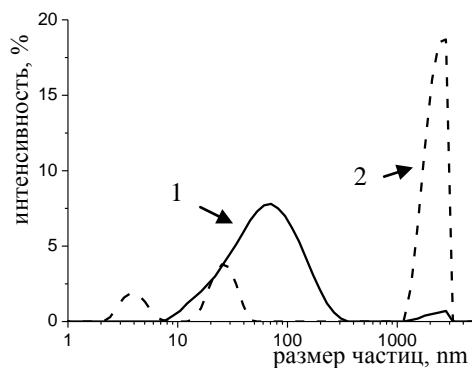


Рис. 6. Распределение частиц по размерам в ЦСР при добавлении 0,03 мл NiSO₄ (0,06 · 10⁻² М). 1- исходный ЦСР, 2-при добавлении электролита. (1/1.28). T=25°C

теризует влияние сульфата никеля на процесс самоорганизации в ЦСР. Видно, что при добавлении электролита в ЦСР доля частиц большого размера (~2000 нм) резко увеличивается. Сравнивая влияние различных анионов при одинаковых катионах металлов (рис. 5 и рис. 6) легко заметить, что сульфат-анионы являются более активными инициаторами гелеобразования по сравнению с хлорид-анионами. Действительно, при добавлении в ЦСР сульфат-анионов сразу же образуются частицы большого размера (~2000 нм), в то время как при введении хлорид-анионов такие частицы возникают после 15 мин стояния раствора

Рис. 7 характеризует влияние различного содержания CuSO_4 , вводимого в ЦСР, на процесс самоорганизации. Из представленных данных видно, что процесс гелеобразования под воздействием сульфата и хлорида меди отличается от такового при добавлении солей никеля.

Это связано с тем, медь является более сильным комплексообразователем и поэтому быстрее других связывает цепочки и кластеры из молекул МС между собой и образует более прочный гидрогель.

В настоящей работе исследовано влияние на процесс гелеобразо-

вания и других биоактивных металлов, таких как марганец, магний и кобальт. На рис. 8 представлено распределение частиц по размерам для хлоридов (а) и сульфатов (б) металлов. Проследим, как влияют различные катионы и анионы в электролите на процесс гелеобразования при введении в созревший ЦСР хлоридов NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 , MgCl_2 , MnCl_2 и сульфатов металлов NiSO_4 , CoSO_4 , CuSO_4 , MgSO_4 и MnSO_4 .

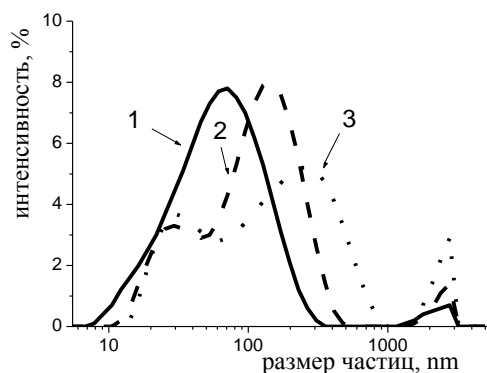
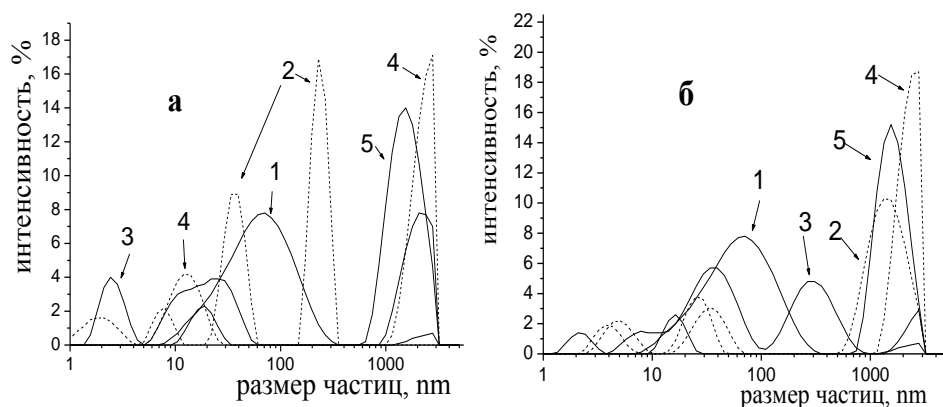


Рис. 7. Распределение частиц по размерам в ЦСР (1) при добавлении 0,005 мл (2) и 0,01 мл (3) CuSO_4



Р и с . 8. Распределение частиц по размерам в ЦСР (1) при добавлении 0,03 мл ($0,06 \cdot 10^{-2}$ M) MeCl_2 – а: Mg(2), Co(3), Ni(4) и Mn(5); MeSO_4 – б: Mg(2), Mn(3), Co(4) и Ni(5)

Для MgCl_2 характерно наличие трех пиков, локализованных около основного пика в ЦСР (~100 нм), в то время как для MgSO_4 характерно некоторое количество частиц небольшого размера и наличие большого пика (~1380 нм). Для Co в обоих случаях наблюдается три пика. Однако для CoSO_4 размеры частиц во всех трёх случаях больше, чем для хлорида кобальта.

Для NiCl_2 и NiSO_4 характерно наличие трех пиков. 1-й и 2-й пики отвечают частицам небольшого размера, соответственно 2 и 13 нм (NiCl_2) и 2 и 20 нм (NiSO_4). 3-й пик для сульфата и хлорида никеля соответствует частицам с размером 1500 нм и более. Можно предположить, что в случае хлорида и сульфата Ni процесс гелеобразования определяется преимущественно катионами Ni. Соли Mn (MnCl_2 и MnSO_4) при введении в ЦСР дают три пика. MnSO_4 отличается от сульфатов других металлов тем, что при взаимодействии ЦСР с ним происходит небольшое смещение первых 2-х пиков в сторону меньших размеров. Это объясняет, по-видимому, то, что прочность геля с введенным MnSO_4 меньше (~3 по 5-балльной шкале [1]), чем для других сульфатов.

На основе полученных данных можно заключить, что процесс гелеобразования зависит не только от концентрации и типа введенного катиона металла, но и от концентрации и типа аниона. Так, при использовании сульфатов металлов получаемые гели обладают большей прочностью, образуют более крупные частицы (кластеры), и время необходимое на образование гидрогеля существенно меньше, чем в случае хлоридов этих же металлов.

Таким образом, установлено, что при введении в качестве инициатора сульфатов и хлоридов различных металлов можно получить гидрогель, в отличие от нитратов, где гель при любой концентрации не удалось получить. Также показано, что для каждого электролита суще-

ствует своя критическая концентрация, при которой происходит быстрое структурирование системы, и, регулируя концентрацию электролита и его состав, можно изменять его прочностные свойства. В дальнейшем предполагаем, продолжить совместные исследования методами ДСР, УФ спектроскопии и вискозиметрии процесса самоорганизации ЦСР под воздействием различных электролитов.

Список литературы

1. Pakhomov P.M. et al. // Colloid Journal. 2004. V. 66, № 1. P. 65.
2. Войнар А.И., Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека и применение в медицине, 2 изд., М., 1960, С. 73—77.
3. Опанасюк И.В., Опанасюк Ю.В. // Костнопластические материалы в современной стоматологии. Аллопластические материалы
4. Медицинский портал doctor-v // Физиология человека, гл. 12.2
5. Комаров П.В., Санников И.П., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Российские нанотехнологии. 2008. Т.3. №11–12. С. 82–87.
6. Пахомов П.М., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Рощина О.А., Комаров П.В. // Высокомолек. соед. 2011. серия А. Т.53, №9. С.1574–1581.
7. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2008. Вып. 14. С. 186.
8. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2007. Вып. 13.
9. Егорова Е.В., Спиридонова В.М., Савельева В.С., и др. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2008. Вып. 14. С. 195.

THE EFFECT OF VARIOUS BIOACTIVE ELECTROLYTES ON GELLATION PROCESS IN AQUEOUS CYSTEINE-SILVER SOLUTION

Y.V. Andrianova, S. Zolotukhina, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University

In the present work is obtained gellation system based on dilute aqueous solutions of L-cysteine, silver nitrate and bioactive electrolytes. As electrolytes used were aqueous solutions of nitrates, sulfates and chlorides of metals: Co^{+2} , Cu^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Na^+ , Ni^{+2} . On the one hand, these metal salts were gel initiators, and with another, hydrogels with microelements may be a perspective material for development of medicines. A study of self-organization of the system, performed spectroscopic analysis by dynamic light scattering and UV spectroscopy. The interest to low-concentrated (~0,01%) supramolecular hydrogels based on cysteine and silver is caused, as a convenient model system for studying the mechanism of self-organization in a highly charged dilute solutions and the possibility of their wide use in medicine, pharmaceutical, household, sports, etc. It is established that at introduction into CSS formed of sulfates of metals the strongest hydrogels, when at introduction of nitrates gels are not formed, and the introduction of the chlorides of metals less strong gels are formed. It was also found that for each

electrolyte there is the critical concentration at which there is a rapid formation and structuring of the most durable gel. Regulating concentration of electrolyte it was possible to receive hydrogel with a varied durability.

Keywords: *low-concentration aqueous solution, L-cysteine, silver nitrate, bioactive electrolytes, self-organization process, thixotropic hydrogels*

Об авторах:

АНДРИАНОВА Яна Вячеславовна – аспирант химико-технологического факультета, техник 1-й категории кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: nurichan-87@mail.ru

ЗОЛОТУХИНА Светлана Юрьевна – студентка 1-го курса магистратуры химико-технологического факультета, e-mail: 2107922009@mail.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав. лабораторией спектроскопии, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

УДК 615.322

ВЛИЯНИЯ АНТРОПОГЕННОГО ФАКТОРА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТЫСЯЧЕЛИСТНИКА ОБЫКНОВЕННОГО

Ю.Г. Оленева, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственной университет

Кафедра физической химии

Методами ИК- и УФ-спектроскопии исследован химический состав листьев и цветов тысячелистника обыкновенного, произрастающего в зонах с различным уровнем антропогенного загрязнения. Обнаружено изменение интенсивности ряда полос поглощения в ИК спектрах образцов тысячелистника в зависимости от местообитания. Методом УФ спектроскопии доказана зависимость содержания биологически активных веществ в образцах от степени антропогенного воздействия.

Ключевые слова: тысячелистник обыкновенный *Achillea millefolium*, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, флавоноиды.

Лекарственные растения способны накапливать различные химические соединения из окружающей среды, поэтому их сбор необходимо производить в местах с минимальной антропогенной нагрузкой. Вследствие этого анализ растительного сырья является важным этапом производства лекарственных препаратов.

Большой интерес в медицине представляет тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium*). Его цветы и листья используют для приготовления отваров и настойки как местное противовоспалительное, кровоостанавливающее и вяжущее средство. Траву тысячелистника используют для лечения желудочно-кишечных заболеваний, улучшения общего обмена веществ в организме и нормализации свертываемости крови [1]. Из литературных данных известно [2], что в составе лекарственного растения обнаруживаются флавоноиды (гликозиды апигенина и лютеолина), дубильные вещества, сапонины, фуранокумарины, азотистые основания (бетаин, холин, стахидрин). Поэтому применение ИК- и УФ-спектроскопических методов в изучении влияния поллютантов на химический состав и содержание биологически активных веществ в образцах тысячелистника имеет не только научное, но и прикладное значение.

Цель работы состояла в исследовании химического состава надземных частей (листья и цветы) тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium*), произрастающего в местах с различной антропогенной нагрузкой, с помощью методов оптической спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись листья и цветы *тысячелистника обыкновенного*, собранные в г. Твери в местах с различной степенью антропогенного загрязнения (табл. 1). Пробоподготовка проводилась согласно правилам заготовки лекарственных растений [1].

Таблица 1.

Места сбора *тысячелистника обыкновенного* *A. millefolium*

№ образца, экстракта		Местообитание
I	а	г. Тверь, центр города с оживленным транспортным движением (листья)
	б	г. Тверь, центр города с оживленным транспортным движением (цветы)
II	а	г. Тверь, 5 м от ограждения Центрсвармаш (листья)
	б	г. Тверь, 5 м от ограждения Центрсвармаш (цветы)
III	а	г. Тверь, 0,5 м от ограждения Центрсвармаш (листья)
	б	г. Тверь, 0,5 м от ограждения Центрсвармаш (цветы)
IV	а	г. Тверь, в 0,5 м от канала ТЭЦ-3 (листья)
	б	г. Тверь, в 0,5 м от канала ТЭЦ-3 (цветы)

Биоактивные вещества в водных экстрактах исследуемых образцов устанавливали с помощью качественных реакций. Дубильные вещества в исследуемых объектах определяли с помощью двух реакций: с раствором желатина и с раствором 1 % железо-аммонийных квасцов. В первой реакции во всех образцах наблюдается помутнение раствора, исчезающее при добавлении избытка желатина; во второй – черно-синее окрашивание, указывающее на присутствие гидролизуемых дубильных веществ [3].

Для записи ИК-спектров листьев и цветов растений по стандартной методике [4] были приготовлены таблетки с бромидом калия. Навеска образца составляла ~23 мг на 0,7 г КВг. Регистрация спектров осуществлялась на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55» фирмы «Bruker». Идентификация полос поглощения в ИК-спектрах образцов *тысячелистника обыкновенного* *A. millefolium* на основе литературных и собственных экспериментальных данных представлена в табл. 2.

Фенольные соединения являются доминирующими в изучаемом сырье, и на их долю приходится основной вклад ожидаемого фармакологического эффекта. Запись УФ-спектров проводилась на спектрометре Thermo Scientific Evolution Array UV-VIS. Готовились водные экстракты листьев и цветов *тысячелистника обыкновенного* *A. millefolium*. Спектры регистрировали в диапазоне 200–800 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 мм.

Отнесение полос поглощения

Частота, см ⁻¹	
~1732	Валентные колебания карбонильной группы (C=O) в сложных эфирах ($\nu_{C=O}$)
~1693	Валентные колебания карбоновых кислот ($\nu_{C=O}$)
~1620	Деформационные колебания O–H, N–H групп, (δ_{OH} δ_{NH}), Амид I (C=O)
~1519	Амид II, (δ_{NH}), тритерпеновые соединения C=C
~1446	Деформационные колебания CH ₂ групп, (δ_{CH_2})
~1318	Ассиметричные валентные колебания сульфогруппы R–SO ₂ –R (ν_{SO_2})
~1073	Деформационные C–OH, (δ_{C-OH})
1040–1025	Скелетные колебания C–O, (ν_{CO})
~871	Деформационные колебания C–H (δ_{CH})
~778	Деформационные колебания сульфогруппы R–SO ₂ –R (δ_{SO_2})

Особенно ценно в УФ-спектральном анализе фенольных соединений использование комплексообразователей, которые позволяют идентифицировать некоторые соединения. Так, например, характерной для фенольных соединений является реакция с 5% водным раствором хлорида алюминия [6]. Эта реакция также использовалась в настоящей работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод ИК-спектроскопии

Для определения общих изменений в химическом составе наземных частей *тысячелистника обыкновенного* *A. millefolium* из зон с различным типом загрязнения были записаны ИК-спектры собранных образцов, представленные на рис. 1 и 2. Обнаружено значительное сходство спектров образцов из разных местообитаний на частотах ~1736, ~1375, ~1250, ~1155 см⁻¹ (табл. 2), что указывает на некоторую устойчивость химического состава растения к антропогенному воздействию [5].

