

УДК 546.3-19'11

МОДИФИКАЦИЯ ТЕОРИИ ЛЭЙЧЕРА – КИРСТЕДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ РСТ-ДИАГРАММ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ "ВОДОРОД - ГИДРИДООБРАЗУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ"

© 2000 М.В.Лотоцкий*

Предложена поправка к теории Лэйчера – Кирстеда, моделирующей равновесные Р–С–Т соотношения в системах газообразного водорода с гидридообразующими металлами, сплавами и интерметаллидами. Сущность поправки заключается в постулировании случайного характера коррелированных величин энтропии и энтальпии гидридообразования, за счет флуктуаций элементного состава гидридообразующего материала. При этом изотерма сорбции строится как свертка сорбционного уравнения Лэйчера в координатах "логарифм давления (аргумент) – степень заполнения (функция)" по плотности нормального распределения аргумента. Полученная модель достаточно адекватно описывает экспериментальные данные по равновесиям различных гидридообразующих материалов с газообразным водородом, учитывая такие особенности реальных изотерм "давление – состав", как плавные переходы между двухфазной ($\alpha+\beta$) областью плато давления и областями α - и β - твердых растворов, а также эффект наклона плато давления в двухфазной области (включая его температурную зависимость).

Аналитическое описание условий равновесия водорода в газовой фазе с водородом, размещенным в металлической матрице гидрида, связывает равновесное давление водорода (P), его концентрацию в гидриде (C) и температуру (T) функциональной зависимостью (РСТ-диаграмма), вид которой определяется исходными теоретическими предпосылками.

Одна из наиболее простых теорий, предложенная Лэйчером в 1937 г. [1], позволяет описывать семейства изотерм "давление – состав" систем "металл – водород" с одним сегментом плато давления в двухфазной области. В 1980 г. Кирстед распространил данную теорию на случай многосегментных изотерм [2]. Однако в обоих случаях теоретические изотермы являются идеализированными, поскольку в них отсутствуют такие экспериментально наблюдаемые в реальных системах особенности, как плавный переход между однофазными областями твердого раствора и двухфазной областью плато давления, а также наклон плато.

Целью настоящей работы является введение таких поправок в теорию Лэйчера – Кирстеда, которые учитывали бы вышеуказанные особенности и тем самым обеспечили более высокую адекватность теории экспериментальным данным по равновесию в реальных системах "водород – гидридообразующий материал".

Описание РСТ-диаграмм в теории Лэйчера – Кирстеда

В рамках теории Лэйчера [1,2], РСТ-диаграмма с одной двухфазной областью (то есть одним сегментом изотермы "давление – состав") описывается соотношениями:

$$\ln P = \ln P_0 + L\left(\theta, \frac{T_c}{T}\right); \quad (1)$$

$$L(\theta, z) \equiv 2 \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) + 8z \left(\frac{1}{2} - \theta \right); \quad (2)$$

$$\theta = \frac{C}{C_{\max}}. \quad (3)$$

Здесь θ – степень заполнения металлической матрицы внедренными атомами водорода, соответствующая равновесной концентрации водорода в гидриде C ($C_{\max}$ – максимальная концентрация); P – равновесное давление водорода; P_0 – значение равновес-

* Институт проблем машиностроения им. А.Н.Подгорного Национальной Академии наук Украины

ного давления водорода в средней точке плато (то есть при $\theta_0 = 1/2$); T – температура; T_c – верхний температурный предел существования плато давления (критическая температура).

Температурная зависимость P_0 может быть представлена в виде соотношения Вант-Гоффа:

$$\ln P_0 = -\frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (4)$$

где ΔS^0 и ΔH^0 – соответственно изменения стандартных энтропии и энтальпии при образовании гидроида, R – газовая постоянная.

Таким образом, односегментная РСТ-диаграмма в рамках теории Лэйчера связывает давление, концентрацию и температуру соотношениями (1) – (4) через четыре коэффициента, являющиеся характеристиками конкретной системы "металл – водород": $C_{\max}$, T_c , ΔS^0 и ΔH^0 . При ее традиционном графическом представлении как семейства изотерм "давление – состав", коэффициент $C_{\max}$ задает масштаб по оси состава (концентрации водорода в гидриде). Коэффициенты ΔS^0 и ΔH^0 определяют температурную зависимость смещения изотермы вдоль оси давления. И, наконец, критическая температура T_c определяет температурную зависимость формы изотермы, в соответствии с поведением функции Лэйчера (2). Примеры графиков данной функции при различных значениях $z = T_c/T$ показаны на рис. 1. Все они пересекают ось θ при значении $\theta_0 = 1/2$, являясь центрально-симметричными относительно точки $(\theta_0, 0)$. Если $z > 1$ ($T < T_c$), то в дополнение к корню $\theta_0 = 1/2$, уравнение $L(\theta, z) = 0$ имеет еще два действительных корня θ_1 и θ_2 , симметричных относительно θ_0 (на рис. 1 отмечены значения θ_1 и θ_2 при $z = 1.3$). При $\theta_1 < \theta < \theta_2$ график $L(\theta, z)$ имеет волнообразную форму (пунктирные линии на рис. 1), что соответствует метастабильному состоянию, склонному к распаду на две твердые фазы с концентрациями водорода, соответствующими степеням заполнения θ_1 и θ_2 . В этой области полагают $L = 0$. Таким образом, при $T < T_c$ ($z > 1$) мы имеем горизонтальный участок плато при степенях заполнения $\theta_1 < \theta < \theta_2$, протяженность которого сокращается по мере роста температуры, и при $T = T_c$ ($z = 1$) плато вырождается в точку перегиба при $\theta_0 = 1/2$.

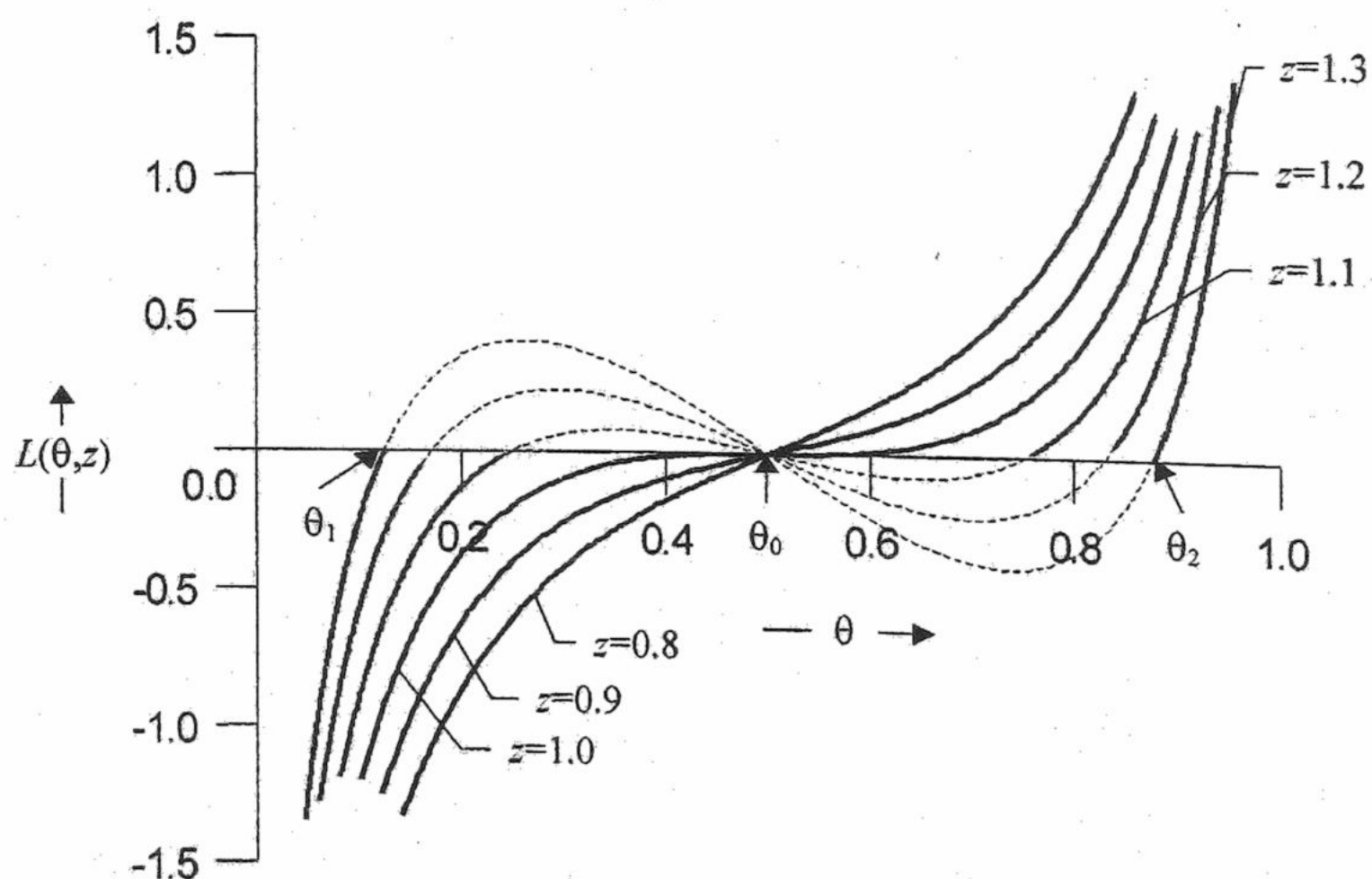


Рис. 1. Графики функции Лэйчера при различных значениях z .

Применительно к системам, описываемых многосегментными РСТ-диаграммами, Кирстед [2] постулировал, что здесь водород занимает в металлической матрице различные типы междоузлий. Каждый из этих типов в конечном счете характеризуется своим набо-

ром характеристик равновесия внедренного водорода с газовой фазой. В простейшем случае предполагается независимое заполнение различных междоузлий. Мы ограничимся рассмотрением именно этого случая.

Для системы, имеющей m плато давления в двухфазной области изотерм "давление — состав", концентрация водорода по Кирстеду в нашей интерпретации [3] может быть выражена как:

$$C = C_{\max} \sum_{i=1}^m g_i \theta_i. \quad (5)$$

Здесь $C_{\max}$ — максимальная концентрация водорода в гидриде, определяемая числом всех междоузлий металлической матрицы, доступных для внедрения атомов водорода. Безразмерные коэффициенты g_i представляют долю междоузлий i -го типа в их суммарном числе, причем:

$$\begin{aligned} 0 < g_i &\leq 1 \\ \sum_{i=1}^m g_i &= 1 \end{aligned} \quad (6)$$

Равновесная степень заполнения междоузлий i -го типа θ_i рассчитывается путем решения системы уравнений (1) и (2) относительно θ :

$$\theta = \tilde{L} \left[(\ln P - \ln P_0), T_c/T \right], \quad (7)$$

где $\tilde{L}(x, z)$ — функция, обратная функции Лэйчера с "обрезанными" волнами в двухфазной области ($z > 1$), т.е.:

$$x = (\ln P - \ln P_0) = \begin{cases} L(\theta, z); & z \leq 1 \text{ или } (z > 1, \theta \leq \theta_1 \text{ или } \theta \geq \theta_2) \\ 0; & z > 1, \theta_1 < \theta < \theta_2 \end{cases} \quad (8)$$

Поскольку уравнение (2) не может быть решено аналитически относительно θ , значения функции $\tilde{L}(x, z)$ рассчитываются путем его численного решения с использованием метода Ньютона. Дополнительным допущением, необходимым для обеспечения устойчивости численных расчетов, является $\tilde{L}(0, z) \equiv 1/2$.

При таком подходе многосегментная РСТ-диаграмма будет описываться соотношением (5), где значения θ_i определяются из соотношений (4) и (7). Количество коэффициентов модели РСТ-диаграммы при этом составит $4m+1$ (m — число плато):

$$C_{\max}; \{g_i; T_{c_i}; \Delta S_i^0; \Delta H_i^0\} \quad (i = 1, \dots, m). \quad (9)$$

Применение теории Лэйчера — Кирстеда для описания РСТ-диаграмм реальных систем "водород — гидридообразующий материал"

Модель Лэйчера — Кирстеда достаточно адекватно описывает лишь те системы, поведение которых достаточно близко к идеальному (четко выраженные переходы между однофазными и двухфазной областями с горизонтальным плато давления). Для большинства систем, в которых гидридообразующий материал представляет собой многокомпонентный интерметаллид, такая идеальность не характерна: здесь переходы в область плато являются достаточно плавными, а само плато имеет заметный наклон, величина которого зависит от температуры. Такое отклонение от идеальности можно объяснить неоднородностью состава гидридообразующего материала, то есть флуктуациями соотношения элементов в интерметаллидах, которые являются соединениями переменного состава и в большинстве случаев имеют достаточно широкие области гомогенности. В то же время известно, что даже незначительные изменения элементного состава исходного интерметаллида приводят к существенным изменениям термодинамических характеристик его обратимого взаимодействия с водородом. В первую очередь, это будет проявляться в изменениях значения давления плато [4]. Таким образом, мы имеем основания постулировать возможность флуктуаций параметров ΔS^0 и ΔH^0 , определяющих температурную зависимость давления плато P_0 .

Рассмотрим гидридообразующий материал, структура которого имеет единственный тип доступных для внедрения водорода междоузлий и который характеризуется одним сегментом плато на изотерме "давление – состав". Представим его в виде смеси большого количества компонентов – интерметаллидов фиксированного элементного состава. Распределение компонентов материала по фракциям g_i будет определяться неким законом распределения, параметры которого представляют характеристику материала в целом. Если зависимость $\theta_i(P)$ для каждого однородного компонента может быть описана соотношениями (1) – (4) со своим набором параметров (9), то к такой гипотетической смеси может быть применен подход Кирстеда в виде соотношения (5). Предположив возможность бесконечно малых флуктуаций элементного состава, мы тем самым перейдем от дискретного распределения по фракциям g_i к непрерывной функции распределения $\varphi(u)$, т.е. плотности распределения вероятности события, что значение некоторого характеризующего сплав параметра u попадет в интервал $(u, u + du)$. Тогда в соотношении (5) сумма заменяется сверткой функции $\theta(u)$ по плотности распределения аргумента $\varphi(u)$. Приняв в качестве флуктуирующего параметра P_0 , получаем:

$$\theta = \frac{C}{C_{\max}} = \int_a^b \theta(x) \varphi(x-u) du \equiv \int_a^b \theta(x-u) \varphi(u) du, \quad (10)$$

где a и b – соответственно нижний и верхний пределы изменения параметра x , связанного с P_0 соотношением (8).

Если постулировать нормальный закон распределения:

$$\varphi(u) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right), \quad (11)$$

то, в дополнение к параметрам $\ln P_0$ и $z = T_c/T$, для описания изотермы "давление – состав", добавляется параметр σ – дисперсия флуктуаций аргумента x или, что эквивалентно, параметра $\ln P_0$. В соответствии с областью определения функции (11), пределы изменения параметра u составят: $a = -\infty$, $b = +\infty$. Уравнение изотермы, с учетом (10)–(11), может быть записано как:

$$\theta = \frac{C}{C_{\max}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(x) \exp\left[-\frac{(x-u)^2}{2\sigma^2}\right] du; \quad (12)$$

или:

$$\theta = \frac{C}{C_{\max}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(x-u) \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) du, \quad (12a)$$

где $\theta(x) = \tilde{L}(x, z)$.

На рис.2 представлены рассчитанные по (12) изотермы "давление – состав" при $z=1.2$ и различных значениях σ . Интеграл в (12) рассчитывался методом трапеций при $-5\sigma < u < 5\sigma$ и шаге расчетной сетки $\Delta = \frac{\sigma}{1000}$. В соответствии с традиционными

графическими представлениями, за ось абсцисс на рис.2 принята ось концентраций, а за ось ординат – ось давлений. Однако следует помнить, что в соответствии с сущностью подхода Кирстеда, независимым аргументом здесь является давление, а не концентрация.

Из рис.2 видно, что постулирование существования флуктуаций равновесного давления P_0 в средней точке плато θ_0 , за счет флуктуаций элементного состава гидридообразующего материала, позволяет применять модель Лэйчера – Кирстеда для описания изотерм "давление – состав" реальных систем, с учетом таких их особенностей, как наклон плато и плавный переход между двухфазной и однофазными областями. Мерой отклонения системы от идеальности является дисперсия величины $\ln P_0$, распределенной по нормальному закону. В предельном случае ($\sigma = 0$, пунктирная линия на рис.2)

поведение системы при $T=\text{const}$ соответствует идеальному и описывается моделью Лэйчера (1) – (3).

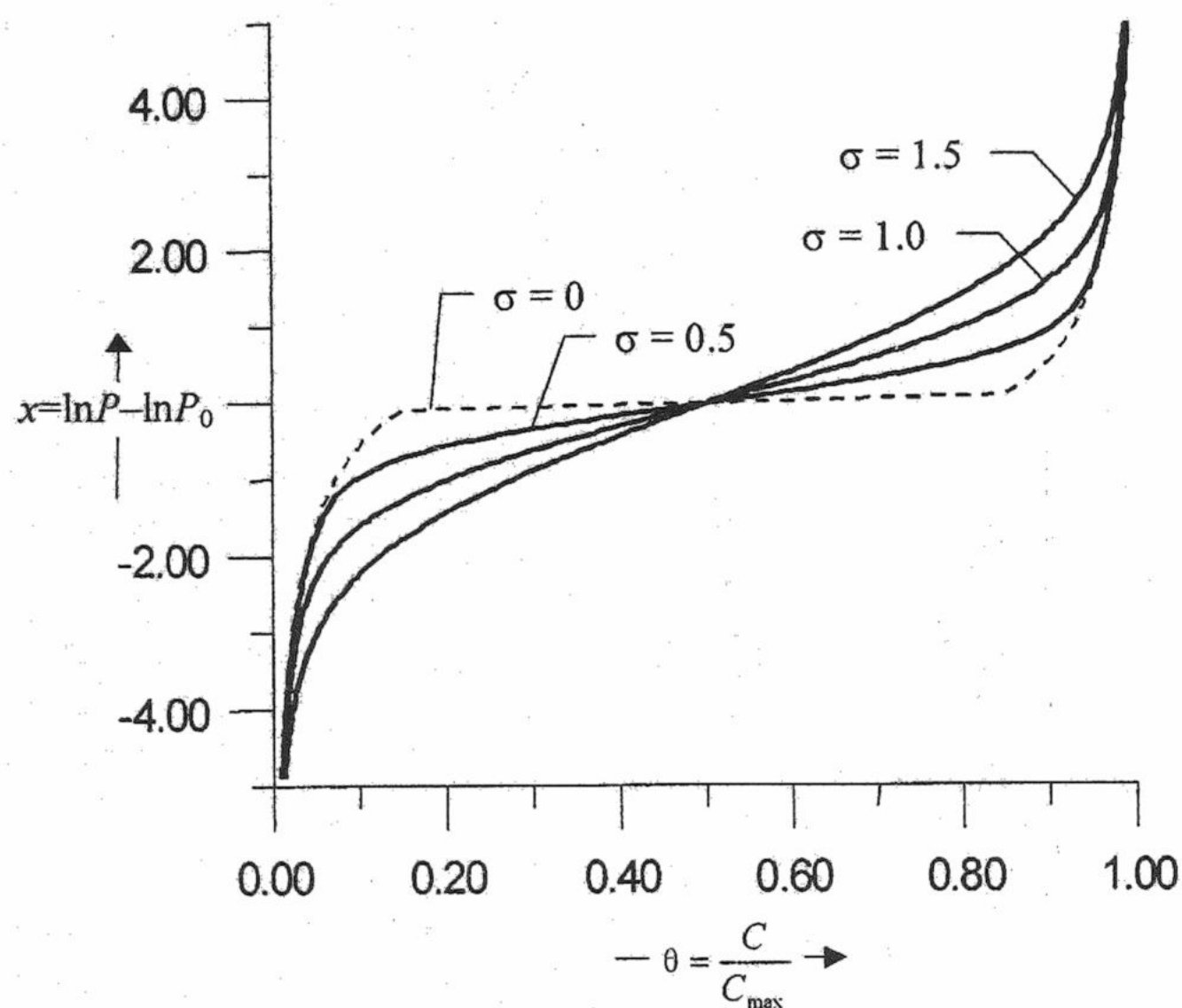


Рис. 2. Модельные изотермы "давление – состав" при $z=1,2$.

Для описания РСТ-диаграммы во всем диапазоне температур, в выражения (12) или (12a), помимо определяемых соотношениями (4) и (7) температурных зависимостей аргументов функции $\tilde{L}(x, z)$, определяющих поведение функции $\theta(x)$, необходимо ввести температурную зависимость дисперсии σ . Если постулировать, что флуктуации значения $\ln P_0$ обусловлены флуктуациями значений ΔS^0 и ΔH^0 , также распределенных по нормальному закону, то дисперсию σ можно выразить через соответствующие дисперсии σ_S и σ_H данных величин, с учетом (4), в следующем виде [5]:

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_S^2}{R^2} + \frac{\sigma_H^2}{R^2 T^2} - \frac{2\rho_{SH}\sigma_S\sigma_H}{R^2 T}, \quad (13)$$

где ρ_{SH} – коэффициент корреляции между величинами ΔS и ΔH .

Последнее слагаемое в (13) отражает зависимость между флуктуациями изменений энтропии и энтальпии при гидридообразовании. Если бы ΔS и ΔH были статистически независимы, то значение ρ_{SH} было бы равным нулю. И наоборот, существование строго линейной зависимости между ΔS и ΔH обуславливает $|\rho_{SH}|=1$. Можно, однако, показать (например, исходя из статистического анализа флуктуаций основных термодинамических величин [6]), что ΔS и ΔH являются статистически зависимыми параметрами состояния, т.е. $\rho_{SH} \neq 0$. Если же формально рассматривать гидридообразование, как фазовый переход первого рода, то, в соответствии с общепринятыми представлениями [7], имеем:

$$\Delta S_n = \frac{Q_n}{T_n}, \quad (14)$$

где ΔS_n – изменение энтропии при фазовом переходе, Q_n – скрытая теплота перехода, T_n – температура перехода.

Считая значения ΔS_n и Q_n линейно зависимыми от ΔS^0 и ΔH^0 соответственно, получаем $\rho_{SH}=1$. Такое допущение, видимо, является близким к действительности, в чем можно убедиться, проведя корреляционный анализ экспериментальных данных [8–10] по

энтропиям и энтальпиям гидридообразования в системах водорода с интерметаллидами, имеющими различное соотношение компонентов (рис. 3).

Полагая $\rho_{SH} = 1$, получаем:

$$\sigma^2 = \frac{\sigma_S^2}{R^2} + \frac{\sigma_H^2}{R^2 T^2} - \frac{2\sigma_S\sigma_H}{R^2 T} = \left(\frac{\sigma_S}{R} - \frac{\sigma_H}{RT} \right)^2. \quad (16)$$

При $T_0 = \frac{\sigma_H}{\sigma_S}$ мы получаем $\sigma = 0$, что соответствует идеальной изотерме "давление – состав" с горизонтальным плато давления (рис.2, пунктирная линия). При других значениях T , $\sigma > 0$, и изотерма "давление – состав" отклоняется от идеальной (рис.2, сплошные линии). Такое поведение качественно соответствует наблюдаемому экспериментально [4]. Значение T_0 можно интерпретировать как температуру фазового перехода "гидрид – твердый раствор водорода", протекающего при постоянном давлении.