Во всех ИК-спектрах образцов имеются полосы поглощения, отражающие общий химический состав растения: (Клетчатка-целлюлоза) углеводы - ~1620, ~1054 и ~1458 см⁻¹ (деформационные колебания гидроксильных и метиленовых групп); карбоксильные кислоты присутствие жиров характеризуется частотами ~1739 ($\nu_{C=O}$), ~1421 (δ_{CH_2}); белкам соответствует полоса на частоте ~1510 см⁻¹ (Амид II) (рис. 1; 2) [5; 7].

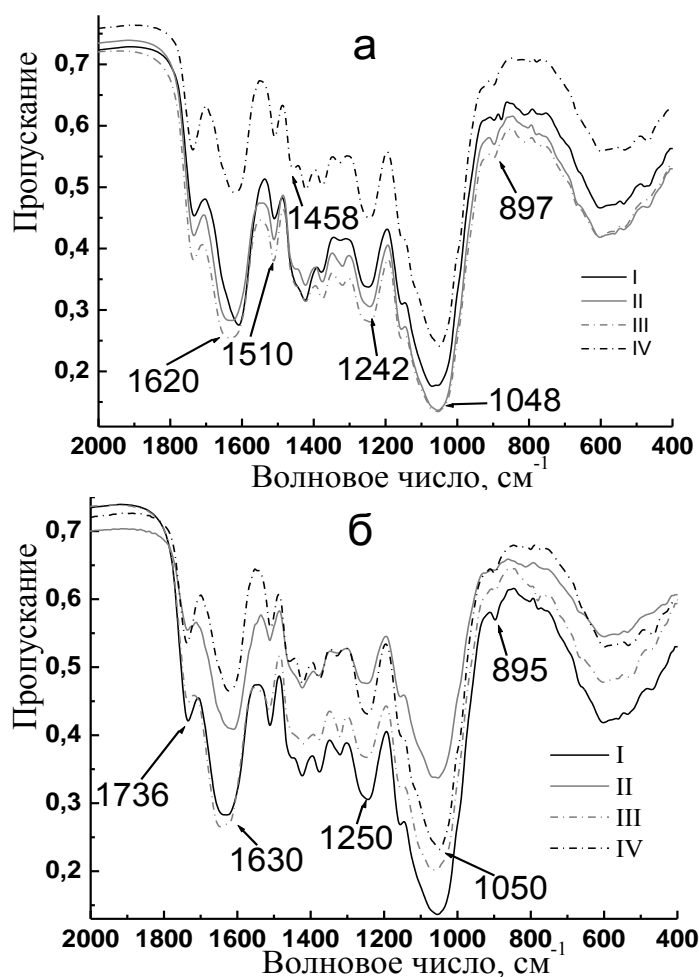


Рис. 1. ИК-спектры образцов листьев (а) и цветов (б) тысячелистника обыкновенного *A. millefolium*: 1–I; 2–II; 3–III; 4–IV

Основные изменения в ИК- спектрах под действием антропогенного фактора были установлены в диапазоне частот (400–1750 см⁻¹). В спектрах образцов из различных зон наблюдается смещение полосы ~1620 см⁻¹ до ~1608 см⁻¹, что может быть обусловлено увеличением содержания азота при воздействии нитратов на растения (рис. 1,а) [7].

Заметные различия ИК-спектров образцов тысячелистника, собранных в районе промышленного предприятия, имеются для характеристических полос с колебанием ~1320 см⁻¹ (валентные колебания сульфогруппы), наибольшая интенсивность, которой отмечается в спектрах образцов из II, III мест сбора. Также обнаружены изменения в интенсивности на частоте ~781 см⁻¹ (сульфогруппы) [5; 7].

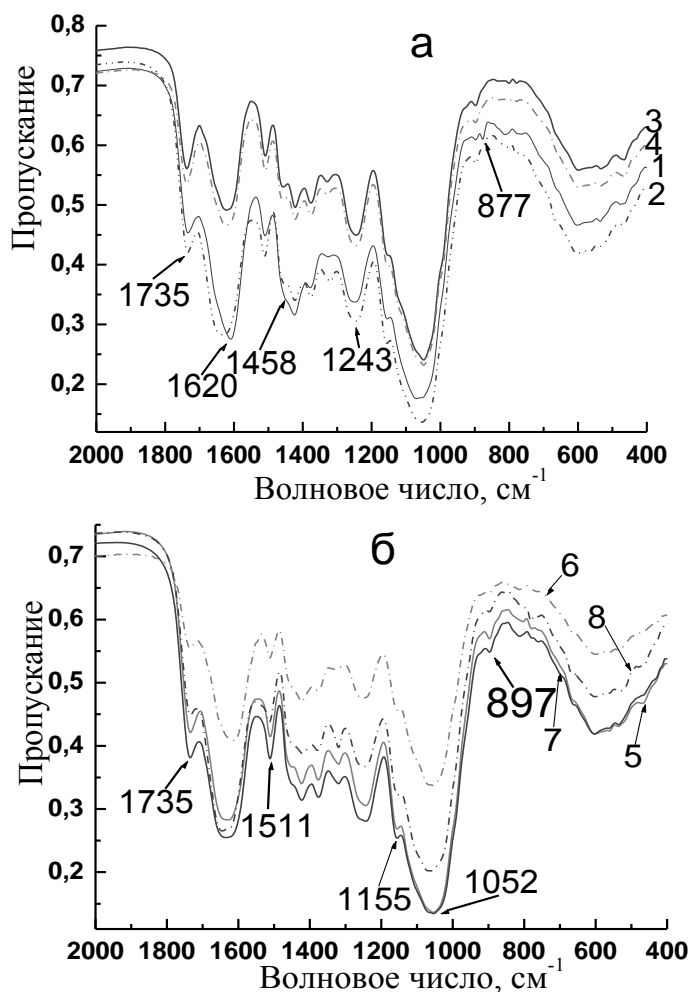


Рис. 2. ИК-спектры образцов листьев (а) и цветов (б) тысячелистника обыкновенного *A. millefolium* из зон различного антропогенного воздействия: а – нефтепереработка: 1–I(а); 2–I(б); 3–II(а); 4–II(б); б – металлургическое производство: 5–III(а); 6–III(б); 7–IV(а); 8–IV(б)

Из представленных на рис. 2,а ИК-спектров образцов тысячелистника видно, что концентрация поллютантов выше в листьях, чем в цветках. Из этого следует, что листья тысячелистника поглощают газообразные загрязнители вследствие наличия на их поверхности устьиц. В цветках же растений (рис. 2,б) обнаружена большая концентрация поллютантов, в отличие от листьев, которые могут быть получены через корневую систему из почвы. Имеются различия в полосах поглощения в области 1080 – 1020 см⁻¹, а именно в интенсивности полосы ~1073 см⁻¹ [7].

Метод УФ спектроскопии

Фенольные соединения являются доминирующими в изучаемом сырье, и на их долю приходится основной вклад фармакологического эффекта [6]. Поскольку эти вещества из-за наличия в них сопряженных связей поглощают в УФ-области спектра, при разработке методики анализа за основу предложен метод, основанный на образовании окрашенного комплекса с $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ [8].

Полученные данные свидетельствуют, что спектры водных экстрактов образцов *тысячелистника обыкновенного* имеют максимум поглощения на длинах волн $\lambda_{max} = 294-297$ нм и $\lambda_{max} = 328-335$ нм (рис. 3 и 4). Поскольку наличие полос поглощения при 290–320 нм характерно для соединений фенольного ряда (табл. 3), можно сделать вывод о наличии в экстрактах флавоноидов, дубильных веществ и фенолкарбоновых кислот, что согласуется с результатами из литературных источников [8].

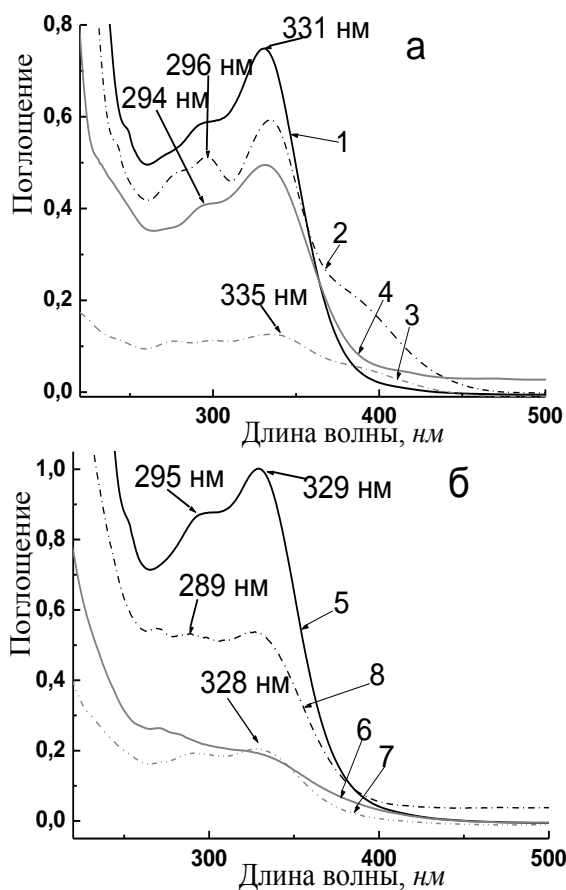
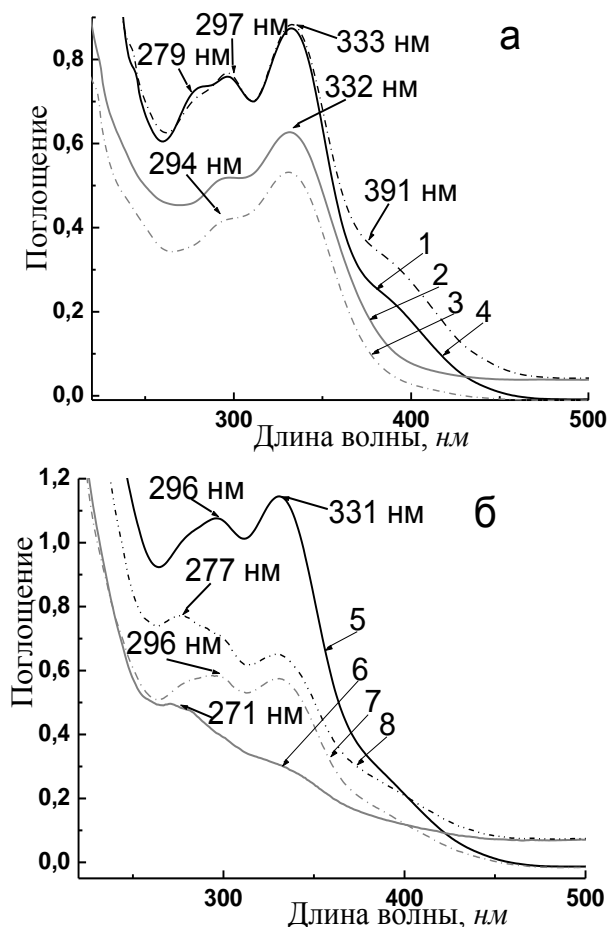


Рис. 3. УФ спектры водных экстрактов листьев (а) и цветов (б) *тысячелистника*: 1-*I*(а), 2-*II*(а), 3-*III*(а), 4-*IV*(а), 5-*I*(б), 6-*II*(б), 7-*III*(б), 8-*IV*(б).

Полученные спектры характеризуются смещением максимума поглощения в пределах 2–3 нм, что, вероятно, связано с изменением содержания действующего вещества.

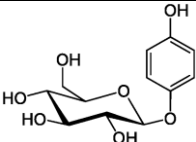
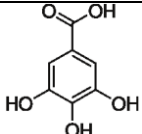

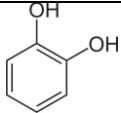
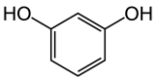
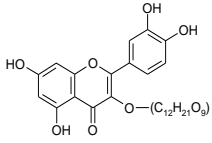
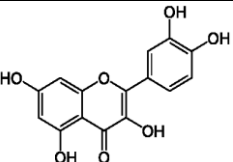


Р и с . 4. УФ-спектры водных экстрактов листьев (а) и цветов (б) *тысячелистника* с комплексом $AlCl_3 \cdot 6H_2O$: 1–I(а); 2–II(а); 3–III(а); 4–IV(а); 5–I(б); 6–II(б); 7–III(б); 8–IV(б)

Результаты анализа УФ-спектров, представленных на рис. 3 и 4, иллюстрирует табл. 4. Оптическая плотность (D) в УФ-спектрах исследуемых экстрактов изменяется в определенных пределах. Высокие значения D получены для образцов из зон I и IV, что свидетельствует о большом содержании в них фенольных соединений. В спектрах образцов из мест обитания II и III оптическая плотность имеет меньшие значения, следовательно, фармакологическое действие образцов из указанных мест менее эффективно (рис. 3, 4).

Таблица 3.

Результаты УФ спектроскопического анализа растворов стандартных образцов (PCO).

PCO	Химическое строение	Максимум поглощения, нм
Арбутин, гликозид фенольного типа		221, 284
Галловая кислота, Фенолкарбоновая кислота		260
Гидрохинон, бензол-1,4-диол		224, 293
Пирокатехин, 1,2-дигидроксибензол		216, 278
Резорцин, мета-дигидроксибензол		218, 275, 281
Рутин, «витамин Р» кверцетин-3-рутинозид		257, 360
Кверцетин, Флавонол, Входит в группу «витамин Р»		256, 374

Фенольные соединения при добавлении $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ образуют окрашенные комплексы, λ_{max} которых сдвигается по сравнению с УФ-спектрами исходных экстрактов, что свидетельствует о присутствии незамещённой оксигруппы в молекулах флавонов, а также флавонолов с замещённой С₃-оксигруппой (рис. 3 и 4) [8].

С помощью методов ИК и УФ спектроскопии установлено, что химический состав образцов *тысячелистника обыкновенного* *A. millefolium* чувствителен к антропогенному воздействию (к загрязнению от промышленных предприятий), что важно учитывать при изготовлении из него различных фармакологических препаратов. Данные, полученные с помощью методов ИК и УФ спектроскопии, взаимно дополняют друг друга, что дает наиболее полную картину о характере воздей-

ствия внешних факторов на химический состав лекарственных растений.

Таблица 4.

Максимумы поглощения водных экстрактов листьев (а), цветков (б) и полученных комплексов с хлоридом алюминия в ультрафиолетовой области

№ образца экстракта	Водные экстракты		Водные экстракты с комплексом $AlCl_3 \cdot 6H_2O$		
	Максимум поглощения, <i>nm</i>	D_{max}, cm^{-1}	Максимум поглощения, <i>nm</i>	D_{max}, cm^{-1}	
I	a	294,15	0,59	297,05	0,76
	б	295,12	0,87	296,09	1,07
II	a	296,09	0,51	293,18	0,52
	б	283,50	0,24	-	-
III	a	298,98	0,11	294,15	0,42
	б	291,25	0,19	296,08	0,58
IV	a	294,15	0,41	297,05	0,77
	б	289,31	0,53	298,98	0,70

Работа выполнена при поддержке гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «Участник Молодежного Научно-инновационного Конкурса» («У.М.Н.И.К.»), государственный контракт № 11706р/17152 от 05.04.2013 года.

Список литературы

1. Лекарственное растительное сырье. М.: Издательство стандартов, 1980. С. 143–148.
2. Ушанова В.М., Воронин В.М., Репях С.М. // Химия растительного сырья. 2001. №3. С. 105–110.
3. Duraees N., Bobos I. and Ferreira Da Silva E.. // Portugal Mineralogical Magazine. February 2008, Vol. 72(1). P. 405–409.
4. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies. Tables and Charts. London, 1994.
5. Оленева Ю.Г., Ильяшенко Н.В., Соловьева Н.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение, Тверь, 2012.
6. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. Учебное пособие для биол. специальностей ун-тов. М.: Высшая школа, 1974.
7. Оленева Ю.Г., Ильяшенко Н.В. // Тез. докл. XVIII Региональных Каргинских чтений. Областная научно-техническая конференция молодых учёных «Физика, химия и новые технологии». Тверь, 2011. С. 34.
8. Ilyashenko N.V., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. // International Conference «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology,

Pharmacology, Medicine» Book of abstracts, 21–24 June, 2011. Saint-Petersburg, 2011. P. 265–266.

EFFECT OF THE ANTHROPOGENIC FACTORS ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE YARROW ORDINARY

Yu.G. Oleneva, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University

Chemical composition of leaves and flowers of the yarrow ordinary samples collected in various industrially contaminated sites is investigated by means of IR and UV spectroscopy. Dependence of intensity of certain absorption bands in IR spectra of the yarrow samples on contamination level of the sites of their growth is discovered. UV spectroscopic data proved that content of biologically active compounds in the samples depends on anthropogenic factors.

Keywords: *Yarrow Achillea millefolium, IR spectroscopy, UV spectroscopy, flavonoids.*

Об авторах:

ОЛЕНЕВА Юлия Георгиевна – аспирант кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: sidorova.july@yandex.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав. лаб. спектроскопии Тверского государственного университета, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

УДК 627.16

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Ю.Л. Сколубович, Е.Л. Войтов, А.Ю. Сколубович

Новосибирский государственный
архитектурно-строительный университет

Рассмотрен сорбционный метод очистки подземных вод от органических примесей. Представлены результаты экспериментальных исследований.

Ключевые слова: очистка, железо, марганец, подземные воды, органические примеси.

Содержание железа, марганца в воде большинства подземных источников водоснабжения населенных мест Тюменской, Омской, Новосибирской, Кемеровской, Иркутской областей, Красноярского, Алтайского краев, республик Саха (Якутии) и Бурятия в несколько раз превышает нормативные показатели. Во многих подземных водоисточниках превышаются предельно-допустимые концентрации (ПДК) по жесткости, перманганатной окисляемости, цветности, содержанию сероводорода, метана, фенолов, нефтепродуктов, нитратов, хлоридов, сульфатов, и других загрязняющих веществ природного и техногенного происхождения.

В составе органических веществ, комплексно характеризуемых показателем перманганатной окисляемости, существенную роль играют фенолы. Наличие фенолов в повышенных концентрациях в подземных водах, их высокая окисляемость является следствием процессов минерализации растительных остатков, что наблюдается на заболоченных территориях, распространенных в большей части Сибирского федерального округа [1].

Фенолы попадают также со сточными водами предприятий коксо- и нефтехимической промышленности, органического синтеза и др. в поверхностные водоемы, а затем – в связанные с ними подземные водоисточники

При наличии фенолов в воде побочным продуктом хлорирования воды для питьевого водоснабжения являются галогенированные фенолы, в частности хлорфенол и др.

Распространенным методом очистки воды от растворенных органических соединений является сорбция на активных углях.

Адсорбция фенола, хлороформа, их смеси, анилина, формальдегида, хлорфенола на исследованных марках активных углей имеет сходный характер, поэтому в исследованиях процесса сорбционной

очистки акцент сделан на удалении фенола из подземных вод, а другие органические примеси в связи с их большим разнообразием рассмотрены как сопутствующие основному компоненту – фенолу.

Ранее выполненные исследования позволили предварительно определить марки активных углей, позволяющих обеспечить достаточный эффект очистки при минимальных затратах [1]. Основные физико-химические характеристики исследуемых углей представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики и параметры пористой структуры активных углей

Наименование показателя	Марки активных углей				
	АГ-3	КАД-М	АГ-ОВ-1	F-200	
Насыпная плотность, г/дм ³	454	448	531	374	
Прочность, %	75	60	70	75	
Удельная поверхность, м ² /г	800-820	841	1097	766	
РН водной вытяжки	7,9	7,6	7,8	7,8	
Объем пор, см ³ /г	Микро	0,26	0,26-0,29	0,32	0,39
	Мезо	0,09	0,04-0,06	0,12	0,12
	Макро	0,55	0,3-0,35	0,36	0,4
Адсорбционная активность по йоду, % (в зерне)	60	80	65	65	
Форма гранул	Цилиндр	Неправильной формы	Цилиндр	Неправильной формы	

Комплексная оценка адсорбционных параметров исследованных активных углей позволила расположить их по эффективности извлечения фенола в равновесных условиях в ряд: F-200 > АГ-ОВ-1 > АГ-3 > КАД-М. Однако при рекомендациях для внедрения в практику водоснабжения необходимо учитывать и экономические соображения: стоимость сорбента, потери угля при регенерации, близость доставки. В связи с этим из рассмотренных активных углей для использования в водоподготовке населенных пунктов Сибири можно рекомендовать углеродный сорбент АГ-ОВ-1, т. к. это вид активного угля, полученный на ПО «Сорбент» (г. Пермь), оптимально сочетает хорошо развитую поверхность с максимальным наличием мезо-, микропор и хорошие сорбционные свойства. Потери этой марки угля при регенерации невелики (составляют примерно 5%), в сочетании с относительно невысокой стоимостью. По сорбционным качествам активный уголь марки F-200 лучше, но его высокая стоимость и расходы по доставке из Бельгии ограничивают его применение.

Для расчета сорбционных фильтров необходимо знать объем сорбента, обеспечивающий очистку воды с содержанием фенола в исходной воде C_0 до требуемой концентрации $C_{пр} = 0,001$ мг/дм³. Требуемый объем сорбента зависит от статических, кинетических и динамических характеристик, а также от технологических требований к конструкции фильтра. Таким образом, основными элементами оптимизации сорбционного фильтра являются: марка угля (его гранулометрический состав и параметры адсорбции), скорость фильтрования, обеспечивающая требуемый эффект очистки, высота слоя загрузки, определяемая технологическими и конструктивными параметрами сооружений, время работы загрузки.

Продолжительность защитного действия загрузки t , рабочая высота слоя загрузки L_0 и другие технологические параметры определяются по уравнениям (1) – (9) [2; 3]:

$$\sqrt{t} = \sqrt{k_{Г} / V} \cdot \sqrt{L} - b \sqrt{k_{Г} / \beta} \quad (1)$$

где t – время работы слоя длиной L , с; V – средняя скорость потока, м/с; L – длина слоя сорбента, м; β – коэффициент внешнего массообмена, с⁻¹; $k_{Г}$ – коэффициент Генри, который рассчитывается по формуле

$$k_{Г} = \frac{a_p \cdot \rho}{C_p}, \quad (2)$$

где a_p – величина равновесной адсорбции, ммоль/г; ρ – насыпная плотность угля, г/см³; C_p – равновесная концентрация фенола в растворе, ммоль/дм³.

$$L_0 = L \frac{t_p - t_{np}}{t_p - (1 - \varphi) \cdot (t_p - t_{np})}, \quad (3)$$

где t_p и t_{np} – время появления фенола за слоем загрузки концентрации проскока фенола, равной $0,95C_0$ и $0,05C_0$ соответственно; φ – фактор симметричности выходной кривой.

Длина неиспользованного слоя находится по формуле:

$$h = L_0 \cdot \varphi \quad (4)$$

Скорость перемещения рабочей зоны, м/с :

$$u = \frac{V \cdot C_p}{a_0 + C_p}, \quad (5)$$

Потеря времени защитного действия:

$$\tau_0 = K \cdot h, \quad (6)$$

где K – коэффициент защитного действия, определяется по формуле:

$$K = 1/u, \quad (7)$$

где u определяется по формуле (5).

Продолжительность работы неподвижного плотного слоя адсорбента в колонне до проскока описывается уравнением Шилова

$$\theta = K \cdot (L - h) = K \cdot L - \tau_0, \quad (8)$$

Количество воды, очищенной до проскока загрязнений в фильтрат в колонне периодического действия (m^3) рассчитывается в соответствии с выражением:

$$W_{np} = V \cdot S \cdot [(a_0 / V \cdot C_p) \cdot L - \tau_0], \quad (9)$$

где S – площадь фильтра, m^2 .

Экспериментальные исследования сорбционного метода очистки подземных вод проведены в лабораторных и полупроизводственных условиях на насосно-фильтровальных станциях г.г. Зеленогорска, Кемерово и Промышленная, Ягуновская, Кедровка Кемеровской области, г. Новосибирска (Академгородок) Новосибирской области, г. Северска Томской области. Полупроизводственные установки на всех станциях представляли собой фильтрационные колонны, загружаемые активными углями различных марок. Кроме того, применялось и дополнительное оборудование, связанное с моделированием и расчетом отдельных сооружений технологической схемы очистки подземных вод. Так, например, в Новосибирском Академгородке были применены короткие колонки, моделирующие отдельные фильтрующие слои скорого фильтра, что позволило определить прочностные свойства осадка по слоям фильтра и определить его оптимальные конструктивные и технологические параметры.

На водоочистой станции г. Зеленогорска исследования эффективности использования объема сорбционных загрузок и продолжительности их работы до регенерации при очистке подземных вод от фе-

нола проводились на двух колонках диаметром 50 мм и высотой 3 м. По высоте колонки были оборудованы пробоотборниками. На колонки, работающие параллельно, но в разных режимах, подавалась одинаковыми дозированными расходами через бак-дозатор фильтрованная вода из производственных скорых фильтров. Одна из колонок работала в режиме неподвижного слоя, другая – в режиме периодического перемешивания путем промывки.

Колонки были загружены активным углем АГ-ОВ -1. Среднее содержание фенола за период исследований было равно 0,0019 мг/л. Скорость фильтрования составляла 10 м/ч. Продолжительность фильтроцикла фиксировалась по ухудшению качества очищенной воды до 0,001 мг/л по содержанию фенола.

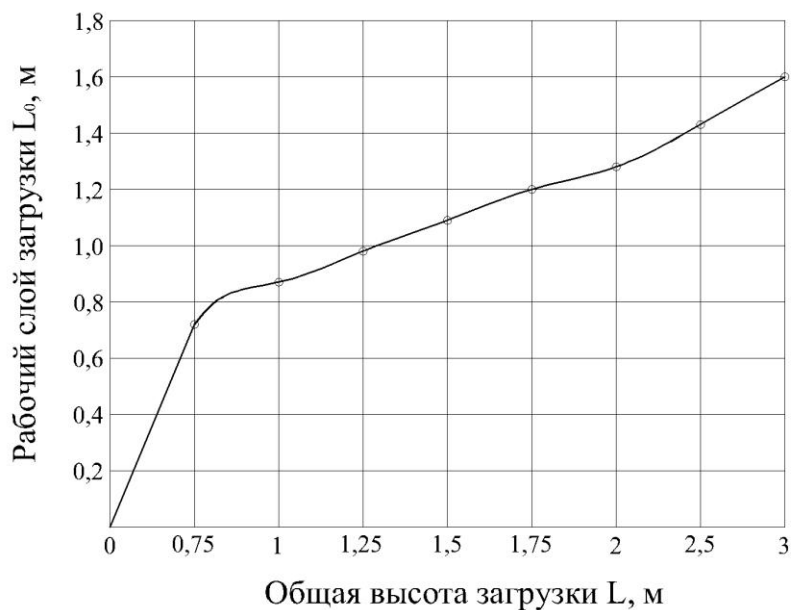
Исследования, проведенные в течение полутора лет непрерывной работы колонок, позволили получить параметры, необходимые для расчета и разработки рекомендаций по эксплуатации производственных ныне действующих сорбционных фильтров.

Расчеты, выполненные по формулам с использованием параметров, полученных экспериментально на фильтрационных колонках, показали, что при фильтровании через неподвижный слой сорбционной загрузки эффективно используется 50–70% высоты слоя (рис. 1–2). Остальной объем сорбционной загрузки не участвует в работе фильтра. При полном использовании сорбционной загрузки возможно значительное (до 50%) увеличение продолжительности работы сорбционных фильтров. Для увеличения рабочего объема сорбционной загрузки необходимо ее периодическое перемешивание. Перемешивание осуществлялось путем ежесуточной обратной водяной промывки сорбционной загрузки активного угля. Результаты исследования представлены графиками на рис. 3.