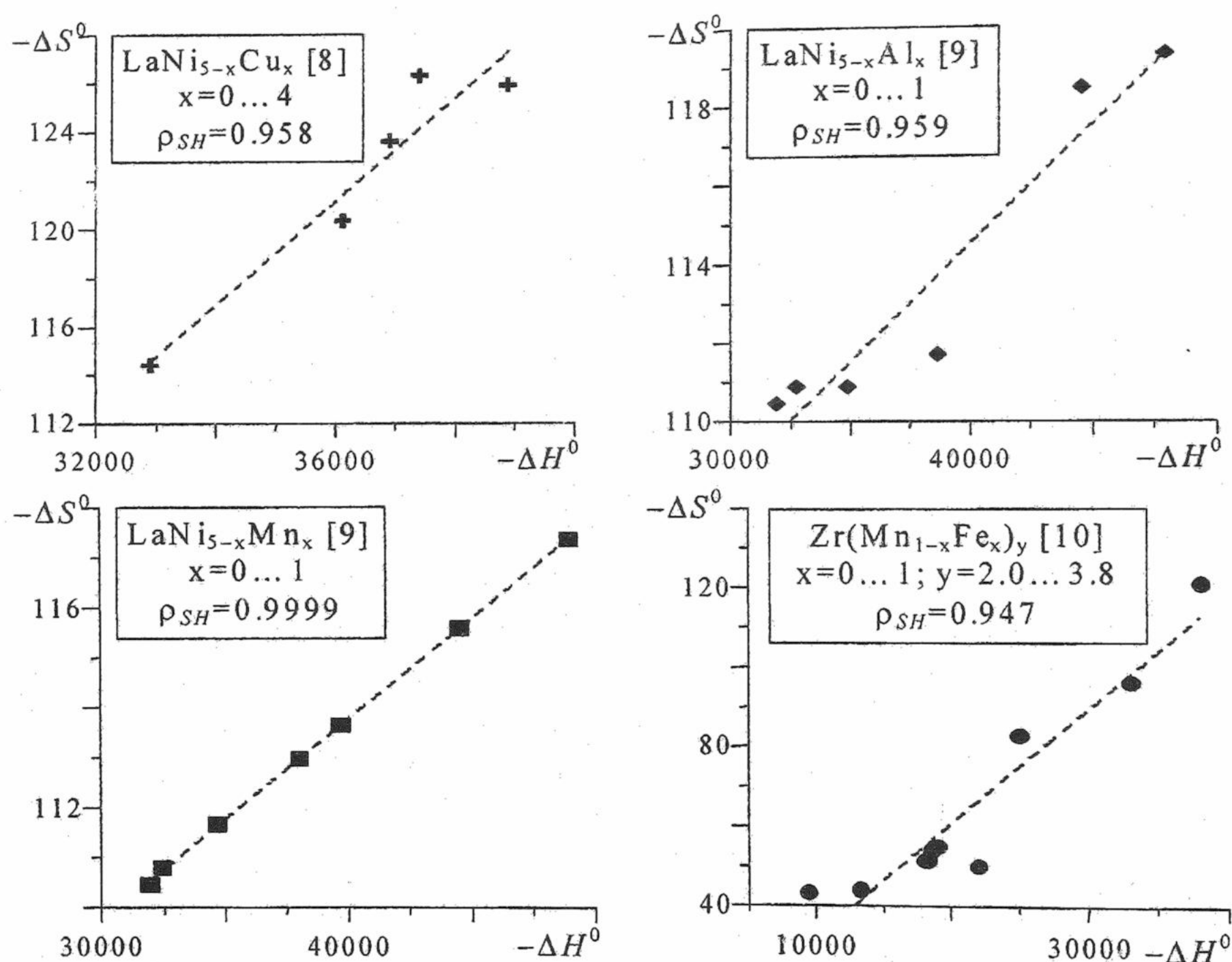


Рис. 3. Изменения стандартных энтальпии, Дж/моль, и энтропии, Дж/(моль·К), гидридообразования в различных системах водород – интерметаллид*.

Итак, "односегментная" РСТ-диаграмма системы "водород – гидридообразующий материал", в рамках модифицированной нами теории Лэйчера – Кирстеда, описывается системой уравнений (4), (7), (12), (15) и характеризуется набором из 6 параметров: $C_{\max}$, T_c , ΔS^0 , ΔH^0 , σ_S и σ_H .

Описание РСТ-диаграмм с m сегментами плато с использованием данного подхода предполагает, что в структуре интерметаллида имеется m типов термодинамически неэквивалентных междоузлий, доступных для внедрения водорода и заполняемых независимо друг от друга. Каждый тип междоузлий соответствует одному сегменту плато,

* Здесь и далее значения термодинамических величин отнесены к 1 молю связанного в гидриде водорода, как это принято в литературе по физико-химии гидридов интерметаллических соединений.

причем в соответствии с вышеизложенным, энтропия и энтальпия гидридообразования для i -го плато статистически распределены вокруг значений ΔS_i^0 и ΔH_i^0 с дисперсиями σ_{S_i} и σ_{H_i} . Равновесная концентрация водорода C при заданных давлении P и температуре T рассчитывается при этом в соответствии с исходным подходом Кирстеда, т.е. по соотношениям (5) и (6). Однако каждое значение θ_i при этом определяется уже из решения системы уравнений (4), (7), (12), (15). Соответственно равновесные характеристики взаимодействия гидридообразующего материала с водородом будут определяться набором $6m+1$ коэффициентов:

$$C_{\max} ; \{g_i; T_{c_i}; \Delta S_i^0; \Delta H_i^0; \sigma_{S_i}; \sigma_{H_i}\} \quad (i=1, \dots, m). \quad (16)$$

Результаты расчетов

Расчеты проводились с помощью специализированного математического обеспечения — информационно-расчетной системы НУ-РСТ, реализованной как приложение системы управления базами данных Microsoft Access — 97 [3]. В систему были интегрированы модули, обеспечивающие вычисление концентрации C при заданных температуре T и давлении P , в соответствии с соотношениями (4) — (7), (12), (15). Вычисление интеграла (12) осуществлялось с помощью квадратурных формул типа Гаусса — Кристоффеля [11] в виде:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \theta(x) \exp\left[-\frac{(x-u)^2}{2\sigma^2}\right] du \approx \frac{\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^n \theta(\sqrt{2}\sigma\xi_j) \exp\left(\frac{\sqrt{2}x\xi_j}{\sigma}\right) \eta_j, \quad (17)$$

где ξ_j и η_j — соответственно корни и весовые коэффициенты полинома Эрмита степени n .

Использование формулы (17) при $n = 10$ позволило рассчитывать степени заполнения θ по соотношению (12) с абсолютной погрешностью не хуже 0.01.

Значения коэффициентов (параметров РСТ-диаграммы) определялись исходя из условия минимума суммы квадратов расстояний экспериментальных точек от расчетных изотерм "давление — состав" в координатах $C - \ln P$. Подбор коэффициентов осуществляли по симплекс-алгоритму [12] с последующим использованием метода градиентного спуска [11].

В табл. 1 и на рис. 4 приведены результаты аппроксимации экспериментальных данных по РСТ-диаграммам различных систем интерметаллид — водород [8,13–15] моделью, описанной в предыдущем разделе. Значения концентрации водорода приведены в единицах атомных отношений "водород / металл", т.е. как отношения количества атомов водорода к суммарному числу атомов металла на одну формульную единицу интерметаллического соединения.

Таблица 1. Результаты аппроксимации экспериментальных РСТ-диаграмм

Интерметаллид	Параметры РСТ-диаграммы							
	$C_{\max},$ ат. Н ат. М	i	g_i	T_c, K	$\Delta S^0,$ Дж моль · К	$\Delta H^0,$ кДж моль	$\sigma_S,$ Дж моль · К	$\sigma_H,$ кДж моль
LaNi _{4.5} Al _{0.5} [8]	0.984	1	1.000	335.9	−106.51	−36.961	3.76	0.701
Ti _{0.5} Zr _{0.5} (Mn _{0.8} Fe _{0.2}) _{1.7} [13]	0.950	1	1.000	415.8	−115.73	−39.688	0.98	1.741
TiFe [14]	0.979	1	0.550	429.8	−105.31	−27.856	1.00	0.029
		2	0.450	310.0	−124.60	−31.643	1.14	0.133
DyCo ₃ [15]	1.062	1	0.235	617.6	−116.48	−47.590	1.00	0.507
		2	0.182	302.6	−122.63	−46.517	6.99	1.122
		3	0.385	647.5	−117.97	−40.817	2.00	0.998
		4	0.198	147.0	−114.36	−34.949	4.00	1.001

Из данных рис. 4 видно, что экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на расчетные кривые.

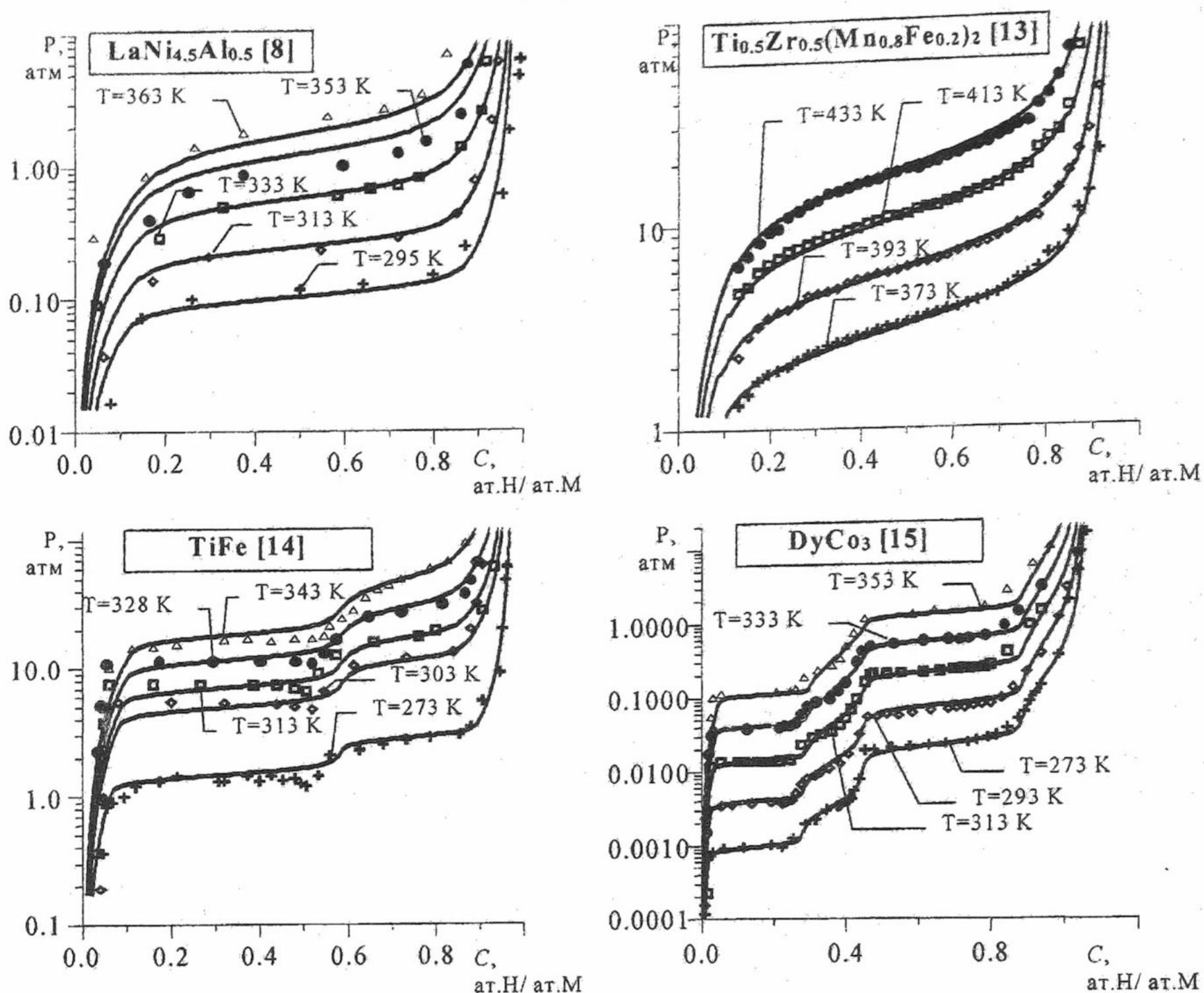


Рис. 4. РСТ-диаграммы систем интерметаллид – водород (экспериментальные точки и расчетные кривые).

Заключение

Результаты расчетов показывают, что с помощью модифицированной нами теории Лэйчера – Кирстеда можно достаточно адекватно описывать РСТ-диаграммы систем водород – гидридообразующий материал поведение которых значительно отклоняется от идеального. Введенные поправки позволяют учитывать такие отклонения от идеальности, как плавный переход из однофазных в двухфазную область плато давления, а также наклон плато, включая его температурную зависимость. Все коэффициенты построенной на основе теории математической модели РСТ-диаграммы систем водород – гидридообразующий материал имеют наглядный физический смысл, так что получаемые в результате аппроксимации экспериментальных данных наборы коэффициентов могут быть интерпретированы как свойства конкретного гидридообразующего материала в системе с водородом (табл. 1).

Недостатком описанной модели в плане ее практической реализации является малая скорость вычислений, обусловленная необходимостью численного интегрирования с одновременным расчетом подынтегральной функции численными методами. В результате время, необходимое для проведения аппроксимации экспериментальных данных этой моделью в 5...10 раз превышает время аналогичной процедуры для полуэмпирической модели [3], реализованной в элементарных функциях (при близких значениях погрешности аппроксимации).

Другой, более принципиальный, недостаток связан с ограничениями самой теории Лэйчера, следствием которой является симметричность изотермы в координатах $\theta - \ln P$ относительно точки $(\theta_0 = 1/2, \ln P_0)$. Это может приводить к значительным расхождениям расчетных и экспериментальных данных для ряда систем, особенно при

температурах вблизи критической и выше. Для преодоления данного недостатка, исходная модель Лэйчера должна быть заменена более адекватной, учитывающей асимметрию изотермы относительно средней точки плато. Такой заменой, например, может стать адсорбционное уравнение типа Хилла – Де Бура, применительно к случаю равновесия молекулярного водорода в газовой фазе с водородом внедренным в виде атомов в объем металлической матрицы. Хотя рассмотрение данного случая выходит за рамки настоящей статьи, отметим, что если зависимость $\theta(P, T)$ представлять в форме (7), где функция типа $\tilde{L}$ рассчитывается уже на основании более сложного, чем у Лэйчера, уравнения сорбции, то наш подход, заключающийся в сглаживании теоретических изотерм путем свертки функции $\theta(P)$ по нормально распределенному параметру $\ln P_0$, также может быть успешно применен.

Литература

1. Lacher J.R. Proc. R. Soc. London. Ser. A. 1937. V.161. No.A907. P.525–545.
2. Kierstead H.A. J. Less-Common Metals. 1980, V.71. P.303-309.
3. Lototsky M.V. ICHMS'99. Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides. Abstract Book of NATO Int. Conf. Katsiveli, Yalta, Ukraine, Sept. 02-07, 1999. P.228–229.
3. Шилов А.Л., Ефременко Н.Е. ЖФХ. 1986. Т.60. №12. С.3024–3028.
4. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1968. 720 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.V. Статистическая физика, ч.1. М.: Наука, 1976. 584 с.
6. Курс физической химии. /Под ред. Я.И.Герасимова. Т. I. М.:Химия, 1970. 592 с.
7. Семененко К.Н., Петрова Л.А., Бурнашева В.В. ЖНХ. 1983. Т.28. №1. С.195–201.
8. Dantzer P. and Orgaz E. Int. J. Hydrogen Energy. 1986. V.11. No.12. P.797–806.
9. Ivey D.G. and Northwood D.O. Z. Phys. Chem. N.F. 1986. Bd.147. S.191–209.
10. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.
12. Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. М.: Мир, 1977. 552 с.
13. Komazaki Y., Uchida M., Suda S., Suzuki A., Ono S. and Nishimura N. J. Less-Common Metals. 1983, V.89. No.1. P.269–274.
14. Висволл Р. Хранение водорода в металлах. – В кн.: Водород в металлах. 2. Прикладные аспекты. /Под ред. Г.Алефельда и И.Фелькля. М.: Мир, 1981. С.241–289.
15. Kierstead H.A. J. Less-Common Metals. 1980. V.75. P.267–271.

Поступила в редакцию 25 февраля 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). M.V.Lototsky. A modification of the Lacher – Kierstead theory for simulation of PCT-diagrams of real "hydrogen – hydride-forming material" systems.

The correction to the Lacher – Kierstead theory, simulating equilibrium P-C-T relations in systems of hydrogen gas with hydride-forming metals, alloys and intermetallic compounds is proposed. The main point of the correction is a postulating of random nature of correlated values of entropy and enthalpy of hydride formation, due to fluctuations of element composition of a hydride-forming material. Thus the sorption isotherm is constructed as a convolution of Lacher sorption equation in coordinates "logarithm of pressure (argument) – filling fraction (function)" on the density of the normally distributed argument. The obtained model adequately enough describes the experimental data on equilibria of different hydride-forming materials with hydrogen gas, taking into account such features of real "pressure – composition" isotherms, as smooth transfer between two-phase ($\alpha+\beta$) plateau pressure region and α - and β - solid solution regions. The effect of plateau slope in two-phase region (including its temperature dependence) is also taken into account by the model.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 543+389

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И "ИОДНАЯ ЕДИНИЦА"

© 2000 А.А.Бугаевский, А.Б.Бланк*, М.С.Кравченко**

Обсуждены возможности реализации в современных условиях идеи Н.П.Комаря о системе химических мер, основанной на уникальных свойствах иода. Предложено считать чистый I_2 эталонным веществом для передачи в практику аналитической химии единицы количества вещества, отвечающей ее нынешнему определению. Рассмотрены вопросы передачи размера моля в практику различных методов анализа, а также в практику анализа различных объектов. Обсуждено использование системы химических мер для оптимизации набора аналитических методов и приборов, построения оптимальной системы стандартных образцов состава, контроля качества измерений в аналитической химии.

Н.П.Комарь называл химической метрологией учение о метрологически обоснованном измерении состава исследуемых объектов [1, 2]. Он считал одной из ее важнейших задач создание системы передачи основной единицы количества вещества, моля, от первичного эталона в практику различных методов анализа. Однако на протяжении прошедших 20 лет эта интересная идея осталась нереализованной. Наметим возможности ее реализации в современной аналитической химии.

В последние годы жизни Н.П.Комарь с сотрудниками и учениками выполнил ряд исследований по разработке и внедрению "иодной единицы" молярных масс, которую он считал основой превращения рецептурной аналитической химии в химическую метрологию [2 - 7]. История шкал молярных масс началась с "химической шкалы", в которой молярная масса атома элемента О принята равной (точно) 16 г/моль. Это был удачный выбор: кислород образует химические соединения со всеми химическими элементами (кроме легких элементов О-й группы), позволяя по данным химического анализа продуктов установить молярные массы остальных атомов. В природном кислороде преобладает изотоп ^{16}O , и молярные массы атомов многих элементов близки к целым числам. Правда, вводя кислородную единицу, о существовании изотопов еще не догадывались. Открыв их, поняли, что единица "химической шкалы" не точна, так как связана со средним изотопным составом природного кислорода. Поэтому выбрали новую единицу "физической шкалы", с молярной массой атома изотопа ^{16}O , равной (точно) 16 г/моль. На следующем этапе ввели "углеродную" единицу, в которой молярную массу атома изотопа ^{12}C приравняли (точно) 12 г/моль. Эта система удовлетворила как физиков (С образует много соединений, удобных для исследования масс-спектров), так и химиков (в ней молярные массы атомов ближе к "химической", чем к "физической шкале", и большинство справочных данных не нужно пересчитывать). Финал этой истории вписался в соглашение о международной системе единиц СИ (System International, SI), в которую было введено количество вещества как физическая величина (до этого применяли нестрогий термин "число молей"). Ее единицу, моль, объявили основной и определили как "количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде-12 массой 0,012 кг" [8]. В отличие от метра, килограмма, секунды, ампера, кельвина и канделы, седьмая основная единица не имеет ни эталона (прототипа), ни эталонной установки для воспроизведения, хранения и передачи размера в практику. Неверны мнения, что "моль — расчетная единица, и эталона для его воспроизведения не

* Институт монокристаллов НАН Украины

** Технический комитет ТК 82 Госстандарта Украины

требуется" [8], что "в эталоне моля нет необходимости", поскольку "если число структурных элементов, составляющих вещество, известно (?!), то деление его на число Авогадро дает количество вещества в молях" [9]. Ведь нет простых и точных методов измерения числа структурных элементов (атомов и молекул) даже для реальных газов, не говоря уже о веществе в конденсированном состоянии, а постоянную Авогадро саму находят экспериментально, в соответствии с определением единицы количества вещества.

Можно представить себе экзотический подход к химическому анализу, где воспроизведение и передача размера моля реализуется из экспериментальных данных о массах C и веществ, вступающих в химические реакции. Однако число бинарных соединений углерода с другими химическими элементами ограничено, а условия их получения и химических превращений часто экстремальны, поэтому нереально использовать в химических реакциях углерод-12 как рабочий эталон (прототип) моля. Трудно также накапливать значительные количества изотопа углерода — элемента, не являющегося мононуклидом. Н.П.Комарь предложил систему мер, основанную на уникальных свойствах такого элемента, как иод [2 - 4, 7]. Этот элемент практически мононуклид, следовательно, его молярная масса не зависит от предыстории веществ, в состав которых он входит (в отличие от полинуклидов — мышьяка, изотопный состав которых, а, значит, и средняя молярная масса атома при этом варьируют). Иод образует бинарные соединения постоянного состава с большим числом элементов, химические реакции I_2 и I^- с различными веществами протекают достаточно быстро в условиях, близких к нормальным. Наряду с относительно невысокой токсичностью и агрессивностью иода (в отличие от такого мононуклида, как фтор), это одна из причин широкого использования иода и его соединений в титриметрии. Иод доступен, а простое вещество I_2 легко очищается дистилляцией и надежно хранится без изменений в запаянных ампулах. Поэтому чистый I_2 удобен как образцовое вещество для передачи моля в практику анализа. Намечена иерархическая схема передачи размера этой единицы в титриметрию: от первичного эталона I_2 через растворы $Na_2S_2O_3$ и $AgNO_3$ к растворам HCl , $KMnO_4$, $CuSO_4$, $NaOH$ и комплексона(III) (Na_2H_2Y) [5, 6]. Намечена и схема передачи моля в гравиметрию (включая измерение молярных масс атомов различных элементов, связанных с молярной массой иода [4]). К сожалению, выполнение программы прекращено в конце 70-х годов, и ее идеи практически не реализованы. Осталась нерешенной (даже в принципиальном плане) передача образцового вещества в практику других методов анализа, а также связь подхода с существующими системами стандартных образцов состава веществ и материалов.

Одной из причин того, что эти работы не были продолжены, представляется неоправданная увязка передачи в практику аналитической химии размера единицы количества вещества с пересмотром шкалы молярных масс: в ее основу предлагалось положить новую, "иодную" единицу, где молярная масса атома иода была бы равна 127 г/моль. Новый (в который раз!) пересмотр шкалы был бы источником новой путаницы и ломки стереотипов; к тому же он обещал некоторое удобство лишь при решении задач химического анализа (и то еще не очевидно, для всех ли задач он был бы удобным и эффективным!). Перспективнее считать чистый I_2 эталонным веществом для передачи в практику аналитической химии (а, может быть, не только ее!) единицы количества вещества, отвечающей нынешнему определению. Чтобы внедрить такое вещество, необходимы методики очистки элементного иода, проверки его чистоты, включая определение примесей, отбора проб иода. Методы анализа чистого иода следует в конечном итоге аттестовать по иоду (характерный "порочный круг" для развития науки). Требуется точное (по-видимому, масс-спектрометрическое) сравнение молярной массы атома иода со стандартом — молярной массой атома ^{12}C .

Передача размера моля в практику различных методов анализа

а) Титриметрия

Проще всего применить элементный иод как эталонное вещество в титриметрии, включая ациди- и алкалометрию, аргентометрию и др. методы осаждения, оксидиметрию, комплексонометрию. Намеченную Н.П.Комарем схему передачи размера моля в титриметрию следует

продолжить, обеспечив метрологически обоснованную градуировку методов - как классических (иодометрия, цериметрия, перманганатометрия, хроматометрия, аргентометрия, меркуриметрия [10, 11]), так и перспективных, основанных на таких титрантах, как реактив Фишера [12], соли бария, свинца и висмута, маннит, тайрон, соединения марганца(III), молибдена(II), олова(II), аскорбиновая кислота и др. [13], а также методов неводного титрования [14]. Разумеется, система обеспечения единства измерений должна охватить варианты титриметрии с использованием различных способов индикации - как применения индикаторов, так и инструментальных методов.