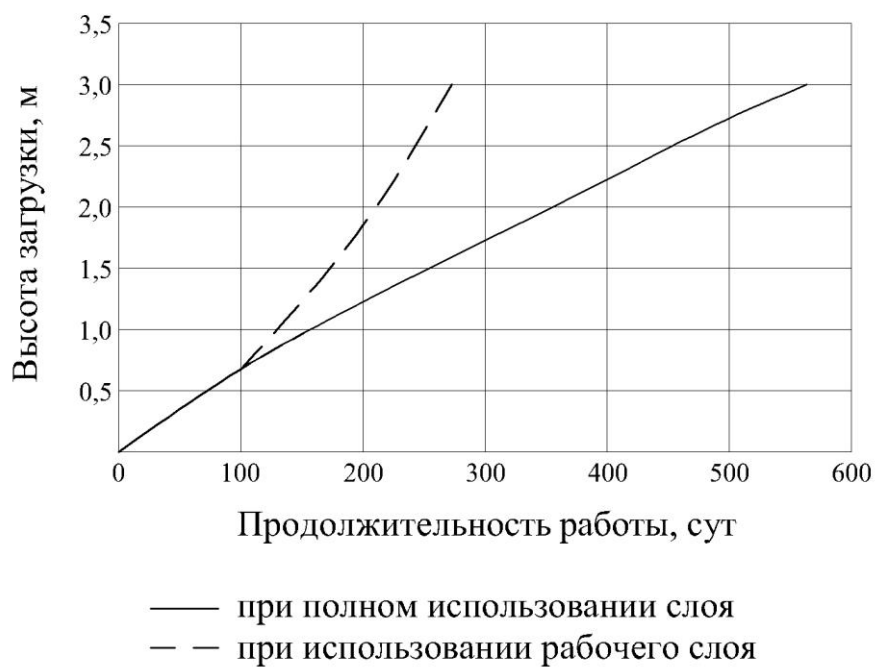
По результатам исследований определено, что при периодическом перемешивании сорбционной загрузки рабочий объем слоя увеличился до 93% от общего объема загрузки, в то время как при неподвижном слое загрузки полезный объем загрузки составил около 70%. По результатам исследований рекомендована интенсивность подачи воды – 14 л/(с·м²).

Определены основные параметры промышленных сорбционных фильтров:

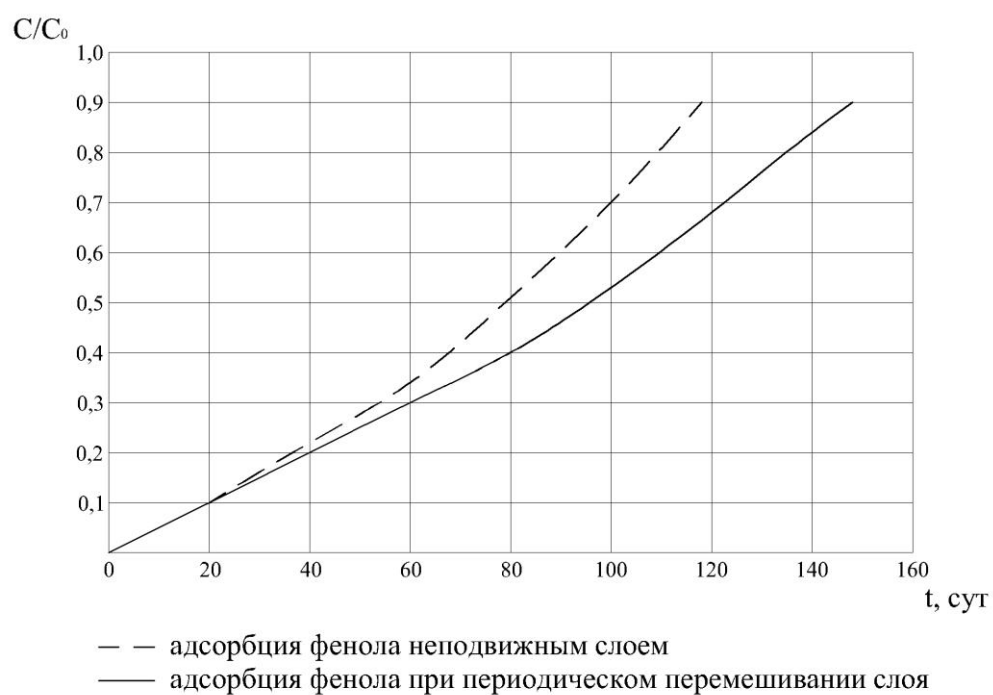
- марка угля – АГ-ОВ-1;
- скорость фильтрования – 8 м/ч;
- высота слоя загрузки – 2 м;
- время работы до регенерации – 1 год;
- периодичность промывки (перемешивания) загрузки – 1 раз в 7 дней;
- интенсивность промывки – 14 л/(с·м²).



Р и с . 1. Зависимость высоты рабочего слоя от общей высоты загрузки сорбента при адсорбции фенола из воды



Р и с . 2. Зависимость продолжительности работы сорбционного фильтра от высоты используемого слоя



Р и с . 3. Зависимости эффективности очистки от продолжительности непрерывной работы сорбционных фильтров

Таблица 2.

Место и год проведения исследований	Этапы очистки воды	Усредненные показатели качества очищаемой подземной воды									
		CO ₂ , мг/л	Fe ^{общ.} , мг/л	Mn ²⁺ , мг/л	Жесткость, мг-экв./л	Мутность, мг/л	Цветность, градусы	Окисляемость, мг O ₂ /л	Нефтепродукты, мг/л	Фенол	
1. г. Кемерово 1996 г.	Фильтрование на СФ	13	0,07	0,03	7,3	0,5	7,9	2,1	0,09	0,0010	
	Сорбция на УСФ	4	0,03	0,01	6,2	0,2	2,9	1,0	0,05	0,0005	
2. р.п. Зеленогорский Кем.обл. 1997 г.	Фильтрование на СФ	5	0,04	0,02	7,2	0,7	5,0	3,1	0,08	0,0009	
	Сорбция на УСФ	0	0,02	0,01	6,3	0,3	2,8	1,2	0,04	0,0003	
3. р.п. Промышленная Кем.обл. 1998 г.	Фильтрование на СФ	0	0,09	0,16	6,6	0,5	15,0	1,8	0,04	0,0018	
	Сорбция на УСФ	0	0,03	0,08	6,5	0,1	8,0	1,0	0,02	0,0010	
4. п. Кедровка Кем.обл.1999 г.	Фильтрование на СФ	0	0,08	0,03	5,6	0,5	12,0	2,2	0,07	0,0017	
	Сорбция на УСФ	0	0,03	0,02	5,5	0,1	6,8	1,1	0,03	0,0009	
5. п.ш. Ягуновская Кем.обл.2001 г.	Фильтрование на СФ	0	0,08	0,14	7,5	0,2	3,5	2,3	0,06	0,0008	
	Сорбция на УСФ	0	0,05	0,08	7,0	0,1	1,8	1,0	0,03	0,0003	
6. г. Новосибирск 2006 г	Фильтрование на СФ	9	0,19	0,19	4,8	0,2	3,5	2,2	0,02	0,0010	
	Сорбция на УСФ	3	0,06	0,09	4,6	0,1	1,9	1,0	0,01	0,0004	

Условные обозначения: СФ - скорый фильтр; УСФ - сорбционный фильтр.

Эффективность сорбционного метода очистки подземных вод подтверждена результатами испытаний полупроизводственных установок на станциях водоподготовки г.Новосибирска (Академгородок), г. Кемерово и нескольких поселков Кемеровской области (табл. 2).

Сорбционная ступень очистки воды от органических соединений и тяжелых металлов с оптимальными параметрами внедрена в технологической схеме производства экологически чистой воды "Хрустальная" (г.Кемерово – 1996 г.), на водоподготовительных сооружениях р.п. Зеленогорский (1997 г.), р.п. Промышленная (1998 г.), п. Кедровка (1999 г.), п.ш.Ягуновская (2001 г.), ДФГУП «Мечта» р.п. Промышленная (2003 г.) в Кемеровской области.

В процессе работы сорбционных фильтров требуется периодическая их регенерация (через 1 – 2 года). Для восстановления сорбционной способности активных углей рекомендуется известный способ термической регенерации, обеспечивающий восстановление сорбционной емкости на 90–98%.

ВЫВОДЫ

1. Для очистки природных вод, содержащих микроколичества химических и органических и биогенных веществ, наиболее универсальным и экономически целесообразным является сорбционный метод с использованием активных углей.
2. В связи с постоянным присутствием химических веществ в водах большинства рек Сибири наиболее надежным в санитарно-гигиеническом отношении и технически оправданным является применение зернистых активных углей в качестве загрузки сорбционных фильтров.
3. Установлены закономерности адсорбции фенола на сорбентах различного типа при фильтровании. Определены и рекомендованы наиболее рациональные марки сорбентов для применения в технологии подготовки питьевой воды из поверхностных и подземных источников Сибири (АГ-3 и АГ-ОВ-1 соответственно).
4. Обоснован метод увеличения продолжительности работы сорбционной загрузки за счет ее периодического перемешивания, позволяющий повысить эффективность работы сорбционной ступени на 25–30%.
5. Для подготовки высокоцветных вод, содержащих устойчивые металлоорганические комплексы, не удаляемые предварительным окислением, коагулированием, осветлением и сорбцией, на заключительном этапе очистки целесообразно применение окислительно-сорбционной очистки с введением в обрабатываемую воду раствора перманганата калия с дозой до 5 мг/л в фильтрованную воду перед сорбционным фильтром.

6. По результатам исследований рекомендованы параметры работы и загрузки сорбционных фильтров.

Список литературы

1. Сколубович Ю.Л., Краснова Т.А. Использование подземных вод Кузбасса для питьевого водоснабжения. М.: Изд-во «Спутник+». 2001. 104 с.
2. Сколубович Ю.Л. Подготовка питьевой воды из подземных источников. Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин). 2008. 188 с.
3. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.

STUDY ON TREATMENT OF GROUNDWATER OF ORGANIC IMPURITIES

J.L. Skolubovich, E.L. Voitov, A.J. Skolubovich

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin)

The article describes the method of sorption treatment of groundwater from organic impurities. The results of experimental studies

Keywords: Cleaning, iron, manganese, groundwater, organic impurities

Об авторах:

СКОЛУБОВИЧ Юрий Леонидович – доктор технических наук, профессор, ректор, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), e-mail: rector@sibstrin.ru

ВОЙТОВ Евгений Леонидович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), e-mail: voitovel@ya.ru

СКОЛУБОВИЧ Алексей Юрьевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), e-mail: skolubovicha@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ ТИОАЛЬДЕГИДОКСИДА И МЕТИЛИДИНСУЛЬФОНГИДРИДА

Н.П. Русакова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

Тверского государственного университета

¹ Кафедра общей физики

Тверская государственная медицинская академия

² Кафедра физики, математики и медицинской информатики

Изучено электронное строение соединений $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$ и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O}$, где $n \leq 8$, в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM). Получены качественные соотношения между электроотрицательностями ($\chi(R)$) функциональных групп, содержащих атомы кислорода и поливалентной серы. Проведено сопоставление с ранее изученными рядами $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{S})\text{OH}$ и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{SH}$, где $n \leq 8$, и построена расширенная шкала $\chi(R)$. Обсуждены возможности прогнозирования корреляций «структура–свойство».

Ключевые слова: электроотрицательность, шкала электроотрицательности, индуктивный эффект, квантовая теория атомов в молекуле (QTAIM), электронная плотность, эффективный заряд, функциональная группа.

Количественные корреляции «структура–активность» (QSAR) и «структура–свойство» (QSPR) предполагают возможность прогнозирования свойств соединений на основе их геометрического строения и распределения электронной плотности $\rho(r)$. Сравнение соответствующих характеристик показывает присутствие в QSAR и QSPR методической ошибки, связанной с внутримолекулярными взаимодействиями и приводящей к неопределённости в переносимости функциональных групп (R) и их парциальных свойств. Поэтому улучшение прогностической способности QSAR и QSPR должно базироваться либо на процедурах минимизации, либо на исключении подобных ошибок.

Проявлением электростатических внутримолекулярных взаимодействий является индуктивный эффект (I - эффект) и связанное с ним понятие электроотрицательности [4 – 7]. Электроотрицательность (χ) есть свойство атомов или групп в молекуле отдавать ($+I$) или оттягивать на себя ($-I$) электронную плотность заместителей. Возникающее перераспределение $\rho(r)$ фрагментов с точки зрения классической химии приводит к появлению в пределах одной молекулы нуклеофильных и электрофильных областей. Поэтому понятия нуклеофильности и электрофильности и их пространственная локализация должны естественным образом вытекать из сравнения электроотрицательностей атомных

группировок. Количественной мерой χ может служить «эффективный» заряд атома или группы, возникающий под влиянием соседних фрагментов. А их изменение при замещении атомных группировок позволяет сравнивать и шкалировать χ замещаемых элементов. Знание распределения парциальных зарядов позволяет предположить возможный реакционный центр молекулы, его строение, локализацию и ориентацию по отношению к реагенту и, таким образом, осуществлять «молекулярный дизайн» органических соединений разных классов [8], исходя из их электронного строения.

Переносимость групп эквивалентна переносимости их электронной плотности, и $\rho(r)$ есть сумма электронных плотностей отдельных групп. Отсюда прогнозируемое экстенсивное свойство молекулы можно представить в виде суммы вкладов парциальных свойств групп с внесением соответствующей поправки на индуктивный эффект [13–15]. Возмущение, вызванное внутримолекулярным взаимодействием, можно оценить по изменению групповых зарядов. Индуктивный эффект большого количества атомных групп быстро затухает и, обычно, распространяется не более чем через три химических связи [11–15].

Ранее [9] качественное и количественное сравнение χ большого количества заместителей было выполнено на основании расчетов натуральных зарядов. Сравнение χ для углеводов и их радикалов было сделано в рамках QТАИМ в [11–15]. В [10] шкалирование χ проведено из сопоставления разностей электроотрицательностей групп R и R' (т.е. $\Delta\chi = \chi(R) - \chi(R')$), найденных численным дифференцированием полной энергии по числу электронов. Однако при этом из поля зрения авторов ускользнули некоторые важные атомные группировки, содержащие серу и кислород.

Целью данного исследования является расширение шкалы электроотрицательностей с включением наиболее распространенных функциональных групп, содержащих атомы поливалентной серы и кислорода. Выбор изученных молекул связан с использованием их в качестве исходных блоков для построения большого количества соединений, в том числе потенциально обладающих биологической активностью. Они входят в состав многих современных лекарственных средств, среди которых самую большую группу образуют сульфаниламиды.

Равновесные структуры соединений были найдены для 20 нециклических молекул гомологических рядов сульфоксидов $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=S=O}$ (рис. 1) и $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C}\equiv\text{SH=O}$ (рис. 2), где $n \leq 8$, с использованием программы GAUSSIAN 03 [3] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

Сравнения χ наиболее удобно проводить в молекулах, представимых либо в виде $R\text{-}R'$, либо $R\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}R'$. В них группа, обладающая большей электроотрицательностью, будет иметь отрицательный заряд,

и наоборот. Поэтому для составления ряда групповых электроотрицательностей необходимо рассчитать их парциальные заряды. Заряды q «топологических атомов» Q были вычислены в рамках QTAIM [1] численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0.001 а.е. с помощью программы AIMALL [2]. Все величины $q(Q)$ были суммированы в заряды функциональных групп $q(R)$. Погрешность расчёта $q(R)$ составляла не более 0.001 а.е. (1 а.е. = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Начальные гомологи $\text{HC}\equiv\text{SH}=\text{O}$ и $\text{CH}_2=\text{S}=\text{O}$ указанных рядов ранее были изучены в [12].

Для каждой молекулы было проведено сравнение $\chi(R)$ и найдены индивидуальные шкалы $\chi(R)$. Пример для молекулы декатиленсульфина $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$. Чем больше $q(R)$, тем левее располагается группа R на шкале χ . Исходя из полученных $q(R)$ (табл. 1), было составлено неравенство:

$$q(=\text{O}) < q(-\text{CH}=\text{S}=\text{O}) < q(-\text{CH}=\text{S}=\text{O}) < q(\text{CH}_3) < q(-\text{CH}_2-) < q(=\text{S}=\text{O}) < q(-\text{CH}=\text{S}=\text{O}) < q(=\text{S}=\text{O}).$$

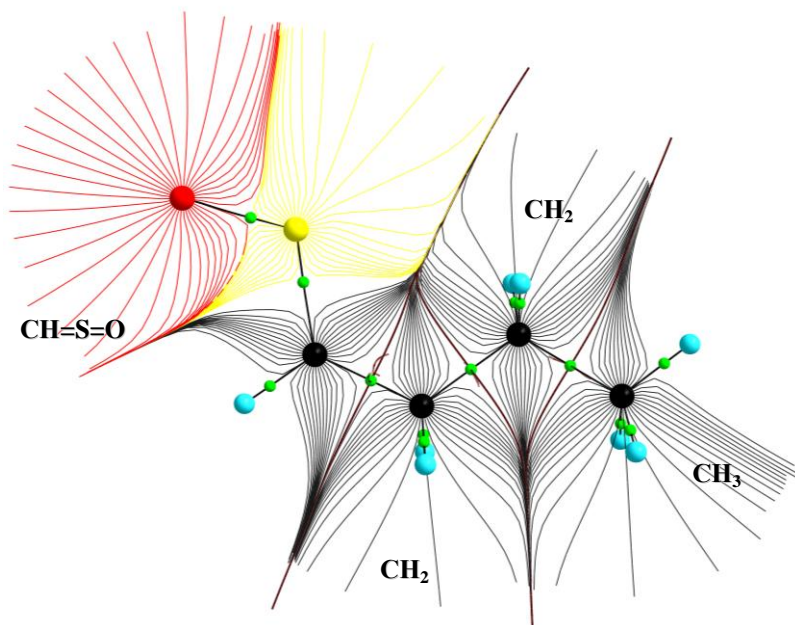
Отсюда шкала $\chi(R)$, как для молекулы $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$, так и всего гомологического ряда $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$ (табл. 1) может быть записана как:

$$\chi(=\text{S}=\text{O}) < \chi(-\text{CH}=\text{S}=\text{O}) < \chi(=\text{S}=\text{O}) < \chi(-\text{CH}_2-) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(-\text{CH}=\text{S}=\text{O}) < \chi(-\text{CH}-) < \chi(=\text{O}).$$

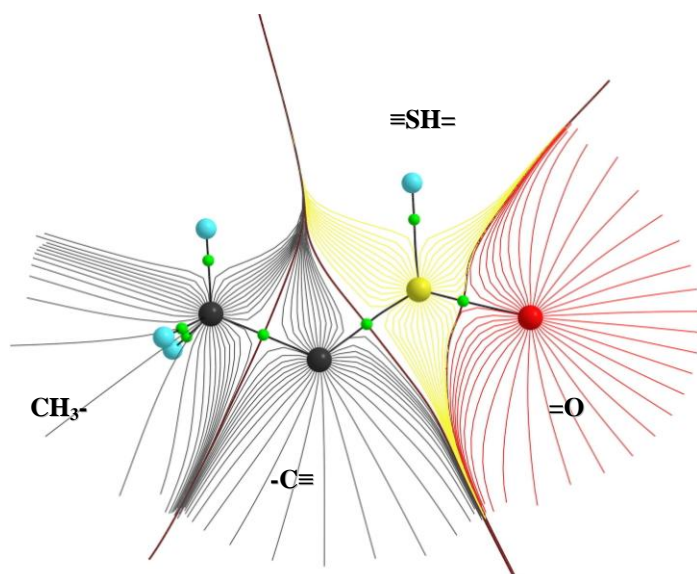
Таким же образом была получена качественная шкала $\chi(R)$ для гомологического ряда $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O}$ (табл.2):

$$\chi(\equiv\text{SH}=\text{O}) < \chi(-\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O}) < \chi(\equiv\text{SH}=\text{O}) < \chi(-\text{CH}_2-) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(-\text{C}\equiv\text{SH}=\text{O}) < \chi(-\text{C}\equiv) < \chi(=\text{O}).$$

Далее, для получения общей шкалы $\chi(R)$ в каждой индивидуальной шкале были выявлены одинаковые («стандартные») атомные группы $=\text{O}$, CH_3 и CH_2 . В рассмотренных молекулах $=\text{O}$ несёт наибольший по модулю отрицательный заряд, почти не подверженный изменению (от -1,242 а.е до -1,246 а.е.) (табл. 1, 2), и проявляет электроноакцепторные свойства ($-I$), поэтому $\chi(=\text{O})$ была поставлена в крайне правое положение на индивидуальных шкалах.

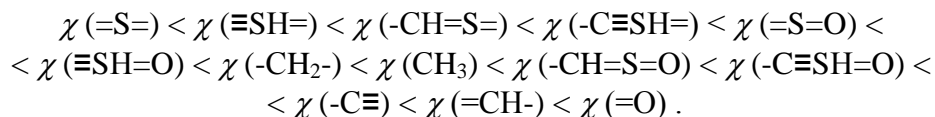


Р и с . 1: Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH=S=O}$ с указанием положения критических точек связей и поверхностей нулевого потока градиента электронной плотности (межатомных поверхностей) для групп CH_3 , CH_2 , $\text{CH=S}^{\text{IV}}=\text{O}$

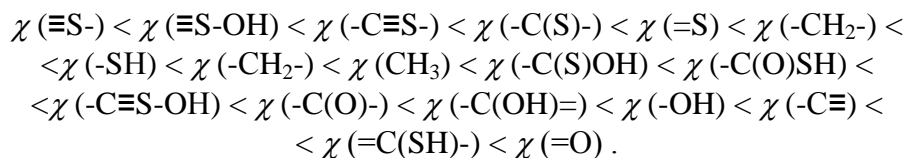


Р и с . 2: Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{SH=O}$ с указанием положения критических точек связей и поверхностей нулевого потока градиента электронной плотности (межатомных поверхностей) для атомных групп CH_3 , C , $\text{S}^{\text{VI}}\text{H}$, O

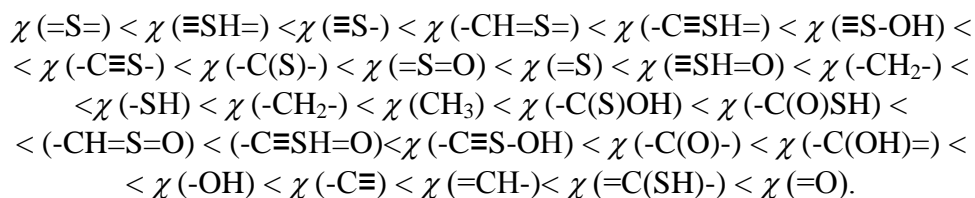
Заряд группы =O был условно принят за нуль, и по отношению к этой реперной точке отсчета пересчитаны «эффективные» заряды остальных групп, составляющих молекулы. Далее в каждой из шкал сравнивались положения соответствующих групп. Определялось, где находится группа (правее или левее «стандартных») и на сколько условных зарядовых единиц. Итоговая качественная шкала электроотрицательности исследованных молекул имеет вид



Ранее [11; 12] подобное сопоставление было проведено для рядов $CH_3-(CH_2)_n-C\equiv S-OH$, $CH_3-(CH_2)_n-C(S)OH$ и $CH_3-(CH_2)_n-C(O)SH$, где $n \leq 8$, и получено выражение



Объединение этих двух неравенств было проведено на основании общих переносимых атомных групп =O, -C≡, CH₃, CH₂ (табл. 3), опираясь на пересчитанные «эффективные» заряды. Новая качественная шкала $\chi(R)$ для гомологических рядов $CH_3-(CH_2)_n-CH=S=O$, $CH_3-(CH_2)_n-C\equiv SH=O$, $CH_3-(CH_2)_n-C\equiv S-OH$, $CH_3-(CH_2)_n-C(S)OH$ и $CH_3-(CH_2)_n-C(O)S$ имеет вид:



В процессе работы с данными соединениями было выделено несколько интересных обстоятельств. Так, «эффективный» заряд группы –SH тиокарбоновых кислот, пересчитанный по отношению к $q(=O)$, предполагает расположение –SH на шкале в зависимости от положения CH₂ на углеводородной цепи:



Возможно, это связано с меньшей подвижностью заряда группы SH по сравнению с CH₂. Разница в эффективных зарядах между -C≡S-

ОН и $-C\equiv SH=O$ составляет 0,001 а.е., (на уровне погрешности вычислений). Это предполагает идентичность электроноакцепторных свойств концевых участков цепей, что можно выразить как:

$$\chi(-C\equiv SH=O) = \chi(-C\equiv S-OH)$$

Близкие значения q групп $-CH=S=O$, $-C(S)OH$ и $-C(O)SH$ (табл.3) в изученных рядах дают возможность говорить о близких величинах их χ :

$$\chi(-C(S)OH) \approx \chi(-C(O)SH) \approx \chi(-CH=S=O)$$

Расположение групп $-C\equiv S-$ и $-C(S)-$ на шкале χ зависит от пересчёта их «эффективных» зарядов относительно групп CH_3 или OH . Заряд гидроксильной группы менее подвержен изменению при удлинении цепи в изученных рядах соединений, поэтому пересчет по OH дает более корректный результат и

$$\chi(C\equiv S-) < \chi(-C(S)-).$$

ВЫВОДЫ

В рамках QTAИМ проведено сравнение электроотрицательностей атомных групп $\chi(R)$ в молекулах гомологических рядов: $CH_3-(CH_2)_n-CH=S=O$, $CH_3-(CH_2)_n-C\equiv SH=O$, $CH_3-(CH_2)_n-C\equiv S-OH$, $CH_3-(CH_2)_n-C(S)OH$ и $CH_3-(CH_2)_n-C(O)SH$, содержащих атомы поливалентной серы, и построена качественная шкала $\chi(R)$. Во всех рассмотренных соединениях максимальной электроноакцепторностью обладают группы $=O$, $-C\equiv$, $=CH-$, $=C(SH)-$ и OH . Наименьшее изменение заряда происходит на группах $=O$ и OH (наименее подвержены индуктивному эффекту). Индуктивный эффект $-CH=S=O$, $-C\equiv S-OH$, $-C\equiv SH=O$, $-C(S)OH$ и $-C(O)SH$ распространяется на две атомные группы CH_2 вдоль углеродной цепи, а CH_3 – на одну соседнюю группу CH_2 . $\chi(-C\equiv S-OH) = \chi(-C\equiv SH=O)$.

Найденная шкала позволяет определить перераспределение электронной плотности между группами внутри молекул при ее конструировании *in silico* и может быть применена для качественного сравнения групповых зарядов внутри макромолекулы. Это позволяет установить положение возможных реакционных центров и взаимное пространственное распределение зарядов в реагирующих соединениях разных классов.

Таблица 1.

Заряды групп $q(R)$ в ряду $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$, при $n \leq 8$, в а.е.

	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CHSO	CH	SO	CHS	S	O
CH_3CHSO	0,128										-0,129	-0,500	0,371	1,114	1,614	-1,243
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHSO}$	0,038	0,112									-0,150	-0,512	0,362	1,094	1,606	-1,244
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHSO}$	0,009	0,045							0,097		-0,152	-0,513	0,361	1,092	1,605	-1,244
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CHSO}$	0,003	0,023						0,030	0,093		-0,148	-0,483	0,335	1,094	1,577	-1,242
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHSO}$	-0,006	0,024					0,008	0,030	0,097		-0,154	-0,513	0,360	1,091	1,604	-1,245
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHSO}$	-0,007	0,018				0,009	0,008	0,030	0,097		-0,153	-0,513	0,360	1,091	1,605	-1,245
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CHSO}$	-0,011	0,019			0,003	0,008	0,009	0,030	0,097		-0,154	-0,513	0,360	1,091	1,604	-1,245
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CHSO}$	-0,012	0,016	0,003	0,002	0,008	0,008	0,030	0,097	0,097		-0,154	-0,513	0,360	1,091	1,605	-1,245
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CHSO}$	-0,013	0,017	0,002	0,003	0,009	0,009	0,030	0,097	0,097		-0,155	-0,513	0,359	1,09	1,604	-1,245

Таблица 2.

Заряды групп $q(R)$ в ряду $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C} \equiv \text{SH}=\text{O}$, где $n \leq 8$, в а.е.

	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CSHO	O	SH	C	CSH	SHO
CH_3CSHO	0,148											-0,148	-1,245	1,488	-0,391	1,097	0,243
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CSHO}$	0,053	0,108										-0,162	-1,245	1,465	-0,382	1,083	0,22
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CSHO}$	0,003	0,067									0,095	-0,165	-1,245	1,469	-0,389	1,08	0,224
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CSHO}$	0,000	0,027									0,052	0,094	-1,245	1,465	-0,385	1,08	0,217
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CSHO}$	-0,008	0,024					0,004	0,051	0,094		-0,165	-1,245	1,463	-0,383	1,08	0,218	
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CSHO}$	-0,009	0,017			0,009	0,009	0,004	0,052	0,093		-0,166	-1,246	1,463	-0,383	1,08	0,217	
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CSHO}$	-0,012	0,018			0,002	0,009	0,004	0,051	0,093		-0,166	-1,246	1,462	-0,383	1,079	0,216	
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CSHO}$	-0,012	0,016	0,003	0,001	0,009	0,009	0,004	0,051	0,093		-0,166	-1,246	1,462	-0,383	1,079	0,216	
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CSHO}$	-0,012	0,016	0,001	0,003	0,001	0,009	0,004	0,051	0,093		-0,165	-1,246	1,462	-0,383	1,079	0,216	

Таблица 3

Параметры переносимости заряда групп $q(R)$ в а.е., в $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{SH}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{S})\text{OH}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{O}$ и $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$, где $n \leq 8$.