По стандартным справочным данным о термодинамике и кинетике реакций, лежащих в основе различных титриметрических методов, и результатам специальных экспериментов можно предложить эталонные (наиболее точные) и стандартные (достаточно точные) методы титриметрических измерений и систему образцовых веществ (химических мер), охватывающих наиболее важные варианты титриметрии. Следует предложить и процедуру аттестации указанных образцовых веществ, которая обеспечит единство титриметрических измерений.

б) Элементный анализ органических веществ

Одна из задач количественного анализа - установить или подтвердить эмпирическую формулу вещества (прежде всего, органического). Чем меньше погрешность анализа, тем надежнее выводы. Традиционные методы включают определение массы воды, диоксида углерода и других продуктов полного окисления навески вещества, пересчет их в массу водорода, углерода и других элементов, а далее в соотношения количеств веществ атомов. Кислород обычно определяют по разности.

Перспективны методы, непосредственно связанные с иодом как эталонным веществом. Например, воду можно улавливать сухим метанолом и оттитровывать по Фишеру. Другой путь измерения количества анализируемого вещества в навеске - через определение характерных функциональных групп стандартизованными по иоду методами (например карбоксильной - через кислотно-основное титрование, карбонильной - через окислительно-восстановительное титрование и тому подобное).

в) Использование справочных данных о молярных свойствах веществ в "инструментальных" методах анализа

"Инструментальные методы" используют для определения большого числа компонентов, и практически невозможно обеспечить все лаборатории набором чистых веществ - образцов. В особенности это справедливо для типичных групп органических веществ (лекарственных препаратов, пестицидов, загрязнителей окружающей среды, биопрепаратов). В этих случаях полезно накапливать стандартные данные о градуировочных зависимостях "содержание определяемого компонента - аналитический сигнал". Использование компьютеров позволяет создавать базы данных по молярным и удельным свойствам веществ, с последующим автоматическим поиском необходимой информации. Примеры: спектры молярного поглощения вещества в данном растворителе; времена удерживания веществ на стандартных хроматографических колонках в стандартизованных условиях (вещество - носитель в подвижной фазе, температура, скорость потока), связь между количеством вещества компонента и площадью пика на данном типе детектора.

Чтобы накопить такие данные, необходимо:

- стандартизовать как отдельные узлы приборов, так и измерительные цепочки из этих узлов (отход от стандартов и пересмотр баз данных оправдан лишь при кардинальном улучшении характеристик большинства методик анализа).

- точно анализировать (измеряя количества вещества независимыми методами) вещества (или их растворы), используемые при построении градуировочных зависимостей.

В некоторых методах существенно влияние третьих компонентов на значение величины сигнала (например, тушение люминесценции в люминесцентном анализе). Хотя такое влияние учитывают градуировкой прибора по искусственным смесям, имитирующим исследуемые объекты, или методом добавок, невозможность практического осуществления такой операции

для тысяч возможных компонентов привлекает особое внимание к методам типа "внутреннего стандарта". Необходимы базы данных, теоретические и полуэмпирические зависимости для автоматического расчета результатов анализа, выбор номенклатуры "внутренних стандартов", их выпуск и снабжение ими потребителей.

г) Атомная и рентгеновская спектроскопия (методы анализа твердых образцов)

Как и в большинстве инструментальных элементных методов анализа, единство измерений здесь обеспечивается надежной аттестацией стандартных (градуировочных) образцов, используемых для установления градуировочных зависимостей "содержание определяемого элемента — аналитический сигнал". Обычно образцы для определения примесей — это "чистая основа", в которую тем или иным способом добавляют известные количества определяемых элементов (чаще всего — в растворах их соединений). Систематическая погрешность аттестации градуировочных образцов зависит не только от способа передачи размера моля к растворам определяемых элементов, но и от правильности учета начального содержания элементов в изначально "чистой" основе (при определении элементов основы последний источник систематических погрешностей отсутствует). Дополнительные источники систематических погрешностей обусловлены различиями элементного состава, морфологии, фазового состава и других физико-химических характеристик анализируемых и градуировочных образцов; наложением аналитических линий определяемого и сопутствующих элементов, в особенности элементов основы; неоднозначностью измерения разностного сигнала (сигнала за вычетом фона). Неоднородность образцов существенно увеличивает погрешность определения как элементов основы, так и примесных. Следует рассмотреть взаимосвязь этих частных погрешностей и погрешностей аттестации градуировочных образцов; вклад каждой из частных погрешностей в общие погрешности; сравнить уровень погрешностей градуировки по стандартным образцам, аттестованным традиционным "круговым анализом", и новой системой химических мер.

д) Атомная и рентгеновская спектроскопия, вольтамперометрия (методы анализа растворов)

Следует учесть следующие отличия от методов анализа твердых образцов.

- 1) Практически исключаются частные погрешности из-за различий физико-химических характеристик анализируемых и градуировочных образцов, а также неоднородности последних.
- 2) Можно использовать не только метод градуировочных зависимостей, но и метод добавок (вводить известные количества определяемого элемента в растворы исследуемого вещества).

В последнем случае исключаются погрешности из-за различий анализируемых и градуировочных образцов (кроме их примесного состава), однако возникает частная погрешность из-за нелинейности градуировки (способ добавок обычно исходит из предположения о линейности графика).

Обеспечение единства измерений химического состава различных объектов

а) Металлы и сплавы. Минеральное сырье

Измерения многоэлементного состава указанных материалов в настоящее время градуируют по большому числу стандартных образцов, аттестуемых на уровне международных организаций, государств, отраслей или отдельных предприятий. Такой подход нередко приводит к конфликтам между поставщиками и потребителями продукции, трудно разрешимым обычными юридическими процедурами. Для их разрешения нужна увязка аттестуемых характеристик стандартных образцов материалов с системой химических мер. Следует уделить внимание оценке погрешностей анализа сплавов и минерального сырья, обусловленных варьированием изотопного состава элементов в их составе в зависимости от предыстории образцов. Особенности измерения содержаний примесных компонентов чистых металлов обсудим в следующем разделе.

б) Чистые вещества

В чистых веществах традиционными методами аналитической химии определяют содержания элементов основы (контролируя стехиометрический состав), легирующих добавок, микропримесей, а также примесных фаз (вещественный анализ). Передача размера моля в практику определения основных компонентов и (в меньшей степени) легирующих добавок существенно повысит достоверность анализов. Иначе обстоит дело с контролем примесей в чистых веществах. Наиболее существенные систематические и случайные погрешности обусловлены неконтролируемыми флуктуациями фона (а не абсолютным его значением, как нередко считают), матричными эффектами; загрязнением проб и потерями определяемых компонентов, различиями в поведении образцов при операциях анализа из-за различий физического состояния определяемых примесей в анализируемых и градуировочных образцах. Попытки создания стандартных образцов чистых веществ не обеспечили единства измерений примесей [15, 16], поскольку трудно обеспечить идентичность физико-химических свойств анализируемого и стандартного образцов, формы вхождения примеси в матрицу, однородность стандартного образца и неизменяемость его состава во времени. Система химических мер не устранил указанных проблем, однако исключит грубые систематические погрешности, обусловленные неправильной аттестацией градуировочных образцов. Обнаружить систематические погрешности, обусловленные другими причинами, можно общепринятыми приемами (сравнением результатов анализа данным и образцовым методами, независимыми лабораториями, методами добавок и варьирования навесок). Матричные эффекты можно выявлять независимыми методами, предварительно разрушая или отделяя матрицу.

в) Объекты окружающей среды

Метрологический аспект аналитического контроля содержаний токсичных, физиологически активных и редких компонентов в объектах природной среды по существу такой же, как при контроле примесного состава чистых веществ. Чтобы обеспечить достоверность информации о составе и свойствах выбросов и сбросов в объекты окружающей среды, нужен системный подход, включающий выбор параметров контроля, методов и методик измерения, обоснование норм погрешностей, способов их установления и оценки их соответствия нормам. Возможен оперативный контроль качества измерений без использования стандартных образцов состава, в основу которого можно положить соединения элементов, аттестованные образцовыми и рабочими мерами и непосредственно связанные с эталоном моля. Реализация программы исследований и учет международного опыта позволят сократить число стандартных методик и повысить достоверность результатов анализа.

*Методы и средства измерения**а) Использование системы химических мер для оптимизации набора методов и приборов, применяемых в практике химического анализа*

Для нашего времени характерны избыточность методов и приборов, предлагаемых для анализа различных объектов, и их стихийный отбор для практического применения. Введение системы мер позволит точнее оценить достоверность результатов анализа разными методами с разной аппаратурой. Оценки зависят и от возможностей передачи размера моля от эталона в практику соответствующего метода. Эти данные, наряду с экономическими характеристиками методов анализа, послужат основой оптимизации набора методов и приборов, используемых в химическом анализе.

б) Инвентаризация и переаттестация стандартных образцов состава веществ и материалов. Построение оптимальной системы стандартных образцов

Известно, что многочисленные стандартные образцы веществ и материалов не обеспечивают единства измерений состава указанных объектов. Однако было бы ошибкой отказаться от стандартных образцов веществ и материалов в большинстве инструментальных методов анализа (особенно многоэлементных). Целесообразно инвентаризовать основные типы стандартных образцов (прежде всего твердых), оставив ограниченное число тех, аттестуемые ха-

рактеристики которых системой образцовых и рабочих мер и образцовых методов измерения увязаны с первичным эталоном. На основе этих стандартных образцов можно аттестовать и другие. Во всех случаях следует оценить погрешности, обусловленные вариациями изотопного состава элементов, входящих в состав материалов. Придется оценить и экономические последствия переаттестации стандартных образцов.

в) Использование химических мер как фундамента системы контроля качества измерений химического состава

Новая система химических мер, по-видимому, существенно упростит систему контроля качества измерений химического состава и повысит ее информативность при использовании гравиметрии, титриметрии и инструментальных методов анализа растворов, в которых применяют варианты метода добавок. Целесообразно разработать принципы системы контроля, основанные на растворах соединений определяемых элементов, аттестованных по непосредственно связанным с эталоном моля образцовым и рабочим мерам.

Система контроля качества измерений химического состава для методов анализа, градуируемых по стандартным образцам, по-видимому, принципиально не будет отличаться от принятой в настоящее время. Но аттестованные характеристики стандартных образцов надежно увяжутся с системой мер, и обеспечиваемое единство измерений химического состава станет не условным (в пределах использования данного метода, данного набора стандартных образцов и тому подобное), а абсолютным.

Литература

1. Комарь Н.П. Заводская лаборатория. 1963. Т.29.9. С.1052-1057.
2. Комарь Н.П. Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол. 1975. Т.18. №3. С.343-355.
3. Комарь Н.П. Журн. аналит. химии. 1978. Т.33. №11. С.2277-2279.
4. Комарь Н.П. Доповіді АН УРСР. Хімія. 1978. №2. С.139-141.
5. Комарь Н.П., Козаченко О.Г. Журн. аналит. химии. 1978. Т.33. №10. С.2060-2062.
6. Комарь Н.П., Козаченко О.Г. Журн. аналит. химии. 1981. Т.36. №4. С.646-649.
7. Комарь Н.П., Вовк С.И., Васильева Т.В., Рубцов М.И. Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол. 1982. Т.25. №7. С.787-789.
8. Бурдун Г.Д. Справочник по Международной системе единиц. М.: Изд-во стандартов, 1970. С.77.
9. Шишкин И.Ф. Теоретическая метрология. М.: Изд-во стандартов, 1991. С.114.
10. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ. Т.2. М.: Госхимиздат, 1952. 444 с.
11. Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Т.3. М.: Госхимиздат, 1961. 840 с.
12. Mitchell J.M., Smith D.M. Aquametry. V.3. New York: J. Wiley, 1977.
13. Коренман И.М. Новые титриметрические методы. М.: Химия, 1983.
14. Титриметрические методы анализа неводных растворов. /Под общ. ред. В.Д.Безуглого. М.: Химия. 1986. 384 с.
15. Gupta P.K., Kam C., Ganlu S., Agraval A.K., Pamchandran R., Sarkar A.K., Lal K. Fresenius' J. Analyt. Chem. 1993. V.345. No.2-4. P.278.
16. Девярых Г.Г., Бурмистрова Т.А., Ковалев И.Д., Потапов А.М., Ковалевский С.В., Любимов В.Н., Шелпакова И.Р. Высокочистые вещества. 1994. №6. С.146.

Поступила в редакцию 15 марта 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. No. 477. Chemical Series. Issue 5(28). A.A.Bugayevski, A.B.Blank, M.S.Kravchenko. "Iodine unit" in the unification of measurements of chemical composition.

N.P.Komar's idea about a system of chemical measures based on unique properties of iodine is discussed from the angle of possibilities to realize it under modern conditions. Pure I₂ is suggested as a standard substance to be used for introducing the unit of substance quantity (in its present-day definition) into the

practice of analytical chemistry. Problems of the practical representation of the mole size are considered for various analytical methods as well as for various objects. The use of suggested system of chemical measures for optimizing sets of analytical methods and devices, for developing an optimum system of reference samples of composition, and for measurement quality control in analytical chemistry is discussed.

УДК [534.34: 546.224 + 543.23]: 547.26

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИТ-ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЯХ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2000 Н.Л.Егорова*, А.Б.Бланк*, И.В.Пуляева*

Изучено влияние концентрации метанола, этанола, пропанола, пропанола-2, ацетона и ДМФА на скорость восстановления железо-фенантролинового комплекса. Найдено, что скорость реакции значительно выше в 35%-ном пропаноле-2, 40%-ном этаноле, 50%-ном метаноле по сравнению с водной средой. Разработаны методики определения сульфит-ионов в сульфатах натрия и калия, серной кислоте и сточных водах. Предел обнаружения SO_3^{2-} в дождевой и очищенной сточной воде 0.5 мкг/мл, для серной кислоты и ее солей достигается предел обнаружения 10^{-4} мас. %.

Определению малых количеств сульфит-ионов посвящено сравнительно небольшое число работ. Такие содержания необходимо определять в дождевой воде при выпадении кислотных дождей, в очищенных сточных водах некоторых производств, высокочистых химических реагентах – серной кислоте и ее солях.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния неограниченно смешивающихся с водой органических растворителей на скорость восстановления комплекса $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ сульфит-ионами. Ранее [1] мы исследовали эту реакцию в водной среде с целью определения сульфит-ионов в некоторых неорганических солях.

Экспериментальная часть

В работе использовали перекристаллизованный 1,10-фенантролин фирмы «Chemapol», из которого готовили 0.5%-ный водный раствор (для изучения влияния добавок органических растворителей) и 1%-ный раствор в этаноле (для проведения исследований в 40%-ном этаноле). Органические растворители предварительно очищали по известным методикам [2]. Нитрат железа с концентрацией 1.8×10^{-3} моль/л готовили из карбонильного железа растворением в разбавленной азотной кислоте; его концентрацию устанавливали комплексометрически [3]. Ацетатный буферный раствор с pH 4.4 – 4.8 готовили смешиванием необходимых количеств растворов уксусной кислоты (0.2 моль/л) и ацетата натрия (0.2 моль/л). Раствор, содержащий 1000 мкг/мл сульфит-ионов, готовили растворением сульфита натрия в бидистиллированной воде; точную концентрацию устанавливали иодометрически [4]. Растворы, содержащие 100, 10 и 1 мкг/мл сульфит-ионов, готовили последовательным разбавлением исходного раствора. При приготовлении всех растворов использовали свежеперегнанную бидистиллированную воду. Серную кислоту нейтрализовывали насыщенным водным раствором аммиака.

Скорость реакции характеризовали тангенсом угла наклона прямолинейного участка зависимости «светопоглощение – время» и рассчитывали по методу тангенсов [5]. Светопоглощение измеряли против воздуха на спектрофотометре СФ-46 с термостатированной кюветной камерой при длине волны 500 нм через каждые 15 секунд в течение 2-х минут после смешивания исходных растворов в сосуде-смесителе с тремя отростками [6]. Сосуды-смесители заполняли следующим образом: в первый отросток вводили 1 мл буферного раствора и 1 мл раствора железа (III); во второй – 0.5 мл раствора о-фенантролина и необходимое количество органического растворителя; в третий – раствор сульфита натрия. Суммарный объем смеси доводили бидистиллированной водой до 10 мл. Растворы перед смешиванием выдерживали в термостате U-10 с регулировкой температуры в пределах $\pm 0.1^\circ\text{C}$ в течение 20 минут. Результаты оценки скорости реакции обрабатывали статистически с доверительной вероятностью 0.95 [7].

Результаты и их обсуждение

Влияние органических растворителей – метанола, этанола, пропанола, пропанола-2, ацетона и диметилформамида (ДМФА) – на скорость реакции изучали в присутствии 50 мкг сульфит-иона в выбранных ранее [1] оптимальных условиях проведения реакции: pH 4.4 – 4.6, концентрации Fe (III) – 1.8×10^{-3} моль/л, о-фенантролина – 5×10^{-3} моль/л. Зависимости светопоглощения от времени в присутствии и отсутствии сульфит-ионов для воды и 40%-ного этанола представлены на рис.1. Можно видеть, что введение этанола практически не влияет на светопоглощение холостого раствора, но существенно увеличивает скорость восстановления комплекса в присутствии сульфит-ионов.

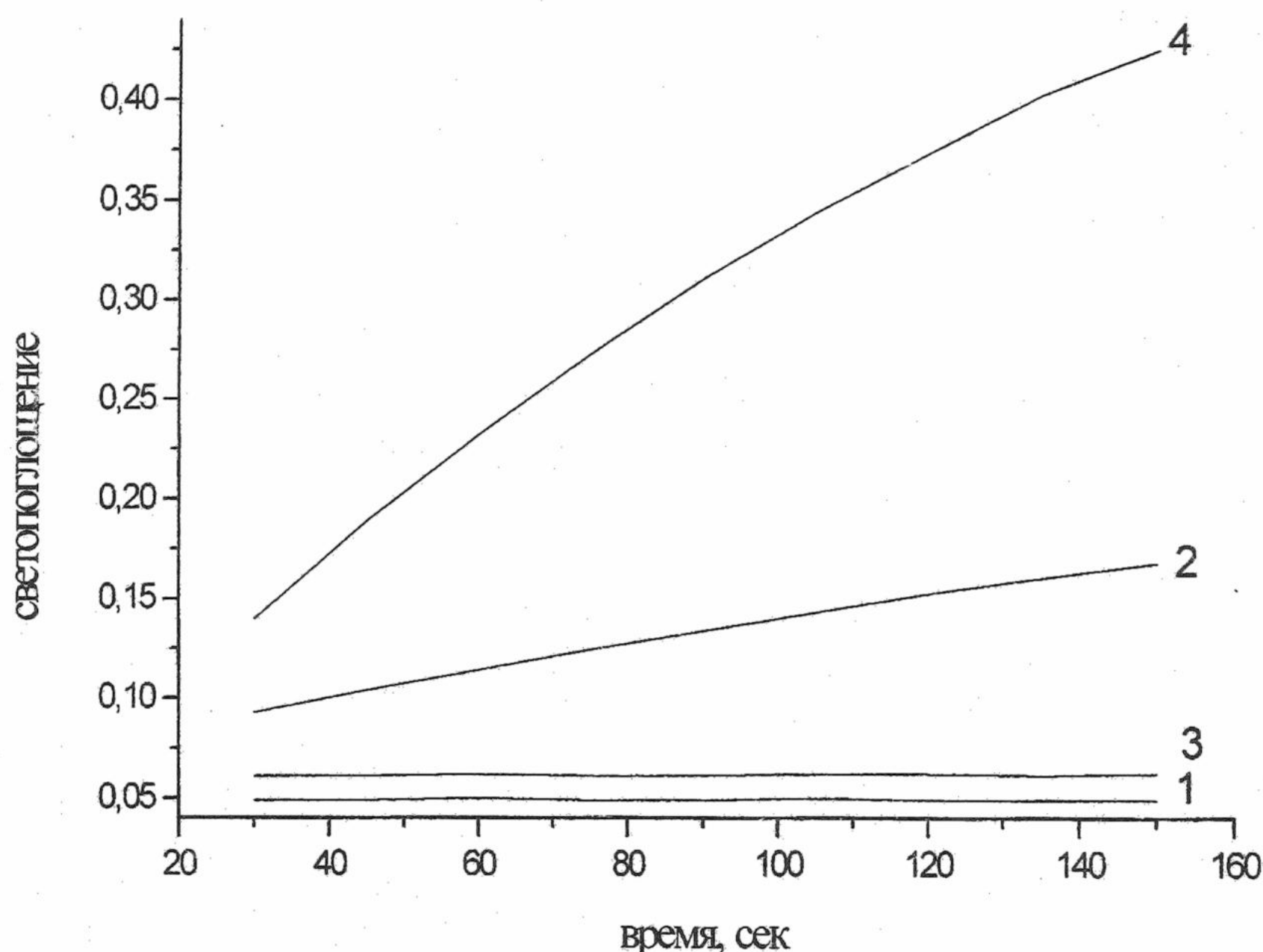
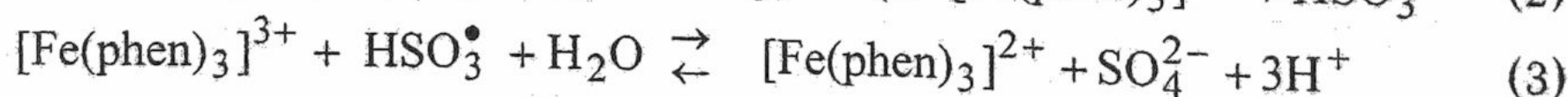
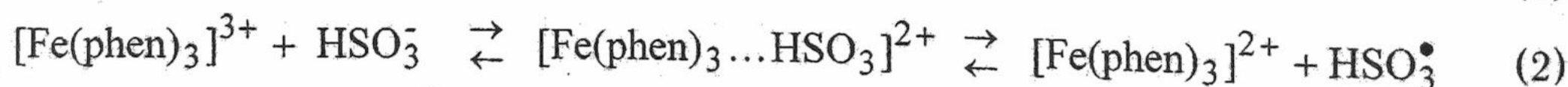
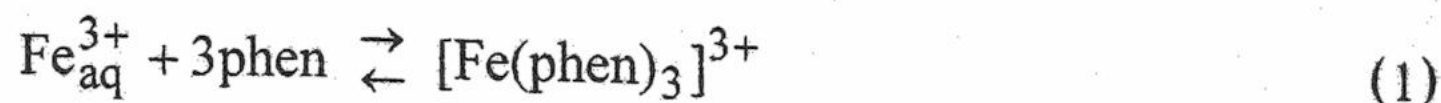


Рис.1. Зависимость светопоглощения от времени.

pH=4.56; 1.8×10^{-4} M Fe²⁺; 5×10^{-4} M phen; 50 мкг SO₃²⁻;
 1: Fe²⁺ – phen; 2: Fe²⁺ – phen – SO₃²⁻; (водная среда); 3: Fe²⁺ – phen;
 4: Fe²⁺ – phen – SO₃²⁻, (в 40 об.% этаноле).

Зависимости скорости реакции от содержания органического растворителя имеют вид кривых с максимумом (рис.2). Наибольшее влияние на скорость реакции оказывают 40%-ный этанол и 35%-ный пропанол-2; ДМФА, метанол и пропанол влияют на реакцию намного слабее; в присутствии ацетона восстановления не происходит вообще.

Анализ литературных данных [8,9] позволяет предположить, что восстановление [Fe(phen)₃]³⁺ происходит по следующей схеме:



Образующийся на первой ступени комплекс [Fe(phen)₃]³⁺ взаимодействует с HSO₃⁻ с образованием интермедиата [Fe(phen)₃...HSO₃]²⁺, в котором осуществляется перенос электрона от серы (IV) к железу (III). При этом образуется радикальная частица HSO₃[•],

взаимодействующая в основном с $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$. Основным продуктом окислительно-восстановительной реакции между серой (IV) и железом (III) в условиях избытка железа (III) является SO_4^{2-} [8].

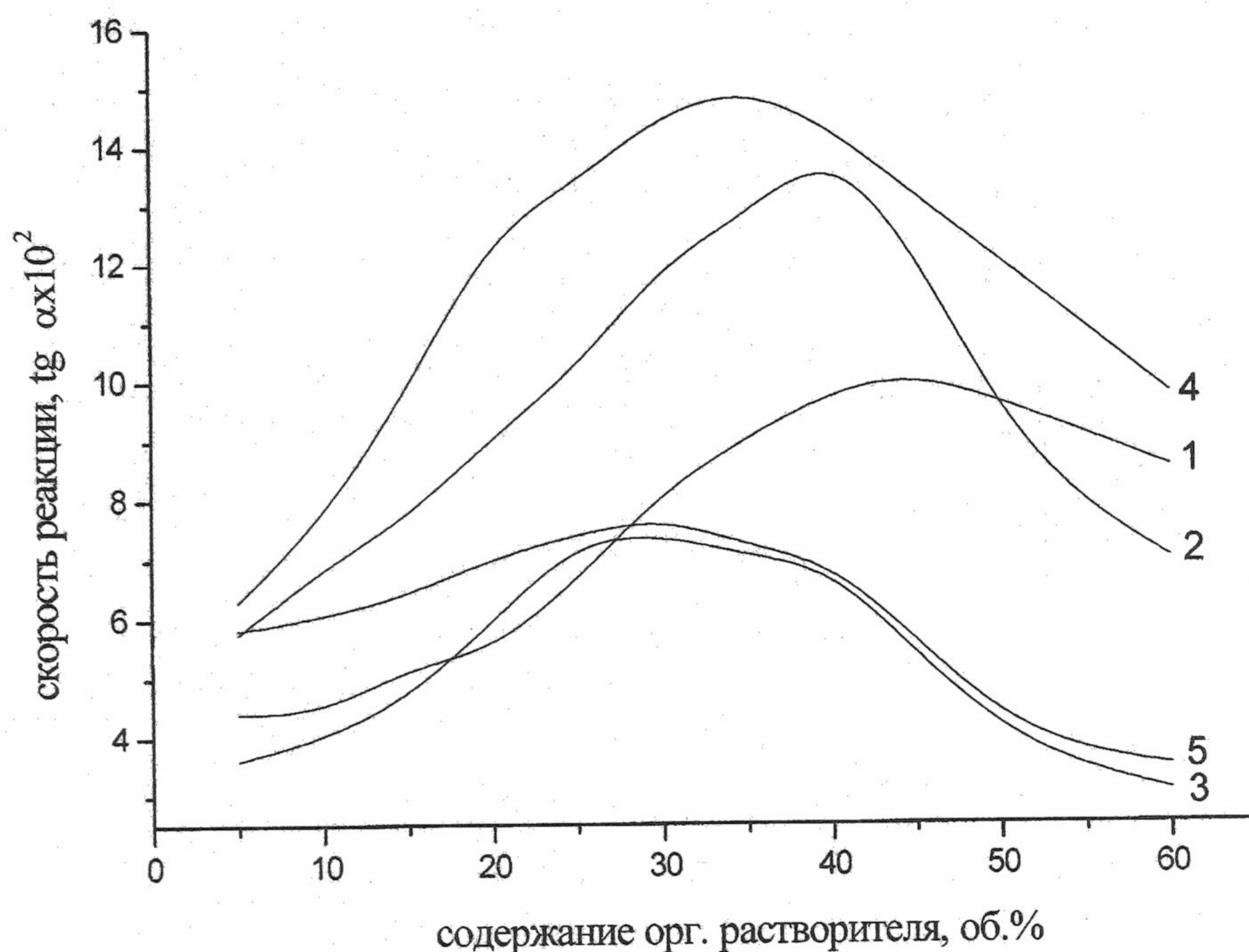


Рис.2. Влияние содержания растворителей на скорость реакции. Условия как в рис.1, кривая 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – пропанол, 4 – пропанол-2, 5 – ДМФА.

Введение органического растворителя в реакционную среду влияет на термодинамические параметры химических равновесий (растворимость продуктов и исходных веществ, устойчивость комплексов) и на кинетику процесса из-за изменения структуры среды, вязкости, диэлектрической проницаемости и т.д.

Изменение рН среды при добавлении органического растворителя (ΔpH) не может существенно влиять на скорость процесса, так как диапазон оптимальных значений рН для исследуемой реакции значительно шире этого изменения (ΔpH составляет 0.21 и 0.25 ед. рН для 50%-ного этанола и ДМФА, соответственно; для других изучаемых растворителей ΔpH еще меньше [10]).

Для водно-спиртовых смесей наибольшее влияние на скорость реакции восстановления $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ сульфит-ионами наблюдается при концентрациях спирта, обеспечивающих максимальную вязкость смеси. По литературным данным [11], при максимальной вязкости в смесях «спирт – вода» преобладают ассоциаты, состоящие из восьми молекул воды с двумя молекулами спирта на концах. Связывание воды в таких цепочках способствует снижению устойчивости аквакомплексов железа (III), ускоряет процесс замещения молекул воды на молекулы о-фенантролина в реакции (1) и облегчает присоединение HSO_3^- к комплексу по реакции (2). Увеличение концентрации спирта в смеси приводит к некоторому уменьшению диэлектрической проницаемости среды, что в свою очередь способствует усилению взаимодействия заряженных частиц и снижает энергию перехода электрона от HSO_3^- к $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ по реакциям (2) и (3). В случае метанола, этанола и пропано-

ла-2 влияние на скорость кинетической реакции хорошо согласуется с изменением диэлектрической проницаемости, обусловленной добавками этих спиртов.

В водно-органических смесях (40% этанола и 35% пропанола-2) зависимости скорости реакции от концентрации сульфит-ионов прямолинейны в интервале содержаний сульфит-ионов 0.5 – 50 мкг (табл.1). Дальнейшие исследования проводились в 40%-ном этаноле. Растворимость о-фенантролина в смешанном растворителе выше, чем в воде. Это позволило использовать более концентрированный раствор о-фенантролина – 1%-ный раствор в этаноле.

Было изучено влияние различных ионов на определение 10 мкг сульфит-ионов (табл.2). Сильнее всего мешают определению сульфид- и тиосульфат-ионы. Их влияние устраняют введением ионов Pb^{2+} . Влияние металло-ионов удается устранить маскирующей смесью, содержащей ЭДТА и цитрат натрия.

Таблица 1. Метрологические характеристики определения SO_3^{2-} (число опытов $n=5$, доверительная вероятность $P=0.95$)

Среда или объект анализа	Интервал определяемых содержаний	Предел обнаружения	S_r а)	Уравнение градуировочного графика	r^d
40 об. % этанол	0.5-100 мкг/мл	0.2 мкг/мл	0.03	b) $tg\alpha=3.95 \times 10^{-3}c$	0.999
35 об. % пропанол-2	0.5-50 мкг/мл	0.3 мкг/мл	0.03	b) $tg\alpha=3.06 \times 10^{-3}c$	0.996
Дождевые или сточные воды	0.8–100 мкг/мл	0.4 мкг/мл	0.04	b) $tg\alpha=4.42 \times 10^{-3}c$	0.997
Na_2SO_4	0.005 – 0.1 мас. %	0.0001 мас. %	0.05	c) $tg\alpha=2.99 \times 10^{-3}c$	0.998
K_2SO_4	0.005 – 0.1 мас. %	0.0001 мас. %	0.05	c) $tg\alpha=3.62 \times 10^{-3}c$	0.994
H_2SO_4	0.0055 – 0.11 мас. %	0.0001 мас. %	0.05	c) $tg\alpha=2.90 \times 10^{-3}c$	0.995

а) – относительное стандартное отклонение единичного результата (при определении 10 мкг SO_3^{2-});

б) – концентрация SO_3^{2-} выражена в мкг;

в) – концентрация SO_3^{2-} выражена в мас. %.

д) – коэффициент линейной корреляции для градуировочной зависимости скорости реакции ($tg\alpha$) от концентрации (с).

Полученные данные использованы для разработки методик определения сульфит-ионов в сульфатах натрия и калия, серной кислоте, дождевой воде и очищенных сточных водах. Метрологические характеристики этих методик приведены в табл. 1, проверка правильности определения представлена в табл. 3. Значимые различия между параметрами градуировочных графиков подтверждают известный из литературы факт существенного влияния среды на скорость кинетических реакций [5, 6].

Для определения сульфит-ионов в Na_2SO_4 и K_2SO_4 реактивной квалификации 1 г соли растворяют в 10 мл бидистиллированной воды. В один отросток сосуда-смесителя вводят 1 мл ацетатного буферного раствора с pH 4.4 – 4.8 и 1 мл 1.8×10^{-3} моль/л раствора нитрата железа (III), во второй – 0.5 мл 1%-ого раствора о-фенантролина в этаноле и 3.5 мл этанола, в третий – 1 мл исследуемой пробы, добавляют бидистиллированную воду до суммарного объема смеси, равного 10 мл. Измерения проводят после термостатирования, как описано в экспериментальной части.

Для определения сульфит-ионов в воде в 10 мл пробы добавляют 1 мл раствора Pb^{2+} с концентрацией 100 мкг/мл, затем 1 мл раствора ЭДТА (0.004 моль/л) и 0.5 мл раствора цитрата натрия (0.0005 моль/л), 3 мл приготовленной пробы вводят в один из отростков. В другие два отростка сосуда-смесителя вводят те же реагенты, которые используют для анализа солей. Общий объем смеси доводят бидистиллированной водой до 10 мл.

Таблица 2. Влияние сопутствующих ионов на определение 10 мкг SO_3^{2-} ($P=0.95$, $n=6$)

Сопутствующий ион	Введено сопутствующего иона, мкг	Найдено SO_3^{2-} , мкг	Сопутствующий ион	Введено сопутствующего иона, мкг	Найдено SO_3^{2-} , мкг
Cl^-	2000	10.0 ± 0.2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2	10.7 ± 0.7
SO_4^{2-}	1300	9.7 ± 0.3	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (a)	20	10.2 ± 0.4
NO_3^-	700	9.9 ± 0.2	S^{2-}	0.5	10.7 ± 0.7
Br^-	540	9.8 ± 0.3	S^{2-} (a)	20	10.3 ± 0.4
PO_4^{2-}	150	10.0 ± 0.2	NH_4^+	100	9.7 ± 0.3
CO_3^{2-}	150	10.3 ± 0.3	Mn^{2+} (b)	100	10.1 ± 0.3
IO_3^-	75	9.7 ± 0.3	Cd^{2+} (b)	100	9.9 ± 0.2
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	50	9.7 ± 0.3	Co^{2+} (b)	100	10.2 ± 0.2
I^-	50	9.7 ± 0.3	Ni^{2+} (b)	100	10.0 ± 0.4
NO_2^-	50	9.9 ± 0.3	Cu^{2+} (b)	80	10.2 ± 0.3
SCN^-	20	10.1 ± 0.3	Pb^{2+} (b)	50	9.7 ± 0.5
F^-	10	9.8 ± 0.3	Hg^{2+} (b)	10	9.7 ± 0.4

a) – в присутствии 25 мкг Pb^{2+} ;

b) – в присутствии маскирующей смеси

Таблица 3. Проверка правильности определения SO_3^{2-} в дождевой воде и солях ($P=0.95$, $n=6$)

Объект анализа	Введено SO_3^{2-} , мкг	Найдено SO_3^{2-} , мкг		s_r (для предлагаемого метода)
		Предлагаемый метод	Спектрофотометр. метод [12]	
Дождевая вода	2	2.0 ± 0.4	2.1 ± 0.2	0.010
	5	5.1 ± 0.7	4.9 ± 0.3	0.01
	10	9.9 ± 0.5	10.1 ± 0.5	0.08
	20	20.6 ± 0.7	21.0 ± 0.4	0.06
K_2SO_4	5	4.9 ± 0.3	4.8 ± 0.7	0.04
	10	9.9 ± 0.2	10.1 ± 0.7	0.05
	30	30.1 ± 0.3	30.1 ± 0.6	0.08
	50	50.2 ± 0.5	49.5 ± 0.5	0.07
H_2SO_4	10	10.1 ± 0.2	10.1 ± 0.4	0.05
	20	20.3 ± 0.4	20.5 ± 0.4	0.06
	40	40.3 ± 0.4	40.5 ± 0.4	0.09
	50	50.1 ± 0.2	50.3 ± 0.3	0.07
Na_2SO_4	5	5.0 ± 0.2	4.8 ± 0.7	0.010
	20	20.1 ± 0.2	19.8 ± 0.3	0.008
	40	4.00 ± 0.3	4.05 ± 0.7	0.007

Для анализа серной кислоты 1 мл пробы растворяют в 10 мл бидистиллированной воды, нейтрализуют раствором аммиака до pH 7...8 (контроль pH с помощью pH-метра), объем доводят бидистиллированной водой до 20 мл, отбирают 1 мл и далее проводят определение сульфит-ионов, как при анализе солей.

Литература

1. Пуляева И.В., Егорова Н.Л., Экспериандова Л.П. Журн. аналит. химии. 1997. Т.52. №6. С.662-665.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Е., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М: Химия, 1958. 518 с.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М: Химия, 1970. С.251.
4. Кольтгоф И., Стенгер В.А. Объемный анализ. Т.3. М: Химия, 1961. С.347.
5. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. М: Мир, 1983. С. 38.
6. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М: Мир, 1967.-С.46.
7. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М: Мир, 1994. 264 с.
8. Attari A. Anal.Chem. 1970. V.42. №11. P.1282-1287.
9. Karraier E. J. Phys. Chem. 1967. V.67. P.871-879.
10. Александров А.А. Кислотность неводных растворов. Харьков: Из-во ХГУ, 1981. 151 с.
11. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М: Мир, 1984. 256 с.
12. Hinze W.Z., Elliott Y., Humphrey R.E. Anal.Chem. 1972. V.44. №8. P.1511-1515.

Поступила в редакцию 2 марта 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical series. Issue 5(28). N.L.Yegorova, A.B.Blank, I.V.Pulyayeva. The influence of organic solvents on the sulfite determination in natural waters, wastewaters and inorganic salts by a kinetic method.

The influence of methanol, ethanol, propanol, isopropanol, acetone and dimethylformamide on the rate of redox reaction between Fe-o-phenantroline complex and sulfite ions has been investigated. Optimum reaction conditions have been determined. It is shown that in the presence of methanol, ethanol and i-propanol the rate of reaction increases significantly. The procedures for SO_3^{2-} determination in sulfuric acid, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , natural waters and purified wastewaters with detection limits 10 ppm (for salts and sulfuric acid) and 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (for waters) are proposed. The random error values are within limits allowable at the determination of microconcentrations. Metrological characteristics of the developed technique have been presented.

УДК 543.422.5

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЛГОРИТМ ВЫБОРА АНАЛИТИЧЕСКИХ ДЛИН ВОЛН
ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2000 И.М.Баскир, А.В.Дрозд

Предлагаются усовершенствования к описанному авторами ранее алгоритму выбора длин волн. В предлагаемом варианте оптимальные разбиения спектра на "окна" конечной ширины автоматически выбираются на каждом шаге алгоритма. Неоднородность набора значений критерия оптимальности устанавливается с использованием предлагаемой модификации статистики Кохрана. Уделяется внимание обеспечению применимости подхода к минимизации различных критериев.

В методологии многокомпонентных многоволновых определений по спектрам различной природы в последнее время приобретают распространение подходы, в которых после получения спектров набора градуировочных образцов выполняется анализ этих данных с целью выявления неинформативных позиций в спектре, измерения в которых бесполезны, а часто и вредны для получения достоверных оценок содержания определяемых компонентов [1-5]. Так, в предыдущих работах [3-5] мы оптимизировали оценки дисперсии градуировки для целевого компонента. Был предложен [5] вариант алгоритма последовательного отсева (скорейшего спуска), применяемый не к дискретным позициям (длинам волн (ДВ)), а к интервалам ДВ, или "окнам". Ширина последних (число штук ДВ, n_w), одинаковая для всех "окон", должна обеспечивать статистически значимую неоднородность значений критерия оптимальности (оценки дисперсии) для сопоставляемых планов. Как отмечалось, такой подход позволяет избежать "избыточного описания" данных; он аналогичен общепринятым вариантам статистической обработки сгруппированных данных; возможно его применение к оптимизации различных критериев.

В настоящей работе мы развиваем свой подход так, чтобы обеспечить применимость к оптимизации различных критериев оптимальности; исключить неоднозначный выбор тех или иных необходимых параметров (выбор ширины "окна" [5] не был автоматизирован, статистические гипотезы проверялись лишь после произвольного назначения n_w); добиться как можно большей статистической обоснованности алгоритма.

Статистический тест

Особенности примененного ранее [5] статистического теста.

1. H_1 : Гипотеза об однородности оценок дисперсии ($S_1^2 = S_2^2 = \dots = S_{n'}^2$, где n' – число "окон" и, следовательно, сопоставляемых планов, полученных исключением одного "окна" из полного спектра на данном шаге алгоритма), проверяется для заданного уровня значимости против

H_0 : гипотезы о неоднородности оценок ($S_1^2 = S_2^2 = \dots = S_{i-1}^2 \neq S_i^2 \neq S_{i+1}^2 = \dots = S_{n'}^2$).

2. Вероятность P , с которой отвергается H_1 против H_0 , должна превышать заданную доверительную вероятность P_{conf} (например, 0.95), иначе оптимизация останавливается.

3. Тест основан на статистике Бартлетта, M . H_1 отвергается и, следовательно, данный шаг алгоритма проходят, если $M \geq \chi_{1-P_{\text{conf}}}^2$, где $\chi_{1-P_{\text{conf}}}^2$ обозначает $(1-P_{\text{conf}}) \times 100\%$ квантиль χ^2 -распределения.

Необходимо отметить, что если в качестве нуль-гипотезы выбирается H_1 , а не H_0 , то условие прохождения шага алгоритма (исключение "окна") – это принятие H_0 с вероятностью P_{conf} , т.е., $M \geq \chi_{1-P_{\text{conf}}}^2$. Мы приняли [5] в качестве нуль-гипотезы H_0 , поскольку

ранее [3, 4] непосредственная и неограниченная минимизация дисперсии градуировки оказывалась вполне эффективной для выбора аналитических ДВ. Использование как нуль-гипотезы H_1 не основано на априорных предположениях о свойствах критерия оптималь-

ности, и именно ее, по-видимому, следует рекомендовать для оптимизации критериев, отличных от S^2 .

В любом случае, проверка гипотезы о неоднородности дисперсий (по статистике Бартлетта) не тождественна проверке $H1$ и $H0$. Например, в ситуации, когда исключение одного «окна» приводит к значительному возрастанию S^2 , а остальные окна не оказывают существенного влияния на значение критерия, может оказаться, что тест Бартлетта покажет значимую неоднородность, в то время как исключение каких-либо «окон» нежелательно. Для проверки гипотезы о том, что одна из дисперсий значимо меньше остальных (именно этот план будет выбран, и оптимизация пойдет в этом направлении), мы предлагаем использовать статистику

$$g^* = \min(S^2) / \sum(S_i^2). \quad (1)$$

Как видно, это модификация известной статистики Кохрана [6], то есть, $g = \max(S^2) / \sum(S_i^2)$. Вероятность принятия гипотезы о неоднородности (интеграл вероятности статистики g^*) составит:

$$P(g^*) = 1 - n' + n' \Psi \left[\frac{1}{(g^* - 1)(n' - 1)}, (n' - 1) \cdot f, f \right], \quad (2)$$

где f — число степеней свободы каждой дисперсии, $\Psi(x, f_1, f_2)$ — значение интеграла вероятности F-распределения для степеней свободы f_1, f_2 в точке x . (На наш взгляд, в алгоритмах оптимизации интегралы вероятности статистик g^* (или χ^2 при использовании теста Бартлетта) более удобны, чем квантили соответствующих распределений, т.к. дают возможность не только проверять гипотезы, но и при необходимости непосредственно максимизировать вероятность их принятия).

Изменения в алгоритме последовательного отсева

Блок-схема использованного в настоящей работе варианта алгоритма (реализован нами в пакете MATLAB 5.2) приведена на рис.1. Приведем некоторые пояснения.

1. Речь идет об общем случае оптимизации некоторого функционала, Φ , не обязательно дисперсии градуировки. Необходимо, однако, чтобы значения Φ могли сравниваться как χ^2 -распределенные величины с известным числом степеней свободы. Это, например, применимо к квадрату отношения шум/сигнал, в том числе, вычисленному с учетом подходов [2].

2. В алгоритме ширины «окон» перебираются автоматически (от больших к меньшим, до $n_w = 1$), без задания вручную каких-либо параметров, кроме P_{conf} . Если при уменьшении n_w вероятность P начинает уменьшаться, дальнейшее сопоставление n_w не выполняем, чтобы избежать слишком большого объема вычислений.

3. Условием прохождения I -го шага не может быть просто $\Phi = \min$ (обычный алгоритм скорейшего спуска, пусть и примененный к «окнам», ведет к «избыточному описанию»). Вместе с тем, нахождение такого n_w , что $P = \max$, тоже нецелесообразно (для критериев, учитывающих дисперсию измеряемого свойства, число степеней свободы может достигать сотен и тысяч, при этом $P \approx 1$, а максимальная P будет соответствовать $n_w = \max$ (то есть $j = 1$ в обозначениях нашей схемы), тогда алгоритм придет к некоторому локальному минимуму, далекому от глобального). Мы используем компромиссный вариант: выбираем разбиения, для которых $P \geq P_{\text{conf}}$, а из них — то, для которого $\min(\Phi_j)$ соответствует наименьшему значению для всех разбиений.

Пример оптимизации с использованием предлагаемого алгоритма

Предлагаемый вариант оптимизации протестирован на экспериментальных данных [5] и на различных моделированных спектрах однокомпонентных систем (как «сером» [5], так и составленном из чередующихся информативных и неинформативных (где «сигнал» представляет собой некоррелированные случайные числа) участков).

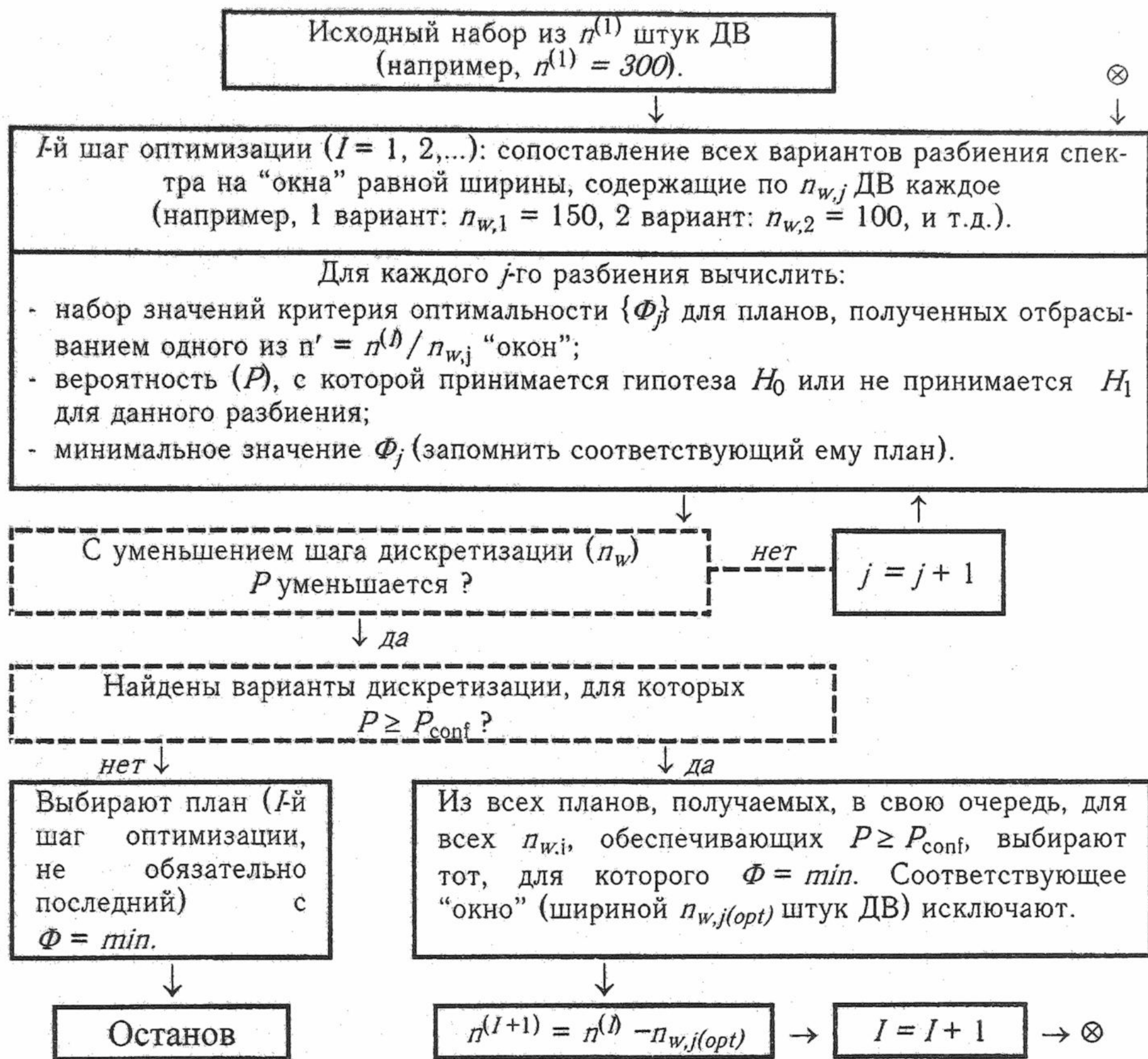


Рис. 1. Предлагаемый алгоритм выбора аналитических ДВ.