	CH_3	CH_2	CHSO	CH	SO	CHS	S	O
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{S}=\text{O}$	-0,013	0,002	-0,155	-0,513	0,359	1,09	1,604	-1,245
	CH_3	CH_2	$\text{C}(\text{S})$	$\text{C}(\text{S})\text{OH}$	OH	S	$\text{C}(\text{OH})$	C
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{S})\text{OH}$	-0,014	0,000	0,392	-0,137	-0,529	0,239	0,102	0,153
	CH_3	CH_2	$\text{C}(\text{O})$	$\text{C}(\text{O})\text{SH}$	SH	O	$\text{C}(\text{SH})$	C
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{SH}$	-0,014	0,001	-0,1757	-0,151	0,025	-1,134	0,983	0,958
	CH_3	CH_2	CSOH	OH	CS	SOH	S	C
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{OH}$	-0,013	0,000	-0,168	-0,552	0,383	0,649	1,201	-0,818
	CH_3	CH_2	CSHO	O	SH	C	CSH	SHO
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{S}-\text{O}$	-0,012	0,001	-0,1663	-1,246	1,462	-0,383	1,079	0,216

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
2. AIMALL (Version 11.12.19, Professional), Todd A. Keith 2011. URL: aim.tkgristmill.com
3. Gaussian 03. Revision E.01. /M.J.Frisch et.al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
4. Паулинг Л. (Полинг) Природа химической связи, М., Л., Госхимиздат, 1947, 440 с.
5. Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 5. С. 423 – 441.
6. Урусов В.С. // Журн. Структурн. химии. 1994. Т. 35. № 1, С. 111 – 127.
7. Сироткин О.С., Трубачева А.М., Иванова С.Н. Уточнённая шкала электроотрицательностей и её цикличность. // Материалы VII Междунар. конф. Ставрополь, 2005, т-2.
8. Панкратов А.Н., Щавелев А.Е // Журн. структурн. Химии. 1999. Т. 40. № 6, С. 1059 –1066.
9. Pankratov A.N. Electronic structure and reactivity of inorganic, organic, organoelement and coordination compounds: an experience in the area of applied quantum chemistry. Nova Science Publishers, Inc., New York. 2007. P. 82–89.
10. Cioslowski J., Mixon S.T. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 3. P. 1084–1088.
11. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия». 2010. № 10. С. 4–8
12. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. прикладной химии, 2011, Т. 84. № 9, С.1578–1580.
13. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 2, С. 313–321.
14. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 6, С. 1074–1080.
15. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 7, С. 1296–1303.

STUDY OF ELECTRON STRUCTURE HOMOLOGOUS SERIES OF X-CH=S=O AND X-C≡SH=O

N. P. Rusakova¹, V.V. Turovtsev^{1,2}, Yu. D. Orlov¹

¹Tver state university

²Tver state medical academy

Within QTAIM qualitative relations among electronegativity χ (R) functional groups containing oxygen and polyvalent sulfur in the molecules $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-CH=S=O}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C}\equiv\text{SH=O}$ were produced. The data on the series $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{S-OH}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C(S)OH}$ and $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-C(O)SH}$, where $n \leq 8$ were compared and a quality scale of χ (R) was built. The possibilities of predicting of structure-property correlations are discussed.

Keywords: electronegativity, a scale of electronegativity, inductive effect, the quantum theory of atoms in a molecule (QTAIM), electronic density, an effective charge, functional group.

Об авторах:

РУСАКОВА Наталья Петровна – ведущий инженер кафедры общей физики тверского государственного университета, e-mail: d002186@tversu.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики, доцент кафедры физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета. e-mail: turtsma@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, e-mail: IT@tversu.ru.

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ГРУПП СУЛЬФИНОВЫХ КИСЛОТ

Н.П. Русакова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

Тверского государственного университета

¹ Кафедра общей физики

Тверская государственная медицинская академия

² Кафедра физики, математики и медицинской информатики

В работе в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) проведен анализ внутримолекулярных взаимодействий в гетероатомных органических соединениях, содержащих S^{IV} и O, составлен ряд электроотрицательностей (χ) функциональных групп для сульфидных кислот C_nH_{2n+2}SO₂, где $n \leq 10$.

Ключевые слова: QSAR и QSPR, внутримолекулярные взаимодействия, электроотрицательность, электронная плотность, квантовая теория атомов в молекулах, сульфидные кислоты.

Изучение электронной плотности ($\rho(r)$) соединений в рамках QTAIM [2] позволяет представить молекулу в виде совокупности «эффективных» атомов (Ω) и ввести для них заряд ($q(\Omega)$), энергию ($E(\Omega)$) и объём ($V(\Omega)$). В моделях, построенных на количественных корреляциях «структура–активность» (QSAR) и «структура–свойство» (QSPR), в задачах «drug design», атомные заряды используются как дескрипторы, связанные с биологической активностью [1], термодинамическими свойствами [15–17] и т. д. В отсутствие перераспределения электронной плотности $q(\Omega)$ равен нулю. Поляризации $\rho(r)$ атомов Ω определяет характер переноса заряда $q(\Omega)$ между атомами [2] (индуктивный эффект – I-эффект). Предсказание I-эффекта в молекуле основано на использовании шкалы электроотрицательностей χ атомов и групп (R). I-эффект и связанное с ним понятие χ применяются как для качественного, так и для количественного описания внутримолекулярных взаимодействий [3–6]. Корректный учет внутримолекулярных взаимодействий позволяет минимизировать погрешность рассматриваемых свойств молекулы, что приводит к улучшению прогностической способности моделей QSAR и QSPR.

Перераспределение $\rho(r)$ приводит к появлению и локализации нуклеофильных и электрофильных областей в пределах одной молекулы. Определение таких областей возможно на основе сравнения электроотрицательностей групп $\chi(R)$, количественной мерой которых может

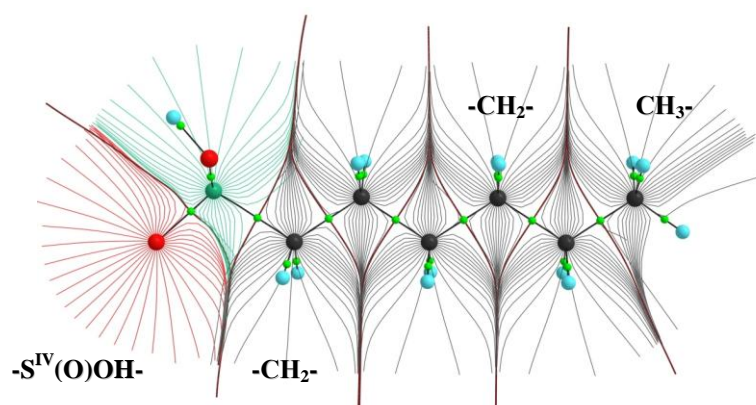
служить изменение заряда, возникающее под влиянием соседних структурных частей. Соотношение между величинами $\chi(R)$ можно получить из анализа $q(R)$ при замещении атомных группировок. Величины парциальных (групповых) зарядов позволяют не только предположить возможный реакционный центр молекулы, но и его ориентацию по отношению к реагенту [7–8].

Любое прогнозируемое экстенсивное свойство молекулы можно представить в виде суммы вкладов парциальных свойств групп [9–11], с учетом соответствующих поправок на индуктивный эффект [12]. Ранее качественное и количественное сравнение электроотрицательностей большого числа заместителей проводилось на основании сопоставления их натуральных зарядов. Разности электроотрицательностей $\Delta\chi$ ряда групп R и R' [т.е. $\Delta\chi = \chi(R) - \chi(R')$], найденные численным дифференцированием полной энергии по числу электронов, приведены в работе [13]; сравнение $\chi(R)$ для углеводородов и их радикалов дано в [14–17; 20–22]. Однако в этих исследованиях не были учтены некоторые важные атомные группировки, содержащие серу и кислород.

Целью данной работы явилось дальнейшее расширение шкалы $\chi(R)$ функциональных групп с включением соединений гомологического ряда сульфоновых кислот $C_nH_{2n+1}-S(O)OH$, где $n \leq 10$. Актуальность выбора изучения данного ряда веществ связана с широкой областью применения сульфоновых кислот и их производных в качестве катализаторов низкотемпературной полимеризации, эмульгаторов, регуляторов роста растений, промежуточных продуктов в синтезе лекарственных препаратов и т.д. Ранее была определена частная шкала $\chi(R)$ с включением некоторых групп, содержащих атомы серы [17; 20–22].

Переносимость энергии групп $E(R)$ между различными молекулами гомологических рядов требует использования поправок, связанных с точным учетом корреляцией движения электронов, так как ρ , полученная при решении уравнений Рутана–Холла в приближении Борна–Оппенгеймера, не совсем корректно описывает силы, действующие на ядра химической структуры [2].

Равновесное строение и распределение электронной плотности (рис. 1) $C_nH_{2n+1}-S^{IV}(O)OH$, где $n \leq 10$, найдено с использованием программы GAUSSIAN 03 [18] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd).



Р и с . 1. Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности $C_6H_{13}-S(O)OH$ гексансульфиновой кислоты с указанием положения критических точек связывающих путей и проходящих через эти точки поверхностей нулевого потока градиента электронной плотности (межатомных поверхностей) для групп CH_3- , $-CH_2-$, $-S^{IV}(O)OH$

В рамках QTAIM [2] q , E , V атомов Ω вычислены численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0.001 а.е. с помощью программы AIMALL [19]. Все величины, полученные для Ω , были разнесены по функциональным группам (R). Погрешность расчёта парциальных зарядов $q(R)$, $q(E)$ составила не более 0.001 а.е., для $q(V)$ не более 0,1 а.е. (1 а.е. заряда = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 а.е. энергии = 2625,4999 Кдж/моль, 1 а.е. объёма = 0,08926 см³/моль).

Изученные равновесные структуры 11 нециклических молекул гомологического ряда сульфоновых кислот были представлены в виде различных комбинаций атомных и функциональных групп, и для каждой атомной группировки найдены $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$. На основе полученных данных составлена шкала $\chi(R)$. Для каждой молекулы было проведено сравнение $q(R)$. При этом, чем больше $q(R)$, тем левее группа R располагается на индивидуальной шкале $\chi(R)$.

Таблица 1.

Заряды $q(R)$ групп ряда $CH_3-(CH_2)_n-S(O)OH$, где $n \leq 9$, в а.е.

Молекула	Функциональные группы										
	CH_3	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_2-$	$-S(O)OH$
$CH_3S(O)OH$	0,033										-0,033
$C_2H_5S(O)OH$	0,067	-0,003									-0,063
$C_3H_7S(O)OH$	0,017	0,068									-0,065
$C_4H_9S(O)OH$	0,002	0,032							0,052	-0,021	-0,065
$C_5H_{11}S(O)OH$	-0,005	0,023						0,016	0,051	-0,021	-0,066
$C_6H_{13}S(O)OH$	-0,009	0,020					0,008	0,016	0,052	-0,020	-0,066
$C_7H_{15}S(O)OH$	-0,010	0,017					0,005	0,016	0,052	-0,020	-0,067
$C_8H_{17}S(O)OH$	-0,012	0,017				0,003	0,004	0,016	0,052	-0,020	-0,067
$C_9H_{19}S(O)OH$	-0,013	0,016			0,002	0,002	0,005	0,016	0,051	-0,020	-0,067
$C_{10}H_{21}S(O)OH$	-0,014	0,016	0,002	0,002	0,003	0,003	0,005	0,016	0,051	-0,020	-0,067

В молекуле этансульфиновой кислоты $C_2H_5-S(O)OH$ (табл. 1) заряды функциональных групп равны: $q(CH_3) = 0.067$ а.е., $q(CH_2) = -0.003$ а.е., и $q(-S^{IV}(O)OH) = -0.063$ а.е. т.е.

$$q(CH_3) > q(CH_2) > q(-S^{IV}(O)OH)$$

и, следовательно, для этого соединения качественная шкала электроотрицательностей есть:

$$\chi(CH_3) < \chi(CH_2) < \chi(-S^{IV}(O)OH).$$

Использование формализма QТАИМ позволяет выделить в молекулах «топологические» группы и атомы. Так, фрагмент $S(O)OH$ разбивается на следующие топологические группы: $(O=)$, $(-S^{IV}-)$, $(-S^{IV}(O)-)$, $(-OH)$ и $(-S^{IV}(OH))$ с величинами зарядов: $q(O) = -1.295$ а.е., $q(-S^{IV}-) = 1.783$ а.е., $q(-S^{IV}(O)-) = 0.487$ а.е., $q(-OH) = -0.551$ а.е. и $q(-S^{IV}(OH)) = 1.232$ а.е. (табл. 2). Сравнение $q(R)$ в $-S(O)OH$ приводит к:

$$q(-S^{IV}-) > q(-S^{IV}(OH)) > q(-S^{IV}(O)-) > q(-OH) > q(=O)$$

и соответственно шкала $\chi(R)$ для них представлена распределением, которое сохраняется в гомологическом ряду:

$$\chi(-S^{IV}-) < \chi(-S^{IV}(OH)) < \chi(-S^{IV}(O)-) < \chi(-OH) < \chi(=O).$$

Таблица 2.

Заряды $q(R)$ топологических групп и атомов $S(O)OH$ участка ряда $CH_3-(CH_2)_n-S(O)OH$, где $n \leq 9$, в а.е.

Молекула	Топологические группы и атомы в $S(O)OH$				
	-S-	-OH	=O	-S(OH)=	-S(O)-
$CH_3S(O)OH$	1,811	-0,549	-1,295	1,262	0,516
$C_2H_5S(O)OH$	1,783	-0,551	-1,295	1,232	0,487
$C_3H_7S(O)OH$	1,782	-0,551	-1,296	1,231	0,486
$C_4H_9S(O)OH$	1,781	-0,551	-1,296	1,23	0,486
$C_5H_{11}S(O)OH$	1,781	-0,551	-1,296	1,229	0,485
$C_6H_{13}S(O)OH$	1,781	-0,551	-1,296	1,230	0,485
$C_7H_{15}S(O)OH$	1,781	-0,551	-1,296	1,229	0,485
$C_8H_{17}S(O)OH$	1,781	-0,552	-1,296	1,229	0,485
$C_9H_{19}S(O)OH$	1,781	-0,552	-1,296	1,229	0,485
$C_{10}H_{21}S(O)OH$	1,781	-0,552	-1,296	1,229	0,485

Сопоставление индивидуальных шкал χ для каждой молекулы гомологического ряда $C_nH_{2n+1}-S(O)OH$ выявило «уникальность» χ у «возбужденных» групп $-CH_2-$, находящихся в α положении относительно участка $-S(O)OH$ (в дальнейшем обозначается верхним индексом α $(CH_2)^\alpha$). Отрицательная величина заряда на $(CH_2)^\alpha$ в молекулах вызвана «перетеканием» $\rho(r)$ от соседнего атома $-S^{IV}-$ и увеличением $\rho(r)$ в области кратной связи группировки $-S(O)OH$ (рис. 1). При сравнении с данными [20–22] отмечена обратная зависимость заряда $(CH_2)^\alpha$ (рис. 2) от заряда концевых участков молекул - X: чем меньше $q(X)$ в исследованных молекулах, тем больше значение $q(CH_2)^\alpha$.