В настоящей статье рассмотрим в качестве примера выбор оптимальных длин волн для определения 5 углеводов по ближнему ИК / видимому спектру (набор данных, прилагающийся к программному обеспечению *Pirouette* фирмы *InfoMetrix*, данные и рекомендации по обработке взяты из www-ресурсов [7]). Спектры 29 смесей (рис. 2) разделены на градуировочный и анализируемый ("неизвестный") наборы (20 и 9 образцов соответственно). Градуировка выполнена по методу парциальных наименьших квадратов (PLS, [1]) при 9 факторах.

Оптимизировали дисперсию перекрестной проверки достоверности, $S_{C,CV}^2$, как описано ранее [5]. Статистически проверяли гипотезу H_0 против H_1 с доверительной вероятностью 99%. Стандартные отклонения в методах перекрестной проверки достоверности

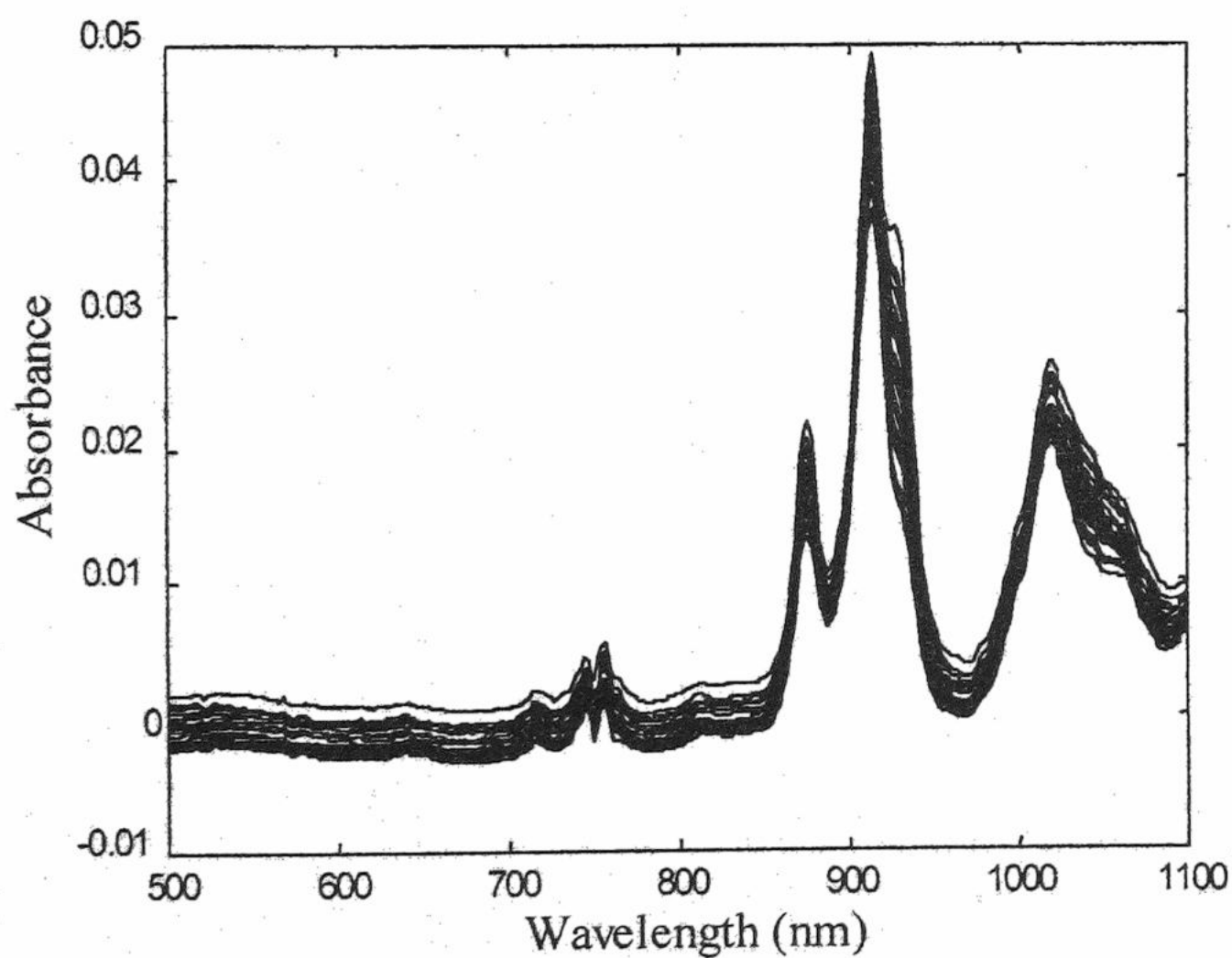


Рис. 2. Спектры модельных смесей углеводов.

($S_{C,CV}$ для градуировочного набора) и “введено-найденно” (S_C для анализируемого набора) сопоставлены в табл. 1.

Таблица 1. Сопоставление результатов определения углеводов без использования и с использованием оптимизации (критерий – дисперсия перекрестной проверки достоверности, $S_{C,CV}^2$). C , S_C выражены в массовых процентах.

Компонент	Содержание, C : ...минимальное... ...максимальное; среднее	Без оптимизации (по всем 300 ДВ)		Оптимальный план		
		$S_{C,CV}$	S_C (“введено-найденно”)	Диапазон ДВ, нм (число штук ДВ)	$S_{C,CV}$	S_C (“введено-найденно”)
Гептан	9.92...29.92; 17.68	0.72	0.99	802-950 (75)	0.35	0.52
Изооктан	9.96...30.04; 20.66	0.36	0.16	870-968 (50)	0.17	0.13
Толуол	29.90...49.96; 38.72	0.24	0.18	802-1100 (150)	0.18	0.16
о-Ксилол	4.00...15.01; 9.52	0.21	0.18	802-950 (75)	0.14	0.12
Декан	1.00...33.06; 13.37	1.40	0.88	802-910 (60)	0.64	0.53

Оптимальные планы были найдены достаточно быстро (среднее время счета 2 минуты на компьютере с процессором Pentium 100 MHz), определение по методу “введено-найденно” подтверждает их надежность. Так, для гептана, уменьшение дисперсии определения по методу «введено-найденно» значимо в соответствии с двусторонним F-тестом с доверительной вероятностью 95% (9 степеней свободы).

Отметим, что в рассматриваемой системе можно с успехом оптимизировать набор длин волн различными способами. Предлагаемый вариант представляется наиболее обоснованным и однозначным. В общем случае стратегия поиска оптимального плана по результатам многопараметрической градуировки может включать последовательные попытки минимизации $S_{C,CV}^2$ с проверкой гипотезы H_0 против H_1 (как в настоящей работе); минимизации $S_{C,CV}^2$ с проверкой гипотезы H_1 против H_0 ; минимизации функционала, соответствующего большому числу степеней свободы с проверкой гипотезы H_0 против H_1 . Выбор модели должен обуславливаться числом градуировочных образцов, числом длин волн (не учитывается критерием $S_{C,CV}^2$), требованиями к объему измерений и допустимым погрешностям.

Литература.

1. Thomas E.V. Anal. Chem. 1994. V.66. №15. P.795A—804A.
2. Xu L., Schechter I. Anal. Chem. 1996. V.68. No. 14. P.2392-2400.
3. Дрозд А.В., Баскир И.М., Климова И.В. Вісник Харків. ун-ту. Хімічні науки. 1997. №1. С.105-107.
4. Дрозд А.В., Баскир И.М. Укр. метрологічний журнал. 1998. Вип.3. С.52-54.
5. Дрозд А.В., Баскир И.М. Вісник Харків. ун-ту. 1999. №473. Хімія. Вип.3(26). С.77-80.
6. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.:Наука, 1983. С.48
7. http://www.public.asu.edu/~booksh/chemometrics_course.htm.

Поступила в редакцию 17 мая 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). I.M.Baskir, A.V.Drozhd. A modified algorithm of wavelength selection for multi-component spectrometry.

Improvements are proposed for the algorithm of wavelength selection described by the authors earlier. In the proposed variant, optimum subdivision of a spectrum into “windows” of finite width is performed automatically at each step of the algorithm. Inhomogeneity of a set of values of the criterion of optimum is established using a proposed modification of the Cochran statistics. Applicability of the approach to minimization of different criteria of optimum is a subject of special care.

УДК 547.7/8

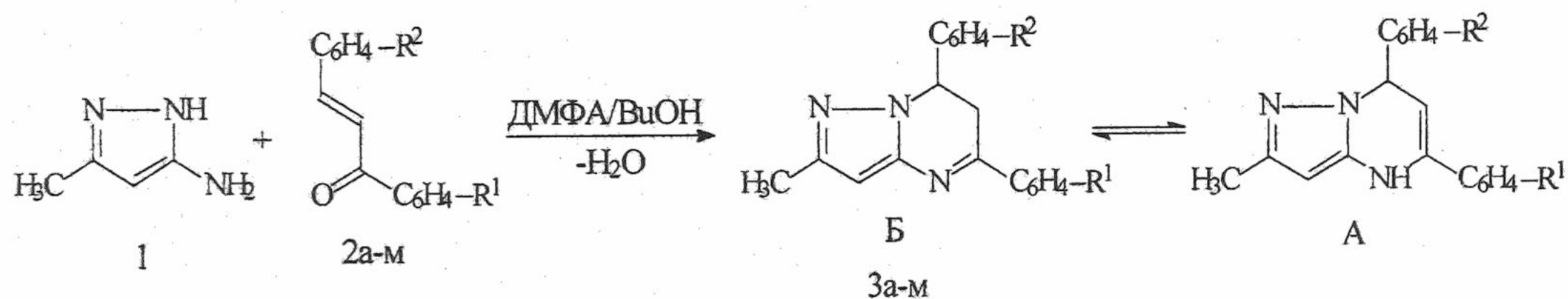
СИНТЕЗ И ТАУТОМЕРИЯ 6,7(4,7)-ДИГИДРОПИРАЗОЛО- [1,5-А]ПИРИМИДИНОВ

© 2000 В.В.Липсон*, С.М.Десенко, М.Г.Широбокова*, В.В.Бородина*,
Т.М.Карножицкая*, Д.А.Крупчицкий*

Циклоконденсацией арилиденацетофенонов с 3-амино-5-метилпиразолом получены 5,7-арилзамещенные дигидропиразоло[1,5-а]пиримидины. Методом спектроскопии ПМР проанализирован таутомерный состав растворов синтезированных соединений.

Циклоконденсация аминоказолов, содержащих гуанидиновый фрагмент, с ароматическими непредельными кетонами является одним из наиболее доступных синтетических подходов к формированию частично гидрированных азолопиримидиновых систем с узловым атомом азота [1,2]. Ранее таким способом нами был синтезирован ряд дигидропиразоло[1,5-а]пиримидинов и показано, что эти соединения как в твердой фазе, так и в растворах существуют исключительно в иминной 6,7-дигидроформе [3,4]. Целью настоящей работы явился синтез новых арилзамещенных дигидропиразоло[1,5-а]пиримидинов и исследование таутомерного состава их растворов.

Соединения 3а-м получены конденсацией 3-амино-5-метилпиразола 1 с ароматическими α,β -непредельными кетонами 2а-м, осуществленной путем кипячения растворов эквимоллярных количеств исходных веществ в диметилформамиде (ДМФА) в течение 5-10 минут. Следует отметить, что при замене ДМФА на спирты (метанол, этанол, 1-бутанол (BuOH)) целевые продукты 3а-г удалось получить лишь в среде BuOH. При этом наблюдается снижение скорости взаимодействия: через 30 минут от начала кипячения в реакционной смеси методом ТСХ еще фиксируются заметные количества исходных соединений. Повысить выходы продуктов конденсации 3а-г в BuOH удалось путем увеличения времени реакции до 1.5 часов. В среде низших спиртов даже длительное кипячение (4-5 часов) исходных веществ не приводит к образованию целевых продуктов.



2, 3 а, з, и, к, м $R^1=H$, б $R^1=4-Br$, в $R^1=4-Cl$, г, л $R^1=4-CH_3$, д $R^1=4-OCH_3$,
е $R^1=4-N-(CH_3)_2$, ж $R^1=4-NO_2$; а-ж $R^2=H$, з, л $R^2=4-Cl$, и $R^2=4-F$, к $R^2=2,4-диCl$,
м $R^2=2-CF_3$

ИК спектры соединений 3б-м, зарегистрированные в таблетках КВг, мало информативны (табл.1). В них отмечается набор полос, характерный для конденсированных азолазиновых систем, содержащих несколько $C=N$ связей [5].

Наибольшую информацию о строении рассматриваемых веществ несут их спектры ПМР (табл. 2). Они же позволяют судить о равновесном таутомерном составе соединений За-м в растворах. В этих спектрах наряду с мультиплетами ароматических протонов, синглетами метильной группы и метинового протона пиразольного цикла проявляются сигналы протонов фрагмента $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ иминного таутомера Б и/или фрагмента $=\text{CH}-\text{CH}-$ дигидроформы А. Кроме того, в случае образования смесей таутомеров на-

* Украинский НИИ фармакотерапии эндокринных заболеваний, г. Харьков

блюдается удвоение сигналов метильной группы, а также протонсодержащих заместителей R^1 , R^2 . Сопоставление интегральных интенсивностей соответствующих групп сигналов позволяет определить таутомерный состав соединений 3а-м в растворах. Отметим, что в соединениях 3а,б,г,д,ж-и,л протоны метиленовой группы таутомерной формы Б практически эквивалентны, тогда как в спектре веществ 3в,е,к,м сигналы алифатических протонов дигидропиримидинового фрагмента образуют АВХ систему (табл.2).

Таблица 1. Характеристики соединений 3б-м*

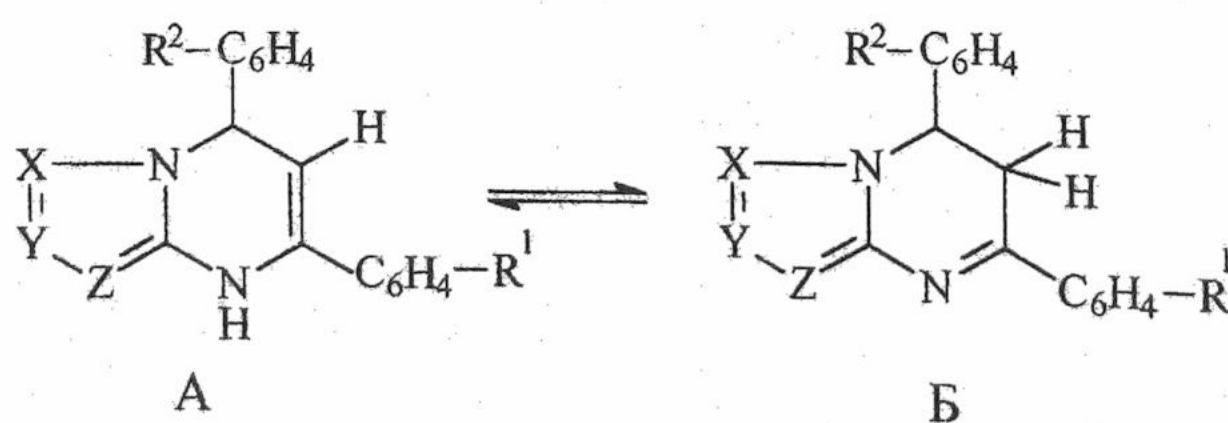
Соединение	Брутто-формула	Найдено N, % Вычислено N, %	T пл., °C	ИК-спектр, (КВг), ν , см^{-1}	Выход, %
3б	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Br}$	$\frac{11.7}{11.5}$	153-154	3124, 2952, 2928, 1552, 1444	68 (65)**
3в	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}$	$\frac{13.2}{13.1}$	156-157	2928, 1584, 1560, 1444, 1404	72 (69)
3г	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$	$\frac{13.8}{13.9}$	162-163	3124, 3060, 3028, 1556, 1444	74 (70)
3д	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$	$\frac{13.3}{13.2}$	127-128	3136, 2960, 1604, 1556, 1444	65
3е	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_4$	$\frac{17.0}{16.9}$	180-181	2900, 2812, 1608, 1548, 1444	68
3ж	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2$	$\frac{16.7}{16.9}$	169-170	3112, 2968, 2924, 1596, 1564, 1444	62
3з	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}$	$\frac{13.0}{13.1}$	145-146	2992, 2880, 1560, 1448	70
3и	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{F}$	$\frac{13.9}{13.8}$	128-129	2936, 1600, 1564 1504, 1452	66
3к	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Cl}_2$	$\frac{12.0}{11.8}$	134-135	2924, 1588, 1564, 1468, 1444	69
3л	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$	$\frac{15.6}{15.5}$	137-138	2928, 1580, 1560, 1444, 1404	73
3м	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{F}$	$\frac{12.0}{11.8}$	134-133	2928, 1588, 1564, 1312, 1116	64

*Соединение 3а описано в статье [3], его выход по методу Б составляет 75 %.

** Выход по методу Б.

Анализируя полученные данные, можно констатировать, что в растворах CDCl_3 соединения 3а,б,г,д,з находятся преимущественно в иминной 6,7-дигидроформе Б. В растворах $\text{DMSO}-d_6$ аналогичный результат отмечен для веществ 3а,в-ж,и. В то же время, в этом растворителе для пиразоло[1,5-а]пиримидинов 3б,з,к-м зафиксировано одновременное присутствие обеих таутомерных форм.

Сопоставление полученных результатов с данными по равновесному составу для ранее изученных дигидропиримидиновых систем, аннелированных различными азольными циклами, позволяет отметить заметное смещение таутомерного равновесия в сторону иминных форм Б при переходе от тетразоло- ($X, Y, Z = \text{N}$), 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинов ($X, Z = \text{N}$, $Y = \text{CR}$) и пиримидо[1,2-а]бензимидазолов ($X, Y = o\text{-C}_6\text{H}_4$, $Z = \text{N}$) к пиразоло[1,5-а]- ($X = \text{N}$, $Y, Z = \text{CR}$) и имидазо[1,2-а]пиримидинам ($X, Y = \text{CR}$, $Z = \text{N}$) [1-3,6]. Этот факт, на наш взгляд, следует связать со снижением электроакцепторного влияния азольного ядра на π -систему дигидроцикла в ряду названных производных.



Влияние растворителя на положение таутомерного равновесия проявляется, в первую очередь, в его смещении в сторону NH-форм в протоноакцепторном растворителе ДМСО по сравнению с CDCl_3 . Такое явление типично для дигидроазинов и дигидроазолоазинов [7,8] и объясняется стабилизацией NH-форм за счет образования водородных связей $\text{NH} \cdots \text{ДМСО}$. Одновременно с этим, в случае растворов соединений 3, в ДМСО наблюдаются и существенные изменения равновесного таутомерного состава под действием вводимых заместителей R^1 и R^2 . Например, для вещества 3б ($\text{R}^1 = 4\text{-Br}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) соотношение формы А к Б составляет 1:2. Пиразолопиримидин 3в ($\text{R}^1 = 4\text{-Cl}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) присутствует в растворе в виде дигидроформы Б, в то время как для изомерного ему соединения 3з ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 4\text{-Cl}$) соотношение таутомерной формы А к Б составляет 1:2. Эти явления не могут быть объяснены при учете одного лишь электронного влияния заместителей и позволяют предполагать существенную роль воздействия эффектов дифференциальной сольватации на положение таутомерного равновесия изучаемых соединений.

Таблица 2. Химические сдвиги протонов таутомеров А и Б соединений 3а-м*, δ , м.д., КССВ, J, Гц

Соединение	Растворитель	Таутомер	NH (1H, уш.с)	3-Н (1H,с)	7-Н (1H)	6-Н (1H) для А (2H) для Б	2-CH ₃ (3H,с)	Сигналы протонов заместителей	Содержание таутомера, %
3а	ДМСО-D ₆	Б	-	6.30	5.64 т., J=6.0	3.55 д	2.16	-	100
	CDCl_3	Б	-	6.31	5.59 т., J=6.0	3.46 д	2.29	-	100
3б	ДМСО-D ₆	А	9.14	5.45	5.98 д., J=4.0	5.11 д	2.01		30
		Б	-	6.31	5.63 т., J=8.0	3.54 д	2.17	-	70
	CDCl_3	Б	-	6.31	5.57 т., J=8.0	3.39 д	2.29	-	100
3в	ДМСО-D ₆	Б	-	6.32	5.64 д.д, J _{AX} =6.8; J _{BX} =5.0	3.60 д.д, 3.35 д.д, J _{AB} = -17.7	2.17	-	100
3г	ДМСО-D ₆	Б	-	6.20	5.60 т., J=6.0	3.50 д	2.22	2.37 (3H, с)	100
	CDCl_3	Б	-	6.27	5.55 т., J=6.0	3.43 д.	2.29	2.38 (3H, с)	100
3д	ДМСО-D ₆	Б	-	6.23	5.60 т., J=7.1	3.51 д.	2.15	3.79 (3H, с)	100
	CDCl_3	Б	-	6.26	5.54 т., J=7.1	3.40 д.	2.27	3.81 (3H, с)	100
3е	ДМСО-D ₆	Б	-	6.07	5.55 д.д J _{AX} =5.3; J _{BX} =8.0	3.40 д.д, 3.15 д.д, J _{AB} = -18.7	2.18	3.03 (6H, с)	100
3ж	ДМСО-D ₆	Б	-	6.41	5.67 т., J=7.7	3.62 д	2.18	-	100
3з	ДМСО-D ₆	А	9.13	5.44	6.03 д., J=4.0	5.03 д	2.03	-	30
		Б	-	6.32	5.63 т., J=6.0	3.56 д	2.18	-	70
	CDCl_3	Б	-	6.30	5.53 т., J=6.0	3.39 д	2.27	-	100
3и	ДМСО-D ₆	Б	-	6.32	5.66 т., J=5.7	3.55 д	2.17	-	100
3к	ДМСО-D ₆	А	9.24	5.48	6.82 д., J=8.0	5.02 д	2.05	-	25
		Б	-	6.37	5.91 д.д. J _{AX} =3.9; J _{BX} =7.8	3.72 д.д, 3.45 д.д., J _{AB} = -18.0	2.18	-	75
3л	ДМСО-D ₆	А	9.03	5.43	6.02 д., J=3.9	5.01 д	2.02	2.22 (3H, с)	25
		Б	-	6.27	5.64 т., J=6.0	3.53 д	2.34	2.49 (3H, с)	75
3м	ДМСО-D ₆	А	9.31	5.52	6.29 д., J=3,2	4.94 д	2.02	-	60
		Б	-	6.37	5.87 д.д. J _{AX} =4.1; J _{BX} =8.7	3.78 д.д, 3.31 д.д., J _{AB} = -18.0	2.14	-	40

*Ароматические протоны соединений 3а-м резонируют в области 6.70 - 8.01 м.д.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений 3а-м зарегистрированы в таблетках КВг на спектрометре Spectord M-82. Спектры ПМР сняты на приборе Bruker AM-300, внутренний эталон – ТМС. Ход реакции и чистоту образующихся веществ контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент: бензол-метанол (9:1).