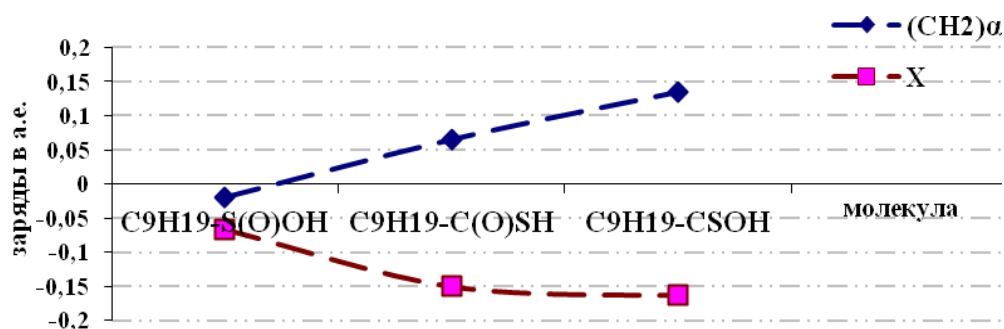


Рис. 2: Зависимость заряда $(CH_2)^\alpha$ от заместителя X в молекулах $C_nH_{2n+1}-X$, где $n \leq 10$, а $X = -S^{IV}(O)OH$, $-C \equiv S^{IV}-OH$ и $-C(O)S^{II}H$

В молекуле $C_2H_5-S(O)OH$ группа $(CH_2)^\alpha$ обладает большим отрицательным зарядом в сравнении с CH_3 (табл. 1) и:

$$\chi(CH_3) < \chi(CH_2)$$

Однако с ростом углеводородной цепи и удалении CH_3 от возмущающего центра $S(O)OH$ участка следует, что $q(CH_3) < q(CH_2)$ и

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3).$$

В этом случае общая шкала $\chi(R)$ гомологического ряда сульфиновых кислот

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(-S^{IV}(O)OH).$$

Объединение $\chi(R)$ ряда сульфиновых кислот с качественной шкалой электроотрицательностей топологических групп и атомов участка $S(O)OH$ приводит к

$$\chi(-S^{IV}-) < \chi(-S^{IV}(OH)=) < \chi(-S^{IV}(O)-) < \chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(-S^{IV}(O)OH) < \chi(-OH) < \chi(=O).$$

Таким образом, во всех изученных молекулах $C_nH_{2n+1}-S(O)OH$, $n \leq 10$, группы $-S^{IV}(O)OH$, $-OH$, и $=O$ всегда проявляют электроноакцепторные свойства. Нуклеофильным участком цепи является $-S^{IV}-$, а электрофильные свойства характерны для $-S^{IV}(O)OH$, $(CH_2)^\alpha$, $-OH$ и для $=O$. Индуктивный эффект от $S^{IV}(O)OH$ распространяется на четыре $-CH_2-$ группы, тогда как от CH_3 на одну $-CH_2-$, что следует из изменения зарядов, энергий и объемов этих групп (табл. 1 – 6).

Таблица 3.

Полная энергия атомных групп $-E(R)$ ряда $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{S}(\text{O})\text{OH}$, где $n \leq 9$, в а.е.

Молекулы	Функциональные группы									
	CH_3	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{S}(\text{O})\text{OH}$
$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$	39,808									549,438
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{O})\text{OH}$	39,774	39,224								549,577
$\text{C}_3\text{H}_7\text{S}(\text{O})\text{OH}$	39,799	39,176							39,248	549,679
$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}(\text{O})\text{OH}$	39,811	39,195						39,200	39,254	549,770
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}(\text{O})\text{OH}$	39,819	39,205					39,217	39,205	39,260	549,852
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{S}(\text{O})\text{OH}$	39,826	39,211						39,222	39,210	549,926
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{S}(\text{O})\text{OH}$	39,831	39,217					39,232	39,231	39,215	549,993
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S}(\text{O})\text{OH}$	39,836	39,221					39,237	39,235	39,219	550,053
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}(\text{O})\text{OH}$	39,840	39,225		39,241	39,240		39,239	39,239	39,223	550,109
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{S}(\text{O})\text{OH}$	39,844	39,229	39,245	39,244	39,244	39,243	39,243	39,243	39,226	550,160

Энергия невозмущённых групп $E(-\text{CH}_2-)$ (табл. 3, 4) больше, чем у $-\text{CH}_2-$, подверженных индуктивному влиянию обоих концевых участков молекулы. Так $E(\text{CH}_2)^\alpha$ на 0.038 а.е. меньше, чем E «стандартных» групп и на 0.053 а.е. больше $E(-\text{CH}_2-)$, подверженной влиянию CH_3 . Такая разница в энергиях появляется, начиная с $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{S}(\text{O})\text{OH}$ и сохраняется с удлинением цепи (рис. 1). Изменение объёма этих групп внутри изоповерхности 0.001 а.е. (табл. 5, 6) отличается от изменения у них энергии. У невозмущённых $V(-\text{CH}_2-) = 158.7$ а.е., что на 3.8 а.е. больше, чем $V(\text{CH}_2)^\alpha = 154.9$ а.е. и на 0.9 а.е. меньше, чем $V(-\text{CH}_2-)$, находящейся под индуктивным влиянием CH_3 .

Таблица 4.

Полная энергия $-E(R)$ топологических групп и атомов $S(O)OH$ участка ряда $CH_3-(CH_2)_n-S(O)OH$, где $n \leq 9$, в а.е.

Молекулы	Топологические группы и атомы в $S(O)OH$				
	-S-	-OH	=O	-S(OH)=	-S(O)-
$CH_3S(O)OH$	397,569	76,044	75,824	473,614	473,393
$C_2H_5S(O)OH$	397,679	76,061	75,837	473,740	473,516
$C_3H_7S(O)OH$	397,752	76,075	75,815	473,828	473,604
$C_4H_9S(O)OH$	397,819	76,088	75,864	473,906	473,682
$C_5H_{11}S(O)OH$	397,878	76,099	75,875	473,977	473,753
$C_6H_{13}S(O)OH$	397,932	76,109	75,885	474,041	473,817
$C_7H_{15}S(O)OH$	397,980	76,119	75,894	474,098	473,874
$C_8H_{17}S(O)OH$	398,024	76,127	75,903	474,151	473,926
$C_9H_{19}S(O)OH$	398,064	76,135	75,910	474,198	473,974
$C_{10}H_{21}S(O)OH$	398,100	76,142	75,917	474,242	474,018

Сравнение зарядов, энергий и объёмов групп (табл. 1–6) позволило (с учетом расчётной погрешности) выделить переносимые группы (табл. 7) и определить, что дальность распространения индуктивного эффекта от $S(O)OH$ - четыре группы $-CH_2-$

Таблица 5.

Объём $V(R)$ топологических групп и атомов $S(O)OH$ участка ряда $CH_3-(CH_2)_n-S(O)OH$, где $n \leq 9$, в а.е.

Молекулы	Топологические группы и атомы в $S(O)OH$				
	-S-	-OH	=O	-S(OH)=	-S(O)-
$CH_3S(O)OH$	112,0	147,4	141,4	259,4	253,5
$C_2H_5S(O)OH$	112,1	146,1	141,4	258,1	253,4
$C_3H_7S(O)OH$	112,0	146,1	141,4	258,2	253,4
$C_4H_9S(O)OH$	112,0	146,1	141,4	258,1	253,4
$C_5H_{11}S(O)OH$	112,2	146,0	141,4	258,2	253,6
$C_6H_{13}S(O)OH$	112,1	146,0	141,4	258,2	253,6
$C_7H_{15}S(O)OH$	112,1	146,0	141,4	258,1	253,5
$C_8H_{17}S(O)OH$	112,1	146,2	141,4	258,2	253,4
$C_9H_{19}S(O)OH$	112,1	146,1	141,4	258,2	253,5
$C_{10}H_{21}S(O)OH$	112,1	146,2	141,4	258,2	253,4

В рамках QTAIM на основании вычисленных зарядов проведено сравнение электроотрицательностей атомных групп $\chi(R)$ в молекулах $C_nH_{2n+1}S^{IV}(O)OH$, где $n \leq 10$, и построена качественная шкала $\chi(R)$. Во всех изученных структурах максимальной электроноакцепторностью обладают группы $-S(O)OH$, $=O$ и OH .

Таблица 6.
Объём атомных групп $V(R)$ ряда $CH_3-(CH_2)_n-S(O)_nOH$, где $n \leq 9$, в а.е.

Молекулы	Функциональные группы									
	CH_3	-CH ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -	-S(O)OH
$CH_3S(O)OH$	216,1									400,8
$C_2H_5S(O)OH$	217,5	155,9								399,5
$C_3H_7S(O)OH$	221,6	155,7							155,0	399,5
$C_4H_9S(O)OH$	222,4	159,1						154,8	155,0	399,5
$C_5H_{11}S(O)OH$	222,8	159,2					158,0	154,7	155,2	399,6
$C_6H_{13}S(O)OH$	223,1	159,4				158,3	158,0	154,7	154,9	399,6
$C_7H_{15}S(O)OH$	223,2	159,6			158,5	158,2	157,9	154,7	154,9	399,5
$C_8H_{17}S(O)OH$	223,6	159,8		158,9	158,7	158,4	158,2	154,8	154,9	399,6
$C_9H_{19}S(O)OH$	223,7	159,8		158,9	158,7	158,5	158,4	158,2	155,0	399,6
$C_{10}H_{21}S(O)OH$	223,7	159,8	158,9	158,7	158,7	158,6	158,3	158,1	154,9	399,6

Таблица 7.
Параметры переносимых групп ряда $CH_3-(CH_2)_n-S(O)_nOH$, где $n \leq 9$, в а.е.

Параметры переносимости	Функциональные и топологические атомы и группы									
	CH_3	-CH ₂ -	-S-	-OH	=O	-S(OH)=	-S(O)-	-S(O)OH		
$q(R)$	-0,014	0,002	1,781	-0,552	-1,296	1,229	0,485	-0,067		
$-E(R)$	39,844	39,244	398,100	76,142	75,917	474,242	474,018	550,160		
$V(R)$	223,7	158,8	112,1	146,2	141,4	258,2	253,4	399,6		

Список литературы

1. Baskin I.I., Keshtova S.V., Palyulin V.A., Zefirov N.S. Combining Molecular Modelling with the Use of Artificial Neural Networks as an Approach to Predict Substituent Constants and Bioactivity. In *Molecular Modeling and Prediction of Bioactivity*// K. Gundertofte; F.S. Jorgensen, Eds.; Klummer Academic/Plenum Publishers: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow; 1999. P. 468–469.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
3. Паулинг Л. (Полинг) Природа химической связи, М., Л., Госхимиздат, 1947, 440 с.
4. Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 5, С. 423 – 441.
5. Урусов В.С. // *ЖСХ*. 1994. Т. 35. № 1, С. 111 – 127.
6. Сироткин О.С., Трубачева А.М., Иванова С.Н. Циклы. // *Материалы VII Междунар. конф. 25.05. 05-27.05.2005. Ставрополь: СевКавГТУ, 2005. Т. 2. С. 54–59.*
7. Панкратов А.Н., Щавелев А.Е // *ЖСХ*. 1999. Т. 40. № 6, С. 1059 –1066.
8. Pankratov A.N. Electronic structure and reactivity of inorganic, organic, organoelement and coordination compounds: an experience in the area of applied quantum chemistry. Nova Science Publishers, Inc., New York. 2007. P. 82–89.
9. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир. 1971. 306 с.
10. Татевский В.М. Квантовая механика и теория строения молекул. М.: МГУ, 1965. 164 с.
11. Флайгер У. Строение и динамика молекулы. Т. 1, 2. М.: Мир, 1982.
12. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука. 1987. 326 с.
13. Cioslowski J., Mixon S.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 3, P. 1084–1088.
14. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // *ЖФХ*. 2009. Т. 83. № 2, С. 313–321.
15. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 6, С. 1074–1080.
16. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 7, С. 1296–1303.
17. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *ЖПХ*. 2011. Т. 84 № 9, С. 1578–1580.
18. Gaussian 03. Revision E.01. /M.J.Frisch et.al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
19. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010. URL: <http://aim.tkgristmill.com>
20. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия»*. 2010. № 10. С. 4–8
21. Русакова Н.П., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В., Чернова Е.М. // *Химия биологически активных веществ «ХимБиоАктив–2012»*. Всерос. конф. молодых учёных, аспирантов и студентов с междунар. участием, 25–27 сент. 2012. Межвуз. сб. науч. трудов Саратов: КУБиК, 2012. С. 193–194.
22. Русакова Н.П., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: VII Всерос.*

конф. молодых ученых с международным участием, июнь 2010: Межвуз. сб. науч. тр. Саратов: 2010. С. 326–328.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ELECTRONIC STRUCTURE AND ATOMIC GROUP ELECTRONEGATIVITIES OF SULFINIC ACIDS.

N.P. Rusakova¹, V.V. Turovtsev², Yu.D. Orlov¹

¹*Tver State University, Tver*

²*Tver State Medical Academy, Tver*

This article analyzes the intramolecular interactions in heteronuclear organic compounds containing S^{IV} and O, in order to improve predictive ability of QSAR and QSPR. The quality ratios were obtained within the "quantum theory of atoms in molecules", and the made up a series for the electronegativities of functional groups of sulfinic acids was C_nH_{2n+2}SO₂, where n ≤ 10.

Keywords: *QSAR and QSPR, intramolecular interactions, functional groups, electronegativity, quantum theory of atoms in molecules, QTAIM.*

Об авторах:

РУСАКОВА Наталья Петровна – ведущий инженер кафедры общей физики тверского государственного университета, *e-mail:* d002186@tversu.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики, доцент кафедры физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета. *e-mail:* turtsma@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, проректор по информатизации, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, *e-mail:* IT@tversu.ru.

ХРОНИКА

**КАФЕДРЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ТВЕРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА – 40 ЛЕТ**

Ю.Г. Папулов¹, М.Г. Виноградова¹, А.С. Левина²

Тверской государственный университет

¹Кафедра физической химии

²Кафедра органической химии

Представлены сведения о кафедре физической химии Тверского государственного университета в связи с ее 40-летием

Ключевые слова: кафедра физической химии, Тверской государственный университет, история химии

После преобразования Калининского пединститута в университет (1971) кафедра химии разделилась на две: 1) кафедру неорганической химии и 2) кафедру органической и биологической химии. Вскоре приказом ректора от 14 июня 1973 г. № 129-к была создана кафедра физической химии во главе с профессором Ю.Г. Папуловым. В настоящее время на кафедре работает 5 докторов наук: Ю.Г. Папулов (зав. кафедрой), П.М. Пахомов, В.М. Смоляков, М.Г. Виноградова, П.Г. Халатур (по совместительству) и 4 кандидата наук: Э.А. Серегин, А.С. Павлов, Н.И. Белоцерковец, С.Д. Хижняк, 2 инженера, 2 техника.