2-Метил-5(4-бромфенил)-7-фенил-6,7-дигидропиразоло[1,5-а]пиримидин (3б).

А. Смесь 0.574 г (2 ммоль) 1-(4'-бромфенил)-3-фенил-2-пропен-1-она и 0.2 г (2 ммоль) 3-амино-5-метилпиразола в 0.2 мл ДМФА кипятят 10 мин, охлаждают, смешивают с 10 мл изо-пропанола и отфильтровывают 0.5 г (68 %) соединения 3б, Т пл. 153-154 °С.

Аналогично получают вещества 3в-м.

Б. Смесь 0.574 г (2 ммоль) 1-(4'-бромфенил)-3-фенил-2-пропен-1-она и 0.2 г (2 ммоль) 3-амино-5-метилпиразола в 1 мл BuOH кипятят 1.5 часа, охлаждают, смешивают с 10 мл ацетона, отделяют на фильтре 0.47 г (65%) соединения 3б, Т пл. 153 °С.

Аналогично получают соединения 3а,в,г.

Литература

1. Десенко С.М. Химия гетероцикл. соед. 1995. № 2. С.147-159.
2. Десенко С.М., Орлов В.Д. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. Харьков: Фолио, 1998. 148 с.
2. Десенко С.М., Орлов В.Д., Липсон В.В., Шишкин О.В., Потехин К.А., Стручков Ю.Т. Химия гетероцикл. соед. 1993. №3. С.109-113.
3. Lindeman S.V., Struchkov Yu.T., Shishkin O.V., Desenko S.M., Lipson V.V., Orlov V.D. Acta Cryst. 1993. Vol. C49. P.896-898.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
5. Десенко С.М., Липсон В.В., Боровской В.А., Кагановский А.С., Рындина Е.Н., Широбокова М.Г., Орлов В.Д., Горбенко Н.И. Фізіологічно активні речовини. 1999. № 2(28). С.23-26.
6. Weis A.L. Tetrah. Lett. 1982.Vol.23. P.449-452.
7. Schwarz M., Trska F., Kuthan J. Collect. Czech. Chem. Comm. 1989. Vol. 54. P.1854-1869.

Поступила в редакцию 14 мая 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). V.V.Lipson, S.M.Desenko, M.G.Shirobokova, V.V.Borodina, T.M.Karnozhitskaya, D.A.Krupchitsky. Synthesis and tautomerism of 6,7(4,7)-dihydropyrazolo[1,5-a]pyrimidines.

5,7-Arylsubstituted dihydropyrazolo[1,5-a]pyrimidines have been synthesized by cyclocondensation of 3-amino-5-methylpyrazole with arylideneacetophenones. A tautomerism of these compounds in solutions was analyzed by ¹H NMR spectroscopic method.

УДК 547.633.6

CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE ABOUT COLOURISTIC PROPERTIES OF SOME XANTHENE DYES

© 2000 A.V.El'tsov*, D.V.Samoylov*, N.O.Mchedlov-Petrosyan

Acid-base and tautomeric equilibria of Fluorescein nitro derivatives are highly sensible to the number and position of nitrogroups in a molecule. Xanthene dyes with nitrogroups in 2 and 7 positions form anionic lactones responsible for lowering of colour intensity. Dyes with such nitrogroups demonstrate high mobility of tautomeric equilibria quinonoid anion $\rightleftharpoons$ lactone anion at environment change from water to micellar solutions of colloidal surfactants. 4,5-dinitro derivatives are similar to halogen derivatives and don't form anionic lactones. Processes following pH change are not restricted to reversible prototropic transformations: under action of cold alkali 4,5-dinitro derivatives form deep-coloured intermediates bearing partially cleaved pyran cycle. This reaction is easily reversible under action of acid or heating.

Most of xanthene dyes were obtained as early as the end of 19-th century. But they still draw an interest due to their bright colours ranging from yellow to bluish violet and relative commercial availability.

In 3-rd edition of Colour Index International [1] thirty xanthene dyes are included: sixteen are considered as Acid ones, four as Mordant, eighteen as Solvent (particularly for cosmetics) and five (as aluminium salt) as Pigment ones. Some of them are applied as photosensitizers, although their structure allows to simultaneously use them as Acid.

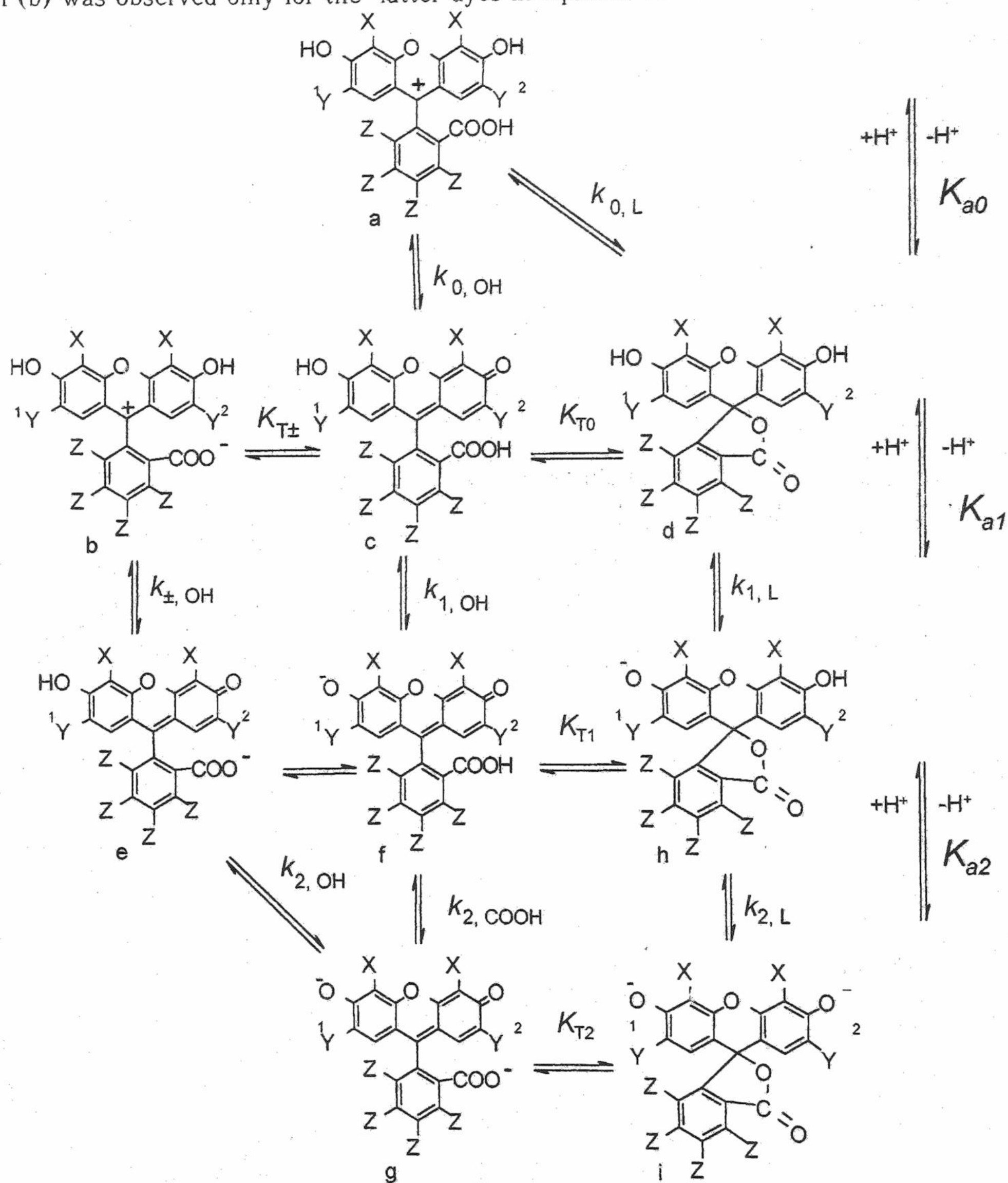
Three registered xanthene dyes contain nitrogroups in molecules: Solvent Orange 16 (CI 45396), Solvent Dye (CI 45395) and Acid Red 91 (45400). Attention is drawn by crimson colour of the latter. This dye is considered in CI and Chemical Abstracts as individual substance of structure (III) and a method of its synthesis consisting in nitric acid action upon 4,5-dibromofluorescein ($X = \text{Br}$, $Y^1 = Y^2 = \text{H}$, $Z = \text{H}$; see scheme 1) in sulphuric acid is given. We synthesized and purified Acid Red 91 in accordance with recommended method [2]. From the chromatographic data it follows that product obtained in this way in fact is a mixture of two substances. They are 4,5-dibrom-2,7-dinitrofluorescein (III) and 4,5-dibrom-2-nitrofluorescein (IV), the latter being dominating. It turned out that dye (III) can be synthesized mostly by nitration under more drastic nitration conditions and the dye (IV) can be obtained predominantly with shortage of nitric acid [3]. As it was shown in the work devoted to HPLC of commercial Merck sample of Acid Red 91 [4], this dye comprised a mixture of three substances, one of them being main. As judged from chromatographic data and electronic spectra this stainer has a structure of 4,5-dibrom-2-nitrofluorescein (IV). There was no evidence of formation of 4,5-dibrom-2,7-dinitrofluorescein (III) and of 2,7-dibrom-4,5-dinitrofluorescein (II) from Eosin by nitration, as noted [5], but instead of this the oxidative destruction of chromophore occurs. Dye (III) was prepared by action of bromine upon 2,4,5,7-tetranitrofluorescein in boiling acetic acid, 15% by-products being formed involving three components. The high-purity substance (II) was obtained by bromination of 4,5-dinitrofluorescein in aqueous alkali [3].

According to the 3-rd edition of CI information about «Solvent dye» (CI 45395) this dyestuff was to be obtained by direct nitration of Fluorescein and it was attributed to the structure of 2,7-dinitrofluorescein ($X = \text{H}$, $Y^1, Y^2 = \text{NO}_2$, $Z = \text{H}$) (Ia). But well before it was stated [2] that Fluorescein forms 4,5-dinitrofluorescein (I) by direct nitration and in CI this structure corresponds to the dye Solvent Orange 16 (CI 45396). So the dyes (CI 45395) and (CI 45395) chemically represent themselves as 4,5-dinitrofluorescein (I) indeed.

Depending on medium acidity Fluorescein dyes may exist in cationic (a), neutral (b,c,d), mono- (e,f) and dianionic (g) forms. Presence of three acid-base centres in their molecules is responsible for complex system of their prototropic equilibria. Carboxygroup in ortho-

*St-Petersburg State Technological Institute (Technical University), 198013, St-Petersburg, Moskovskiy pr., 26

position to the node carbon atom allows closing of lactone ring, leading to ring-chain tautomerism. Protolytic and spectral properties of halogen derivatives of Fluorescein have been studied most thoroughly [6-10]. Substituents have a considerable influence upon the basicity of protonation centres and thus determine the state of tautomeric equilibria of neutral and monoanionic forms. Monoanions of dyes with acceptors in xanthene nucleus exist mainly in phenolate form (f). On the other hand, monoanions of Fluorescein and derivatives with acceptors in phthalic acid fragment exist exclusively in carboxylate form (e). Zwitter-ionic form (b) was observed only for the latter dyes in aqueous solutions.



Scheme 1.

Fluorescein: $X = Y^1 = Y^2 = Z = H$; Eosin: $X = Y^1 = Y^2 = Br, Z = H$;
(I): $X = NO_2, Y^1 = Y^2 = H, Z = H$; (II): $X = NO_2, Y^1 = Y^2 = Br, Z = H$;
(III): $X = Br, Y^1 = Y^2 = NO_2, Z = H$; (IV): $X = Br, Y^1 = NO_2, Y^2 = H, Z = H$
(V): $X = Y^1 = Y^2 = NO_2, Z = H$.

The values of molar absorptivities for dianions (g) with $X = Y^1 = Y^2 = H, Br, I$ and monoanions (f) with $X = Y^1 = Y^2 = Br, I$ in maximum of electronic spectrum (in the region

490–530 nm) in aqueous and alcoholic solutions reach $\epsilon_{\max} = (88-112) \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The $\epsilon_{\max}$ values of monoanions are in average by 10–15% lower than those of dianions. Just these two forms are regarded as the dyes. This value can be taken as maximum for chromophore system of ionized hydroxyxanthene (ϵ_i^{hxs}). Neutral quinonoid structures (c) absorb in region 430–450 nm and they are characterised by low $\epsilon_{\max} : (10-30) \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. This value can be considered as maximum for non-ionized hydroxyxanthene (ϵ_n^{hxs}). A little difference was observed between spectrum of carboxylate quinonoid monoanions (e) and neutral quinonoid structures (c) because carboxygroup almost does not effect the spectrum due to absence of conjugation between phthalic fragment and xanthene nucleus which are non-coplanar to each other. In analogy spectra of zwitter-ions (b) are similar to those of cations. Neutral lactones (d) possess no absorption in visible region due to disturbance of conjugation in xanthene chromophore as a result of sp^3 -hybridization of node carbon atom. The systems of protolytic equilibria of Phenolphthalein and xanthene dyes are alike due to the similarity of their structures. Therefore it is convenient to approach protolytic equilibria of Fluorescein derivatives in connection with Phenolphthalein dyes. The lowering of dianion $\epsilon_{\max}$ in water-organic mixture was observed for the latter at rising concentration of ethanol and methanol [11,12]. Addition of a polar aprotic solvent (DMSO, acetone) had exerted reverse effect [12]. The phenomena observed were explained by existence of tautomeric equilibrium between coloured quinonoid forms of a type (g) and colourless lactone of type (i). That was the basic argument in favour of existence of such lactones (i). Structures formed were not carbinols (which also are colourless), as the rate of fading is independent of concentration of hydroxyl-ions, and equilibrium was established practically instantaneously. The existence of the neutral forms of Fluorescein and Phenolphthalein in DMSO as lactone (d) is proved by IR spectroscopy [13]. Reasoning from this it is possible to construct the most general formal scheme of protolytic equilibria of Fluorescein dyes, by including anionic lactones (h) and (i).

The mentioned meanings of $\epsilon_{\max}$ correspond to the mixture of tautomeric forms with different spectral properties. Shift of tautomeric equilibrium along with solvent variation results in changes of these values and thus they cannot be considered as constants characterizing a certain chromophore structure. Consequently, these are formal values in fact (ϵ^{form}).

Experimental

Absorption spectra of dye solutions in 50% (by mass) aqueous ethanol were measured using SF-46 instrument (of USSR origin). pH measurements were performed on P 363-3 potentiometer and pH-121 pH-meter with ESL-43-07 glass electrode and Ag/AgCl reference electrode in a cell with liquid junction. Standard aqueous buffer solutions (pH 1.68, 4.01, 6.86, 9.18) were used for cell calibration. The pH values, corresponding to the proton activity standardized to the infinite dilution in the used mixed solvent ($pa_{H^+}^*$), were calculated according

to equation: $pa_{H^+}^* = pH_{\text{instr}} - 0.20$ [14], where pH_{instr} is instrumental measured pH.

Synthesis and identification of all substances have been described earlier [3]. Spectrophotometric determination of pK_a values was carried out in 1–5 cm length cell and at dye concentrations (C) $(1.36-1.63) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (25 °C). Phosphate, acetate and borate buffers and HCl solutions were used to provide suitable $pa_{H^+}^*$ in all solutions, the ionic strength of buffer systems being maintained constant (0.05 M). In pentyl alcohol Veronal buffers were used. All reagents were analytical-grade.

Spectra of neutral and dianionic forms were measured directly under conditions of domination of the corresponding form. The pK_{a1} and pK_{a2} values as well as monoanions spectra were

calculated by processing experimental absorbance (D) vs. $pa_{H^+}^*$ (Fig.1) by iteration method [15]. Absorbance dependences of averagely 18 solutions at 4–6 most informative wavelengths were used. For the calculation of thermodynamic values of pK_a represented in Table 1 Debye–Hückel equation for ions activity coefficients was applied. The ionic parameter was assumed to be equal to 5 and activity coefficients of molecules were assumed to be unity.

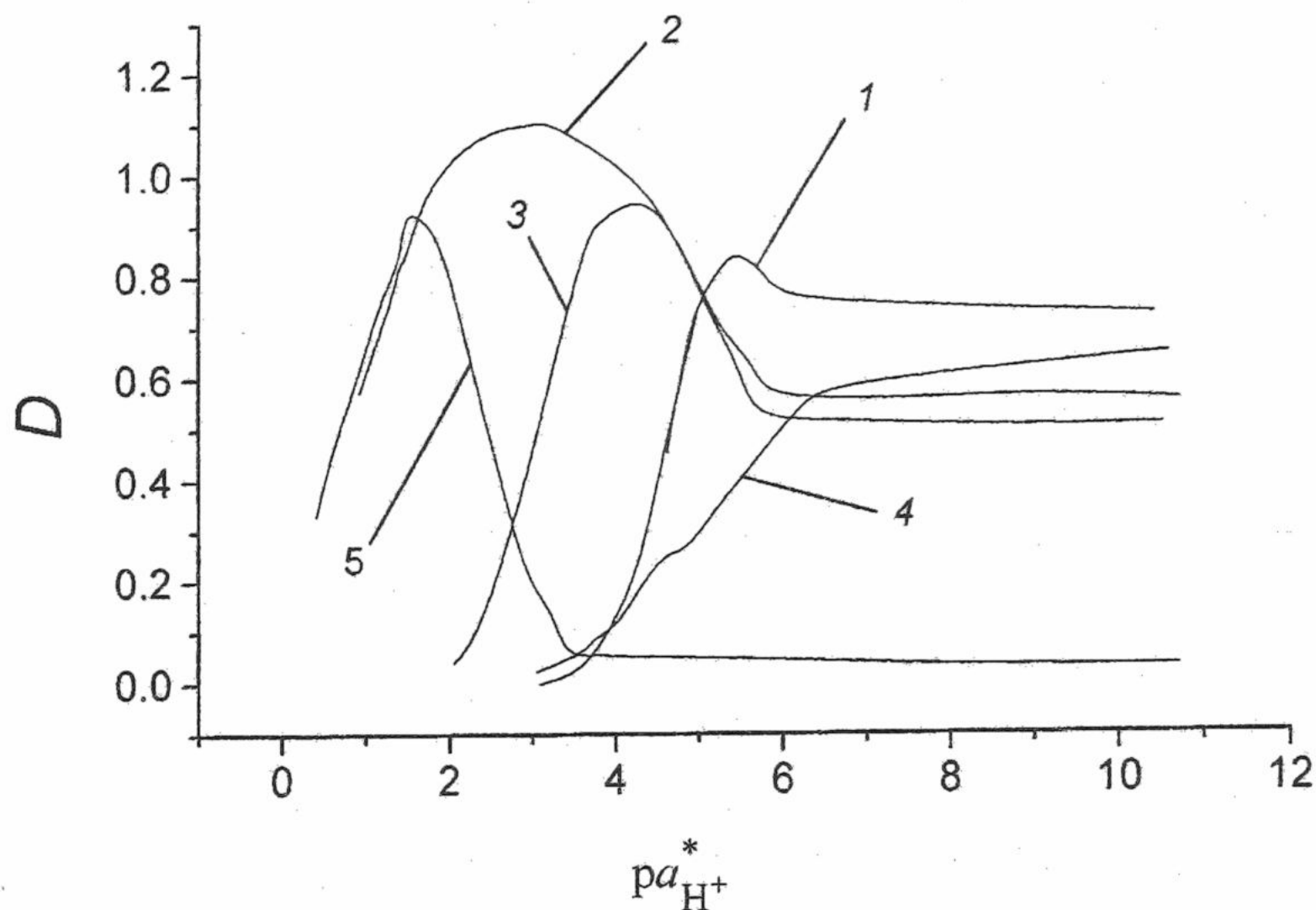


Fig. 1. Dependences of D vs. $pa_{H^+}^*$ for substances (I)-(V) in 50% aqueous ethanol at ionic strength 0.05M. 1 – (I), λ_{anal} 515 nm, 2 – (II), λ_{anal} 520 nm, 3 – (III), λ_{anal} 560 nm, 4 – (IV), λ_{anal} 535 nm, 5 – (V), λ_{anal} 510 nm.

Results

We have applied the proposed scheme and spectral data for halogen derivatives to study Fluorescein nitro derivatives. Protolytic equilibria of dyes (I–V) were examined spectrophotometrically in 50% (by mass) aqueous ethanol. As a result the parameters of acid–base and tautomeric equilibria (pK_a and KT , respectively) of these substances were determined and monoanions' spectra which are beyond direct observation were obtained (Fig. 2, 3). As mentioned before [13], for some dyes the fraction of these forms in a solution does not exceed 30%. It turned out to be impossible to estimate the (very low) values of the ϵ^{form} of the neutral forms for the majority of dyes due to their limited solubility in the chosen solvent. As judged from the absence of bands corresponding to anions (compare the data in Fig. 2 and Fig. 3) spectra of dyes (I, III–V) in acetic acid (Fig. 3) represent the mixture of their neutral forms (c, d).

Since a certain kind of a spectrum was attributed to each coloured tautomeric form [16], a set of the dominant forms have been chosen for each substance on the basis of the experimental and calculated spectral data (Fig. 2, Table 1). On the analogy of Phenolphthalein derivatives [11, 12] and neutral lactones (d) of Fluorescein derivatives, the lactones of a type (h) and (i) should be colourless. Therefore the absorption of dianions of Fluorescein nitro derivatives in visible region is determined only by structure (g), and for monoanion – only by structure (f). For substance (II) the spectral curves 5a, 5b (Fig. 2) give an estimate of tautomers (f) and (g) spectra, accordingly. Using this line of reasoning, the neutral form of substances studied can absorb in visible region, even if it partially exists as quinoid (c). This form has a spectrum close to the spectrum of the neutral form of Eosin (Fig. 3, curve 6), which exists in water to a certain extent as such a tautomer [10]. Thus the spectra and the ϵ^{form} values given in Fig. 2 and in Table 1 indicate that

anions of substances (III–V) comprise a mixture of tautomers including colourless lactones of the types (h) and (i).

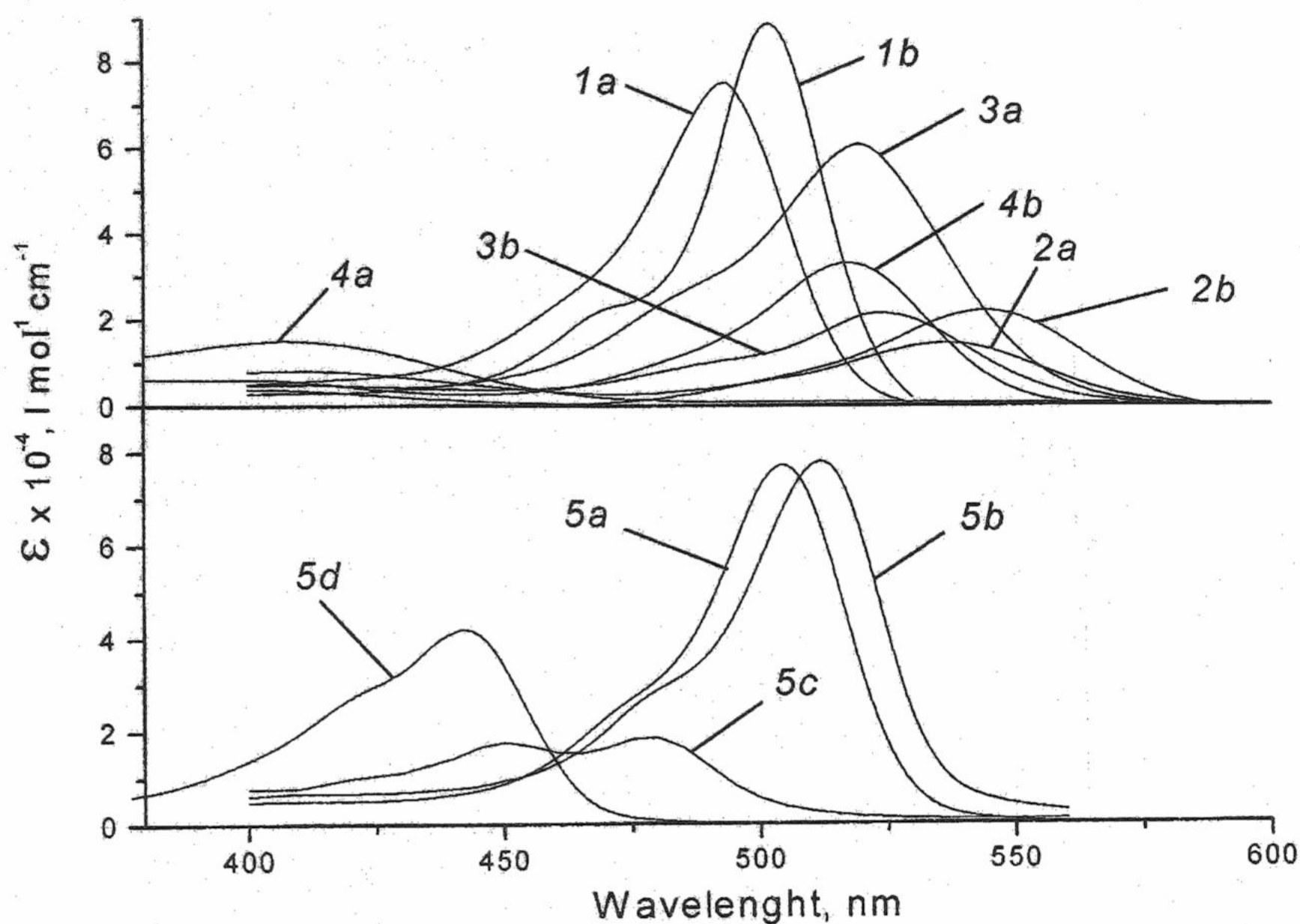


Fig. 2. Absorption spectra at $pH^*_{H^+} 6.9$ of dianions (g, i) (1a-5a) mixture and calculated spectra of monoanions (f, h) (1b-5b) of substances (I) – 1a, 1b; (III) – 2a, 2b; (IV) – 3a, 3b; (V) – 4a, 4b; (II) – 5a, 5b; 5c – mixture of neutral forms (c,d), 5d – cation of substance (II). Spectra in 50% aqueous ethanol, as a rule at ionic strength 0.05 M (5c – at 5 M H_2SO_4 , 5d – at 18 M H_2SO_4).

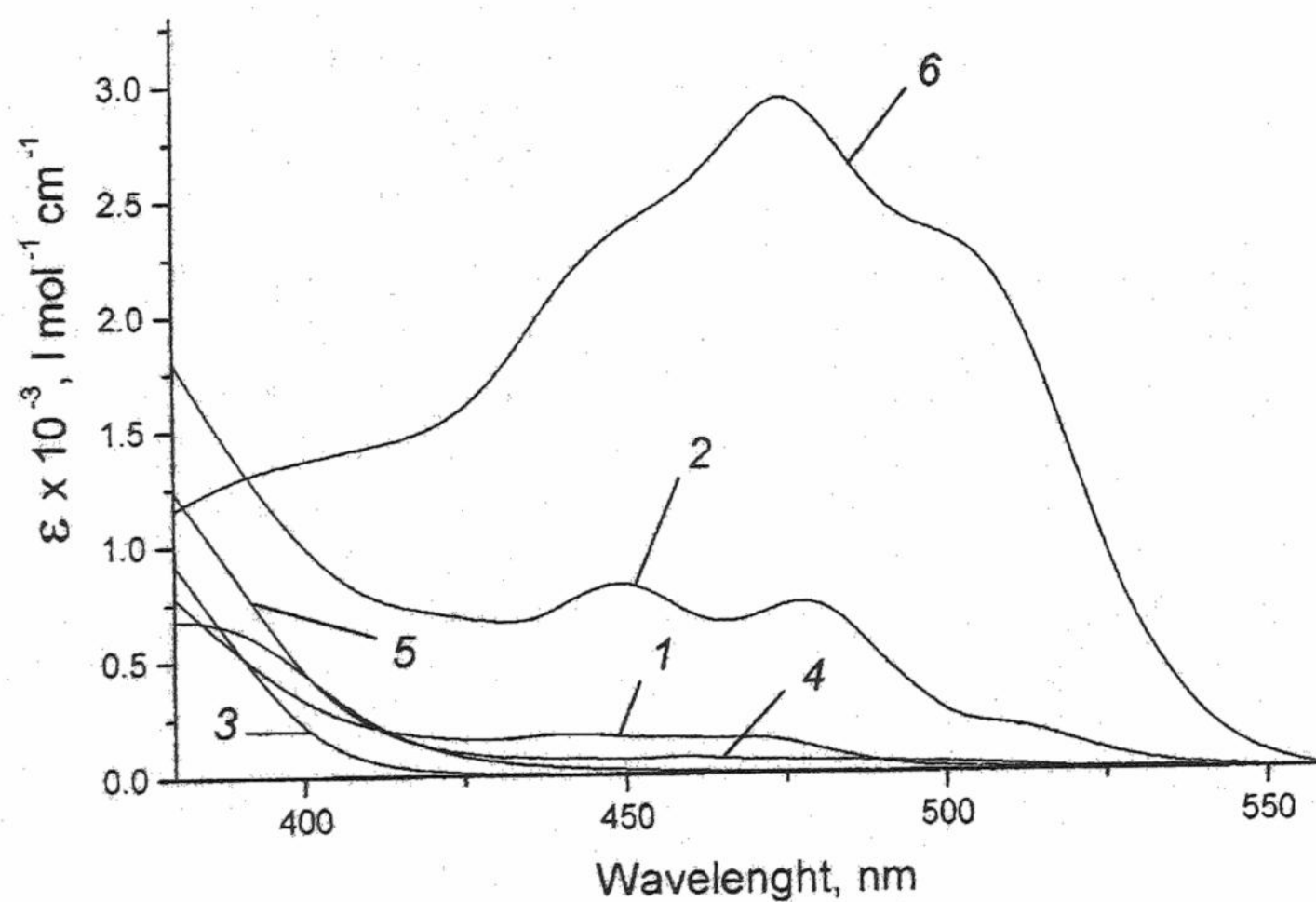


Fig. 3. Absorption spectra of Fluorescein nitro and bromo derivatives in acetic acid 1 – (I), 2 – (II), 3 – (III), 4 – (IV), 5 – (V), 6 – Eosin.

Table 1. Thermodynamic ionization constants and spectral characteristics of dyes (I – V) anions in 50% (mass) aqueous ethanol (25 °C)

Dye	Ionization constants		Long-wave absorption maxima of mono- and dianions: $\lambda_{\max}$, nm ($10^{-3} \epsilon_{\max}$, l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	
	pK_{a1}	pK_{a2}	Dianion	Monoanion
Fluorescein	6.82	7.66	495 (88.5)	455 (34.3) ^a
Eosin	3.46	5.98	520 (99.6)	530 (84.0)
4,5-Dinitrofluorescein (I)	5.36±0.16	5.0±0.2	493 (76)	503 (93)
4,5-Dinitro-2,7-dibromo-fluorescein (II)	1.12±0.02	5.33±0.04	— ^b 505 (80)	— ^b 514 (81)
4,5-dibromo-2,7-dinitro-fluorescein (III)	3.39±0.04	5.15±0.08	410(8.3); 536 (14.4)	≈400(4.0); 543 (22)
4,5-dibromo-2-nitro-fluorescein (IV)	4.31±0.04	6.19±0.03	410(5.1); 519 (61)	410(5.1); 525 (21.5)
2,4,5,7-tetranitro-fluorescein (V)	1.4±0.2	2.38±0.11	407(15.1); 515 (≈1)	400(6.2); 516 (34)

Note: a) Fluorescein monoanion has structure (e). b) No evident band.

Since absorption band at ca. 515 nm in 50 % aqueous ethanol is practically not observed for tetranitro compound (V), it is possible to conclude, that this substance demonstrates the greatest propensity to formation of lactonic anion (i). Absorption bands of 2,4,5,7-tetranitrofluorescein in 400-410 nm region (Fig. 2) can be attributed to the isolated xanthene nucleus parts, whose spectrum is similar to that of 2,6-dinitrophenolate-ion. Bromonitro derivative (III) is inclined to lactonization to a less degree. On the contrary, judging from the spectra, dianions of substances (IV), (I) and especially (II) (isomeric to (III)) exist mainly as quinonoid structure (g) in the given mixed solvent. As for monoanions in the 50% ethanol the decrease in ϵ^{form} in relation to water in the range of 500–530 nm is also observed, their existence as lactones (h) is quite probable. Practically complete achromaticity of neutral forms in this solvent testifies the domination of lactone (d) for all studied substances, except substance (II).

It is possible to write down a set of equations, which are the complete mathematical description of this model of all equilibria:

$$pK_{a1} = pk_{1,OH} + \lg(1 + K_{T0}) - \lg(1 + K_{T1}) = pk_{1,L} + \lg(1 + K_{T0}^{-1}) - \lg(1 + K_{T1}^{-1}) \quad (1)$$

$$pK_{a2} = pk_{2,COOH} + \lg(1 + K_{T1}) - \lg(1 + K_{T2}) = pk_{2,L} + \lg(1 + K_{T1}^{-1}) - \lg(1 + K_{T2}^{-1}) \quad (2)$$

where $k_{1,OH} = a_{H^+}^* [f]/[c]$; $k_{1,L} = a_{H^+}^* [h]/[d]$; $k_{2,COOH} = a_{H^+}^* [g]/[f]$;

$$k_{2,L} = a_{H^+}^* [i]/[h]; K_{T0} = [d]/[c], K_{T1} = [h]/[f], K_{T2} = [i]/[g].$$

Proceeding from the given equations, the constants of tautomeric equilibrium quinonoid $\rightleftharpoons$ lactone (K_{Ti}), were estimated as:

$$K_{Ti} = (\epsilon_{n,i}^{\text{hxs}} - \epsilon^{\text{form}}) / \epsilon^{\text{form}}, \quad (3)$$

for K_{T0} calculations the ϵ_n^{hxs} value instead of ϵ_i^{hxs} (for K_{T1} and K_{T2}) was used. ϵ^{form} was measured directly for neutral and dianionic forms and calculated for monoanionic ones. One could calculate all parameters included into eqn. (1,2) but some of them are just formal values in fact because not all of corresponding tautomeric forms are formed in significant concentration for considered substances.

Discussion

Let's consider substituents influence on a location of a maximum long-wave absorption band of quinoid double charged anions (g) of nitro derivatives in 50 % aqueous ethanol. From

data given in Table 1 for dianions of di- and mononitro derivatives one may consider that consecutive introduction of nitrogroups to 2 and 7 positions of Fluorescein molecule results in bathochromic shift of a maximum of the long-wave absorption band by 20 nm for each nitrogroup. Comparing in pairs spectra of dianions of dinitro derivative (I) and of dibrominated substance (II), as well as of Fluorescein and Eosin, one may conclude that the bromine atoms in the same positions cause similar in character but weaker colour deepening than nitrogroups ($\Delta\lambda_{\max}$ 8 nm).

Using 4,5-dinitrofluorescein as an example one can observe, that such nitrogroups contrary to 2,7-nitrogroups insignificantly influence the position of a long-wave absorption band maximum of dianion (g): a hypsochromic shift makes 2 nm with reference to Fluorescein. On the other hand the introduction of bromine atoms in positions 4 and 5 results in bathochromic shift of dianion long-wave absorption band by 15 nm compared with Fluorescein. The occurrence of bromine atoms in positions 2 and 7 in this structure enhances effect and results in total bathochromic shift of the specified band by 25 nm.

Comparing in pairs Eosin with dibromo derivative (II) and isomeric substance (III) with tetranitro derivative (V) makes it evident that the replacement of bromine by nitrogroup in positions 4 and 5 results in hypsochromic shift of an absorption maximum of dianion (g) by 15 and 21 nm, correspondingly, though the total shift relative to Fluorescein is still bathochromic (10 and 20 nm correspondingly). It is curious, that the hypsochromic shift following introduction of nitrogroup in the position conjugative to phenolate group is observed for the first time. In case of 2,4,5,7-tetranitrofluorescein (V) a combination of the specified hypsochromic effect of nitrogroups in positions 4,5 with a bathochromic effect of the same substituents in positions 2,7 gives total bathochromic shift of a long-wave absorption band maximum of dianion by 20 nm relative to dianion of Fluorescein. It is clear that nitrogroups in 2 and 7 positions exert the major influence upon location of long-wave absorption band of Fluorescein nitro derivatives.

For single-charged phenolate monoanions (f) of nitro derivatives shifts of long-wave absorption band maxima in relation to Eosin monoanion are nearly the same as corresponding $\Delta\lambda_{\max}$ of dianions in relation to Eosin dianion. Substance (V) is an exception since hypsochromic shift of absorption band maximum of its monoanion is slightly lower than that of dianion (5 nm vs. 14 nm). Consequently, influence of nitrogroup position upon the shift of long-wave absorption band maximum in electronic spectra of quinoid anions is almost independent of the value of their charge.

We have performed quantum-chemical calculation of dianions of isomeric substances (II) and (III) using AM1 method realized in program HyperChem 5.01. As it turned out, xanthene nucleus in both structures is planar, but dihedral angles between its plane and phthalic fragment (76°) and nitrogroup (54°) in structure (II) differ from those in structure (III): 94° and 28° , respectively. The HOMO configuration and dipole moments of ground states (12 D) are repeated despite of differences in geometry of carbon skeleton and substituents position in xanthene nucleus (Fig.4). Consequently the changes in molecule electronic configuration following the excitation are responsible for difference between electronic spectra of quinoid dianions (g) of these dyes. As appeared this difference emerges indeed in passing of dianions of dyes (II) and (III) from ground to Franck-Condon excited state, which is presented in Fig. 5.

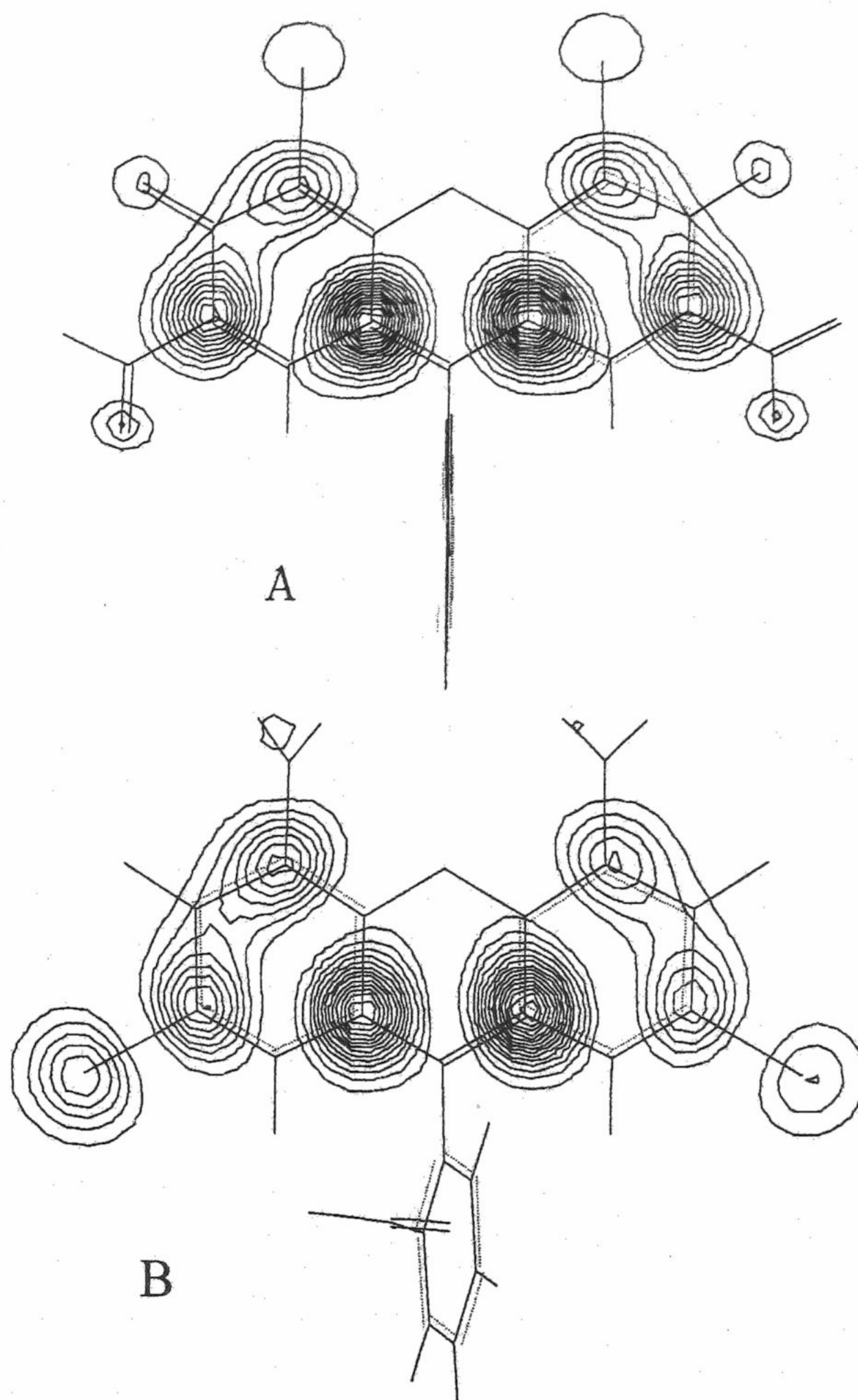


Fig. 4. HOMO configuration of substances (III) - A and (II) - B. The cross-section of squared wave function by the plane parallel to xanthene nucleus at distance 1.5Å from it is shown.

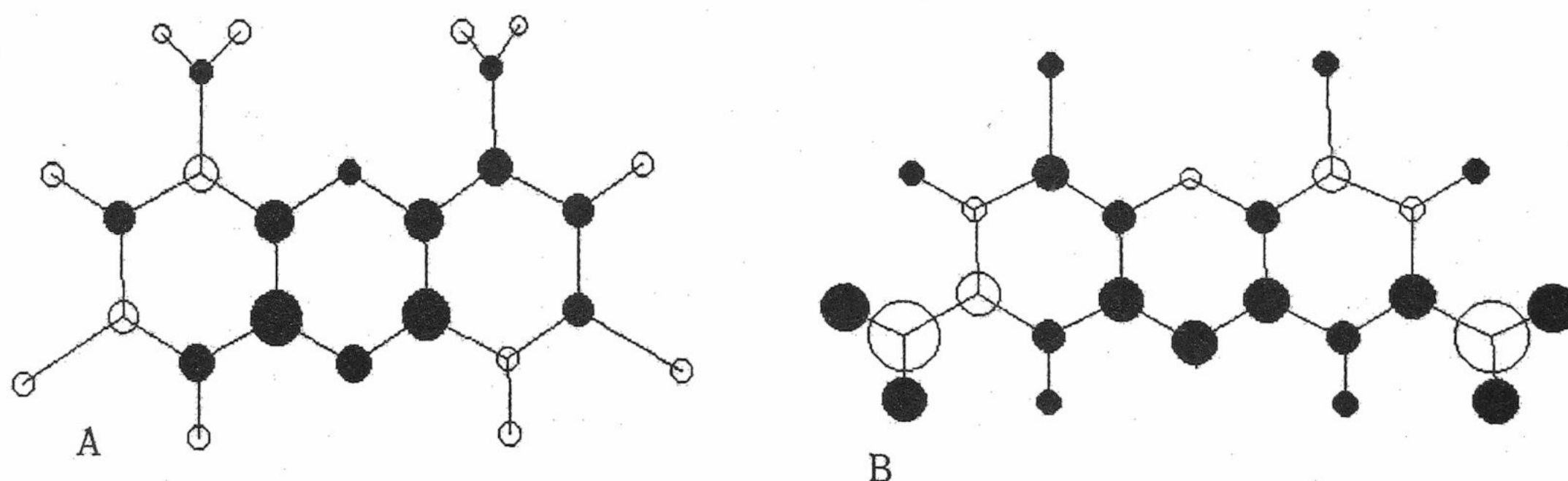


Fig. 5. Diagrams of net charge redistribution over atoms of dianions (g) of dyes (II) - A and (III) - B at excitation to Franck-Condon excited state. (Phthalic acid fragments not shown). The squares of circles are proportional to the values of net charge changes. Black - negative change, white - positive.

As stated earlier [11,12], the relationship between the tendency of Phenolphthalein dianion to lactonization and of tautomeric equilibrium mobility manifests itself on solvent variation.

The less stable are quinonoid anions (g), the more mobile is the equilibrium. By means of spectral data for isomeric nitrobrromo compounds (II) and (III) in 50% aqueous ethanol we have shown that nitrogroup position influences the relative stability of quinoid (g) and lactonic (i) dianions. The mobility of tautomeric equilibrium of neutral form of Fluorescein becomes obvious when medium is changed from water to micellar solutions of colloidal surfactants. In so doing tautomeric equilibrium has been shifted towards lactonic structures of (d) type through the variation of pseudophase nature [16]. Surfactants of all types display insignificant influence on absorption spectrum of nitrobrromo compound (II) dianion (Fig. 6A) which coincides with earlier observations for dianions of Fluorescein halogen derivatives which are not inclined to lactonization [16]. It testifies that in this case mobility of the equilibrium does not even reveal itself and solvatochromic effect takes place [17] proving high stability of quinonoid dianion (g) of this compound. On the other hand the character of spectrum variation of isomeric bromonitro compound (III) in solutions of all three surfactant types (Fig. 6B) is governed by regularity noted for Phenolphthalein derivatives: tautomeric equilibrium of this dye is mobile and the dye is inclined to lactone formation.