История кафедры была отражена ранее [1–8]. Мы коснемся в основном тех изменений, которые произошли в жизни кафедры за последние 5 лет.

Кафедра ведет научные исследования по направлению «Связь свойств веществ со строением молекул»: математическое (компьютерное) моделирование в рамках различных программ, грантов РФФИ и др. Выявлены основания феноменологических методов, описаны расчетные схемы в разных приближениях, установлены связи между ними. Продемонстрирована высокая предсказательная способность теории. Получены рабочие формулы, удобные для массового расчета энтальпий образования, энтропий, энергий Гиббса и других свойств. Сформулированы теоретические принципы и общая методология постановки прямых «машинных» экспериментов на основе уникальной имитационной системы численного моделирования (не имеющая аналогов у нас в стране и за рубежом). Разработанные методики позволяют выбирать из многих (еще не изученных и даже не полученных) соединений те, которые (согласно прогнозу) удовлетворяют поставленным требованиям, что закладывает научные основы создания новых веществ и материалов с заданными свойствами.



Кафедра физической химии КГУ, 1983 г.
Сидят (слева направо): к.х.н., доц. Р.А. Зимин, Н.И. Разоренова,
д.х.н, проф. Ю.Г. Папулов, Н.Н. Ананьева, к.х.н., доц. Э.А. Серегин;
стоят: к.х.н., доц. В.М. Смоляков, к.х.н. А.С. Павлов,
к.ф.-м.н., доц. Л.Ю. Васильева, М.Н. Салтыкова,
к.х.н., доц. А.А. Столяров, к.х.н., доц. Т.К. Балина,
к.х.н. П.Г. Халатур, О.Г. Яковлева, Г.А. Зазыкина

Ежегодно члены кафедры публикуют (в среднем) по 20 – 25 научных работ в центральной печати и за рубежом, в изданиях ТвГУ и других вузов. Выпущено более 35 межвузовских тематических научных сборников. С 2003 г. кафедра участвует в издании научного журнала «Вестник Тверского государственного университета». Сер. «Химия» (отв. ред. Ю.Г. Папулов). Сделано 15 выпусков (с 2012 г. журнал входит в список ВАК). Всего издано 9 монографий и 28 учебных пособий (см. [9–16]), 18 учебно-методических разработок. Кафедра физхимии – постоянный участник конференций разного уровня (Франция, Италия, ФРГ, Англия, Польша, Бельгия, Канада, США, Венгрия и т.д.), в том числе конференций, организованных кафедрой на базе университета.



Кафедра физической химии ТвГУ, 2013 г.

Сидят (слева направо): Я.В. Андрианова, В.Е. Ситникова,
д.х.н., проф. Ю.Г. Папулов, д.х.н., проф. М.Г. Виноградова,
Ю.Г. Оленева,

стоят: к.х.н., доц. Э.А. Серегин; д.х.н., проф. П.М. Пахомов,
к.х.н. А.С. Павлов, д.х.н., проф. В.М. Смоляков

Фото В.Ф. Леонова

Кафедра занимается также изучением жизни и деятельности ученых, связанных с Тверским краем (А.А. Воскресенский, Д.И. Менделеев, В.И. Вернадский, В.А. Каргин и др.). Проводятся региональные Менделеевские чтения (Удомля, 2005–2013 председатель оргкомитета Ю.Г. Папулов), региональные Каргинские чтения (Тверь, 1994–2013, с 2008 г. председатель оргкомитета П.М. Пахомов) и др.

На кафедре физхимии читаются фундаментальные общие курсы по квантовой механике и квантовой химии (Ю.Г. Папулов), строению вещества (М.Г. Виноградова), кристаллохимии (В.М. Смоляков), физической химии (Э.А. Серегин, А.С. Павлов), физическим методам исследования (П.М. Пахомов) и соответствующие спецкурсы.

На кафедре есть магистратура, аспирантура и докторантура. Успешно функционирует диссертационный совет Д 212.263.02 по специальности 02.00.04 – физическая химия. Председатель совета – Ю.Г. Папулов, ученый секретарь – М.А. Феофанова. За 40 лет кандидатские диссертации защитили более 40 аспирантов и соискателей кафедры, в том числе В.А. Волков (2010), И.В. Нератова (2010), Д.Р. Папулова

(2012), В.М. Спиридонова (2012), Н.В. Ильяшенко (2012) за последние 5 лет. Докторами наук стали П.Г. Халатур (1989), П.П. Исаев (1994), В.М. Смоляков (1995), Л.Ю. Васильева (1998), Г.А. Исаева (2002), М.Г. Виноградова (2004), А.В. Березкин (2008).

Сложившийся на кафедре творческий коллектив расценивается специалистами как научная школа, хорошо известная у нас в стране и в мире. Такая школа – «Физическая химия органических веществ и полимеров» – была перерегистрирована на Ученом совете университета 25.11.2009 г. (рук. Ю.Г. Папулов). На кафедре налажены научные связи с учеными МГУ, ИОХ РАН, ИХФ РАН и других организаций [15].

В 2013 г. исполнилось 100 лет со дня рождения к.х.н., доц. И.И. Дьяконовой, стоявшей у истоков кафедры физической химии.

Из жизни ушли следующие преподаватели и сотрудники кафедры: В.П. Левин (2005), Т.К. Балина (2005), А.Е. Степаньян (2007), Ю.В. Глазковский (2008), Р.А. Зимин (2009), М.Н. Салтыкова (2011), С.К. Талицких (2012), А.А. Аверьянов (2013). Вечная им память.

Список литературы

А. Исторические сведения

1. Папулов Ю.Г., Халатур П.Г., Виноградова М.Г., Ключник Б.Н. //Свойства веществ и строение молекул. К 25-летию кафедры физической химии. Тверь: Твер. гос. ун-т, 1998. С. 181–186.
2. Папулов Ю.Г., Чулкова Л.В., Левин В.П. Кафедра физической химии Тверского университета // Свойства веществ и строение молекул. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2003. С. 116–128.
3. Папулов Ю.Г., Чулкова Л.В., Левин В.П. Из истории химии в Тверском университете // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия». Тверь: ТвГУ, 2003. С. 129-131.
4. Папулов Ю.Г., Чулкова Л.В. Кафедре физической химии Тверского университета – 35 лет // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия». 2008, № 32. Вып. 7. С. 82–101.
5. Папулов Ю.Г., Чулкова Л.В. Физическая химия в Тверском университете (исторические заметки) // Вестн. МГУ. Сер. 2, «Химия». 2005. Т. 46, № 2. С. 117–118.
6. Виноградова М. Юбилей кафедры // Тверские ведомости, 2008, № 52.
7. Папулов Ю.Г., Чулкова Л.В. Из истории химии в Тверском университете // Тверская история. Каргинские краеведческие чтения 2007 года, посвященные 100-летию В.А. Каргина. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2008. Вып. 1. С. 38–46.
8. Папулов Ю.Г. Химия в Тверском университете: от школы Максимо-вича до наших дней // Тверская история и наука России. Каргинские краеведческие чтения. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. Вып. 4. С. 37–42.

В. Монографии и учебные пособия 2008–2013 гг.

1. Папулов Ю.Г. Структура молекул: учеб. пособие (с грифом УМО): Тверь: Твер. гос. ун-т, 2008. 232 с.
2. Пахомов П.М. Основы физики и химии полимеров: Учебное пособие. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. 164 с.
3. Пахомов П.М., Комаров П.В., Овчинников М.М. Молекулярные гели: монография. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. 269 с.
4. Папулов Ю.Г., Папулова Д.Р. Структура молекул и физические свойства: монография. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. 280 с.
5. Папулов Ю.Г. Структура молекул: Теория и методы расчета. LAP LAMBERT Academic Publishing: монография. Leipzig, 2012. 198 с.
6. Пахомов П.М., Галицын В., Чмель В.М., Хижняк С.Д. Высоко-прочные и высокомолекулярные полимерные волокна: монография. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. 420 с.
7. Папулов Ю.Г., Лебедев Н.М. Химики России на Тверской земле: монография. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. 148 с.
8. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Ситникова В.Е. Физические методы исследования: учебное пособие. Тверь: ТвГУ, 2013. 296 с.

**THE 40th ANNIVERSARY OF PHYSICAL CHEMISTRY
CHAIR OF TVER UNIVERSITY**

Yu.G. Papulov, M.G. Vinogradova, A.S. Levina

Tver State University
Chair of Physical Chemistry
Chair of Organic Chemistry

The information about Chair of Physical Chemistry of Tver State University is presented on the occasion of its 40-th anniversary

Keywords: *physical chemistry chair, Tver State University, history of chemistry*

Об авторах:

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук профессор, заведующий кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: papulov_yu@mail.ru

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: mgvinog@mail.ru

ЛЕВИНА Алла Степановна – кандидат биологических наук, доцент кафедры органической химии Тверского государственного университета, e-mail: chemdep@tversu.ru

Вестник Тверского государственного университета

Статьи, поступившие в редакцию, проходят рецензирование. Рецензирование и редактирование рукописей (научное, стилистическое, техническое) осуществляет редколлегия журнала в соответствии с требованиями ВАК РФ к изданию научной литературы. Редколлегия оставляет за собой право отклонить статью или вернуть её на доработку. Принадлежность и объем авторских прав на публикуемые в журнале материалы определяются действующим законодательством Российской Федерации и подтверждаются заключением «Лицензионного договора о предоставлении права использования произведения».

Требования к оформлению статей

Каждая статья начинается в журнале	<u>с новой страницы</u>
Формат листа:	A4
Основной шрифт:	Times New Roman
Размер шрифта основного текста:	10-12 пунктов
Межстрочный интервал:	одинарный
Выравнивание основного текста	по ширине
Зеркальные поля	
Поле верхнее	2.5 см;
внутри	2.3 см;
нижнее	5.7 см;
снаружи	5.5 см;
Расстояние от края до верхнего колонтитула	1.8 см;
Расстояние от края до нижнего колонтитула	4.7 см.
Автоматическая расстановка переносов:	на усмотрение редакторов
Абзацный отступ (красная строка):	1.25 см
Нумерация страниц	сквозная по сборнику
Размер шрифта табличного текста	9–12 пунктов

В тексте перед началом статьи указываются: коды **УДК** (обязательно) и **ГРНТИ** (желательно), согласно действующей номенклатуре специальностей научных работников (помещены на сайте Департамента науки) индекс (вверху слева).

С новой строки по центру на русском языке располагается название статьи: **Заголовок** - прописной полужирный шрифт (по центру) 12 пунктов, ниже:

- список авторов: **Авторы** - строчный полужирный шрифт (по центру) 12 пунктов;

- место работы: **Названия организаций**, в которых выполнялась работа - строчный обычный (по центру) 11 пунктов, **название подразделения** - строчный курсив (по центру) 11 пунктов;

- **Аннотация**, отражающая цель работы, её результаты и выводы (не более 200 слов) - строчный обычный (по ширине), размер шрифта 11 пунктов;

- ключевые слова, в количестве не менее трёх, размер шрифта 11 пунктов, курсив. Само словосочетание "*Ключевые слова*" - полужирный курсив, 11 пунктов.

Аннотация и ключевые слова даются с отступом 0.5 см, без красной строки.

Далее следует текст статьи.

Сноски на цитаты даются по тексту статьи в квадратных скобках с указанием номера источника в списке литературы и цитируемых страниц [5, с. 18].

В конце статьи указывается список использованной литературы согласно нумерации по сноскам.

Благодарности - после основного текста перед списком литературы, шрифт 11 пунктов.

Список литературы к статье должен содержать все цитируемые и упоминаемые в тексте работы. Размер шрифта 11 пунктов. Абзацный отступ 0.5 см. Номер ссылки в тексте заключается в квадратные скобки, в списке литературы - нумеруется арабскими цифрами с точкой без скобок. Списки оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008. «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления».

Таблицы располагаются по тексту по мере их упоминания. Таблицы должны иметь тематические заголовки. Номер таблицы выравнивается по правому краю (разреженный шрифт на 2 пт), далее с новой строки по центру выравнивается её название. В названии таблицы размер шрифта 11 пунктов.

Если в таблице есть Примечание, то оно указывается шрифтом, соразмерным с табличным.

Рисунки располагаются по тексту по мере их упоминания. Должны иметь тематические заголовки. Иллюстрации, встраиваемые в текст, должны быть выполнены в одном из стандартных форматов (TIFF, JPEG, PNG и др.) с разрешением не ниже 300 dpi (предпочтительно 600 dpi).

Рисунки встраиваются в текст в масштабе 1:1 через опцию «Вставка-Рисунок-Из файла» с обтеканием «В тексте» с выравниванием по центру страницы без абзацного отступа. Иные технологии вставки и обтекания не рекомендуются.

Подписи к рисункам выполняются шрифтом 11 пунктов. Слово Рис. разреженный шрифт на 2 пт.

Для **графиков** предпочтителен формат .orj популярного графического редактора ORIGIN PRO (OriginLab Corporation), обеспечивающий возможность оперативной коррекции шрифтов, линий и символов.

Подписи к графикам выполняются 11 шрифтом.

Размеры шрифтов на рисунках и графиках не должны сильно отличаться от размера шрифта основного текста.

Для набора **формул** следует использовать редактор формул Microsoft Equation 3.0 (Вставка- Объект- Создание - Microsoft Equation) с размерами, рекомендуемыми по умолчанию (обычный - 12 пт; крупный индекс 7 пт, мелкий индекс - 5 пт; крупный символ - 18 пт; мелкий символ - 10 пт).

Не допускаются формулы, внедренные как изображение,

Далее следуют на английском языке:

- название статьи,
- И.О. фамилия автора,
- название организации,
- название подразделения,
- аннотация,
- ключевые слова.

Завершают статью сведения об авторах:

ФАМИЛИЯ Имя Отчество – полностью, ученое звание, научная степень, должность и место работы, адрес электронной почты

Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2013. Выпуск 16.

Вестник Тверского государственного университета № 5, 2013

Серия «Химия». Выпуск 16, 2013

Подписка по России ООО «МАП» – 80208

Ответственный редактор Ю.Г. Папулов

Технический редактор *А.В. Жильцов*

Подписано в печать **23.04.2013. Выход в свет 15.05.2013.**

Формат 70 x 108 ¹/₁₆. Бумага типографская № 1.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 30.1.

Тираж 500 экз. Заказ № 136.

Тверской государственный университет.

Редакционно-издательское управление.

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, Студенческий пер., д.12.

Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.

Цена свободная