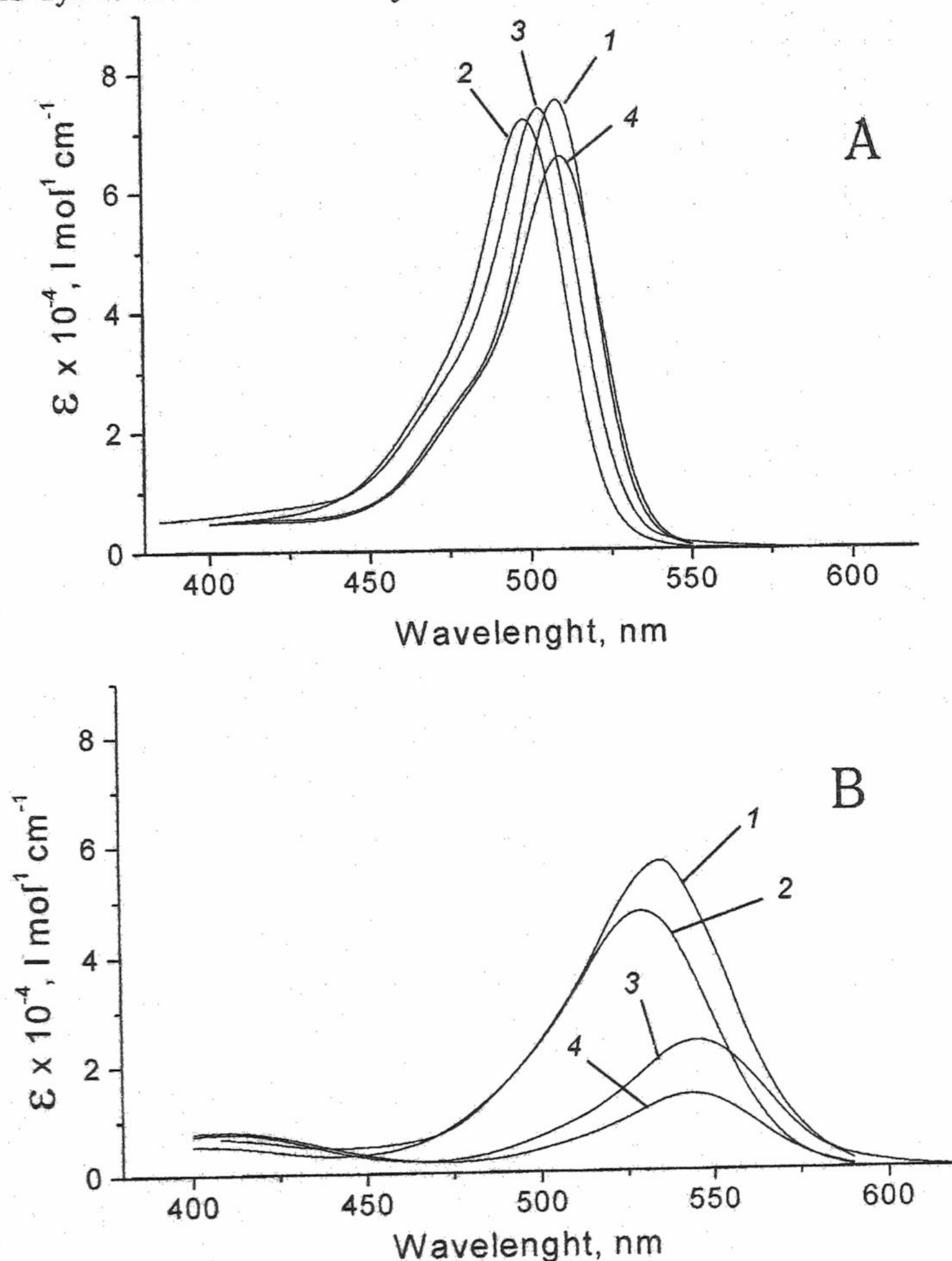


Fig. 6. Absorption spectra of dianions (g, i) mixture of substances (II) - A and (III) - B in aqueous media at pH 6.9: 1 - water with no additives; with addition of: 2 - 0.016 M sodium dodecylsulphate, 3 - 0.003 M Cetyltrimethylammonium bromide, 4 - 0.01 M Brij 35.

The influence of nitrogroups position becomes clearly evident in comparison between compounds (I) and (IV). Insignificant variation in absorption spectra of these compounds at medium change from water to 50% aqueous ethanol (Fig. 7) does not allow to conclude that anions of these substances transform into the lactone form. Though the tendency of spectra variation following a further medium change to n-pentyl alcohol (Fig. 7) testifies that in the

considered pair of substances undoubted lactonization of dianion is observed only for dye (IV) bearing nitrogroup in position 2. Consequently the appearance of at least one nitrogroup in either 2 or 7 positions stabilizes lactic dianions (i) in this solvent.

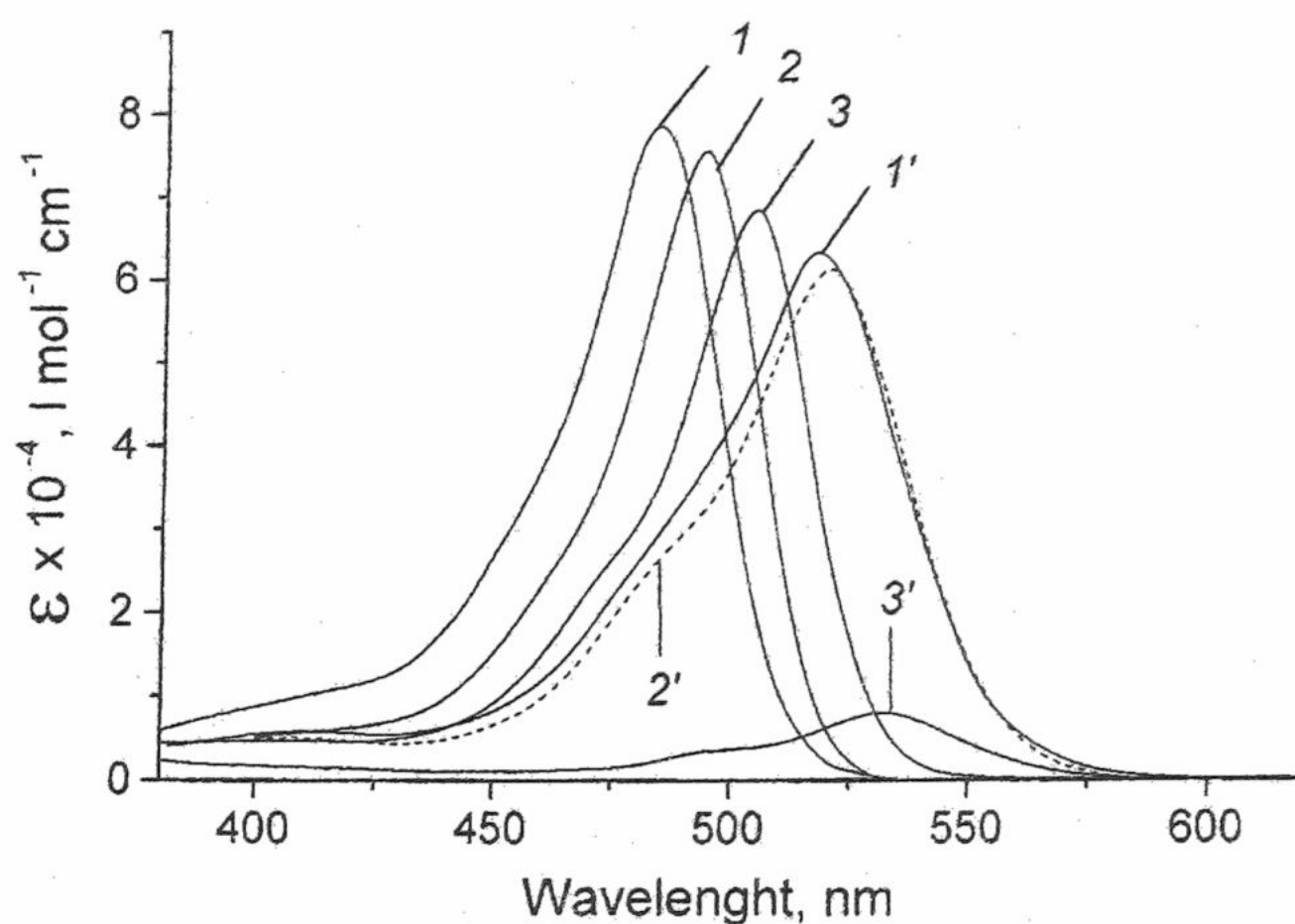


Fig. 7. Absorption spectra of dianions (g, i) mixture of substances (I) - (1-3) and (IV) - (1'-3') in in water pH ≈ 8.5 (1,1'), in 50% aqueous ethanol at pH 6.9 (2,2') and in n-pentyl alcohol + $4 \cdot 10^{-4}$ M Veronal + $1.6 \cdot 10^{-4}$ M BuONa (3,3').

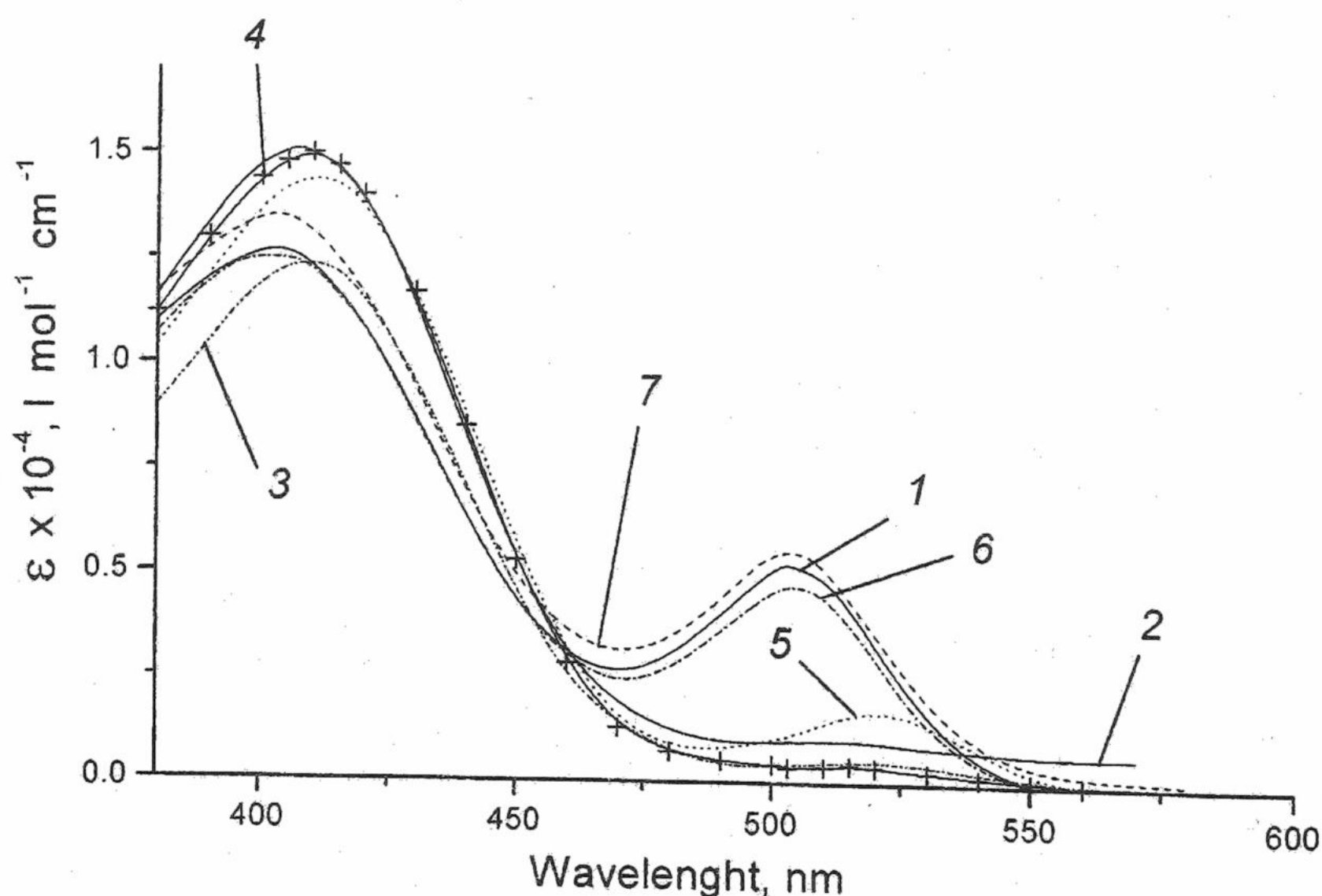


Fig. 8. Absorption spectra of 2,4,5,7-tetranitrofluorescein (V) dianions (g, i) mixture in different media: 1 - water, 2 - 50% aqueous ethanol, 3 - n-pentyl alcohol + $4 \cdot 10^{-4}$ M Veronal + $1.6 \cdot 10^{-4}$ M BuONa, 4 - 0.01 M Brij 35 in water, 5 - 0.003 M cetyltrimethylammonium bromide in water, 6 - 0.016 M sodium dodecylsulphate in water, 7 - 0.092 M sodium dodecylsulphate in water. In micellar media pH 6.9.

Since the only difference between cations (a) of isomeric substances (II) and (III) is position of substituents in relation to hydroxygroup, it is convenient to assume equal acidity ($pK_{O,OH}$) of these groups. But, as appeared, substance (II) completely turns into cation (a) in sulphuric acid just at $H_0 - 7.6$, whereas dye (III) remains in form of colourless lactone (d) even at $H_0 - 8.6$. Thus the difference in ability of these nitrocompounds for protonation clearly demonstrates high stability of neutral lactone (d) of substance (III) as compared with substance (II) in this medium, in agreement to the equation:

$$pK_{a0} = pk_{0,OH} - \lg(1 + K_{T0}), \quad (4)$$

This coincides with the relative stability of lactones in acetic acid (K_{T0}).

Generalizing spectral data on neutral (d) and anionic (i) lactones stability of isomeric nitrocompounds (II) and (III) in 50% aqueous ethanol, in surfactant micellar solutions, as well as in acetic acid one may conclude that nitrogroups in 2 and 7 positions stabilize corresponding lactones. And on the other hand the same groups in 4 and 5 positions stabilize quinonoid structures (c) and (g).

It is convenient to compare antithetical effects of 4,5 and 2,7 nitrogroups upon the state of tautomeric equilibrium of dianions using tetranitrofluorescein (V) as an example. The mobility of tautomeric equilibrium of its dianionic form ($g \rightleftharpoons i$) at medium variation is clearly shown in Fig. 8. Judging from spectra of dye (V) dianions in *n*-pentyl alcohol and micellar surfactant solutions the mentioned equilibrium is shifted toward the right in organic phase or micellar pseudophase.

Considering 2,4,5,7-terranitrofluorescein it becomes evident that with nitrogroups in 2 and 7 positions the transformation of mono- and dianions to corresponding lactones (h, i) is further facilitated by the same groups in positions 4 and 5 but not hindered by them, as it can be concluded from comparison of substances (II) and (III). Thus presence of nitrogroups in 2,7-positions of xanthene nucleus appears to be a principal structural factor responsible for propensity of Fluorescein derivatives to closing of lactone cycle.

For Fluorescein nitro derivatives we made an attempt to calculate standard enthalpies of transition of neutral, mono- and dianionic quinonoids (c, f, g) to corresponding lactones (d, h, i) in vacuum. These values are considered as parameters characterizing total influence of all diversities between initial and resulting structures upon the process of lactone cycle formation. The entropy change was treated as constant since the same structure transformation was involved. Quantum-chemical calculations were performed by using the above mentioned technique. As it evidences from calculations (Table 2) for dianions the lactonization is in general a more energetically favourable process than for monoanions which is consistent with the experimental data ($K_{T1} < K_{T2}$). Good concordance is observed between $\Delta H(g \rightarrow i)$ values and tautomeric equilibrium constants for dyes dianions (K_{T2}), confirming the greater stability of tetranitrofluorescein (V) lactonic dianion (i). The high tendency to lactone (d) formation observed for all the neutral forms of compounds (I-V) is in good agreement with calculated $\Delta H(c \rightarrow d)$ values. Contradiction with calculations is observed only for substance (IV) whose monoanions are more inclined to lactonization than dianions as shown experimentally.

Table 2. Calculated standard enthalpies of formation (ΔH) kcal / mol of different acid-base tautomeric forms of Fluorescein nitro derivatives in vacuum

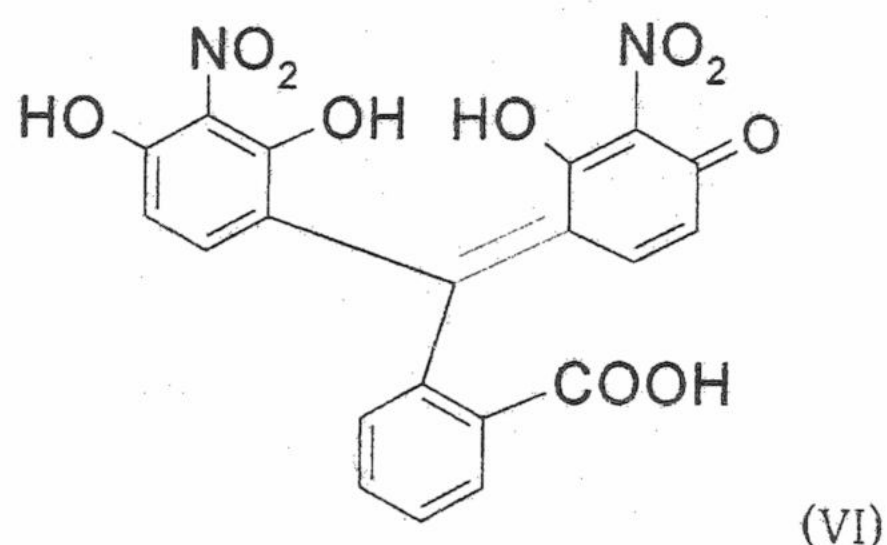
Forms Compounds	c	d	f	h	g	i	Transformation		
							c $\rightarrow$ d	f $\rightarrow$ h	g $\rightarrow$ i
I	-58	-65	-135	-122	-124	-125	-7	13	-1
II	-50	-53	-124	-114	-114	-112	-3	10	2
III	-49	-54	-116	-116	-114	-126	-5	0	-12
IV	-57	-61	-125	-117	-111	-122	-4	8	-11
V	-43	-49	-132	-123	-128	-146	-6	9	-18

The pK_a and K_T values and spectral data obtained for dyes (I-V) allow to believe that on application of these dyes as «Solvent» (for cosmetics) the forms (c, d, f, h) are mostly presented in medium used, whereas under acid and mordant dyeing conditions forms (g, i) are dominating. Therewith the forms (c, f) are responsible for hue in the former case and forms (f, g) – in the latter. Intensity of colour is determined by state of equilibrium between coloured quinonoid (c, f, g) and colourless lactonic (d, h, i) forms. It is higher in polar aprotic solvents similar to acetone, DMSO, DMFA and lower in alcohols. Thus it may be thought that colour brightness of Acid Red 91 dye acceptable for acid dyeing is conditioned by spectral properties of exactly mononitro dye (IV) dianion (g), much less inclined to lactone formation than dinitro product (III), which is included in Cl.

However the knowledge concerning absorption spectra of each form and medium acidity at which they exist doesn't permit to predict the hue and brightness of colour in commercial application. It is caused by difficulty in determining dye forms ratio in non-buffered organic media. Therefore it is reasonable to use buffered systems for exact reproducing of defined colours.

But the processes following pH change are not restricted to the reversible prototropic transformations. As early as 1902 it was noticed [2] that initially yellow alkaline solutions of 4,5-dinitrofluorescein (I) and 2,7-dibromo-4,5-dinitrofluorescein (II) gradually turned deep blue even cold, and under further action of hot alkali became colourless during several hours. Colour of 2,4,5,7-tetranitrofluorescein solution changed neither upon rising pH to 12 nor during standing at this pH for several days [3]. With regard to mentioned above lactonization tendencies it may be presumed that discrepancy in behaviour of these substances in alkaline solutions is due to existence of substances (I) and (II) in this medium predominately in quinonoid form (g), whereas 2,4,5,7-tetranitrofluorescein (V) exists mostly in lactonic form (i). These transformations may occur yet in hot solution of sodium carbonate and lead to poor reproducibility of resulting colour.

Upon the action of acetic acid on deep blue alkaline reaction mixture of dye (I) the orange precipitate yields. It is possible to isolate individual product from this solid, being distinguishable from initial substance in some properties. Judging from elemental analysis and H^1 -NMR data this compound is a dye of Phenolphthalein group bearing partially cleaved pyran cycle - 2-[2,4-dihydroxy-3-nitrophenyl-(2-hydroxy-3-nitro-4-oxo-2,5-cyclohexadienylyden)-methyl]-benzoic acid (VI)



though its structure is unequally proved.

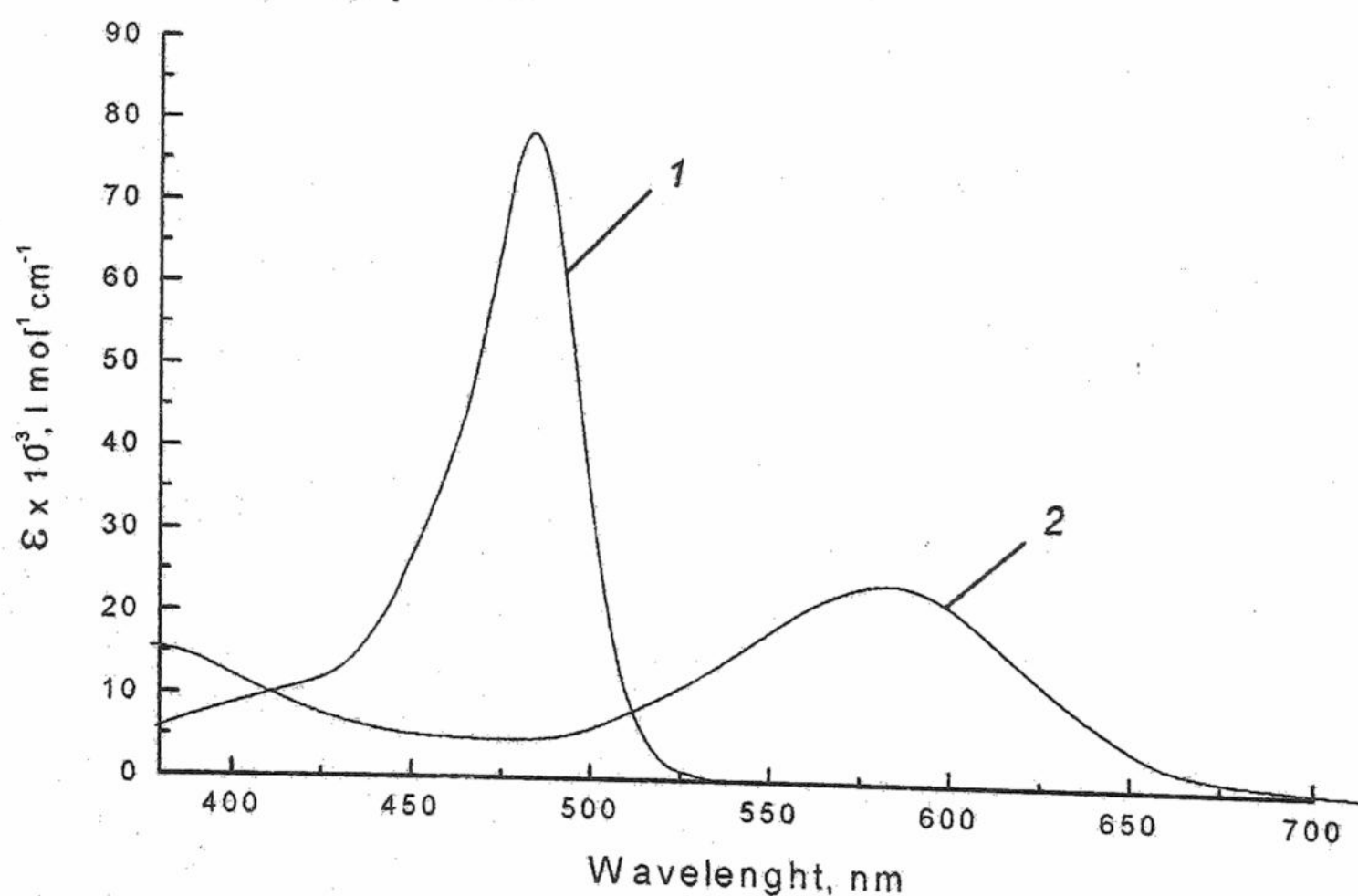


Fig. 9. Absorption spectra of dye (I) in 0.1 M $NaHCO_3$ solution (pH 8.5) and dye (VI) in 0.1 M $NaOH$ solution (pH 13).

Deep blue colour (λ_{max} 580 nm, $lg\epsilon$ 4.37, Fig. 9) of this substance in aqueous solution at $pH > 11$ may be referred to completely ionized form (tetraanion), and at pH 3-4 substance (VI) has almost the same spectrum as a parent compound (I) (λ_{max} 482 nm, $lg\epsilon$ 4.81). At intermediate pH region colour of dye (VI) is greenish-brown and so may be attributed to the mixture of acid-base forms. Owing to these properties it might be reasonable

to have used this substance as acid-base indicator with wide pH range (2–10) of colour variation.

Dye (VI) under action of phosphoric acid or being heated at 90°C during 2 hours forms initial compound (I). 2,7-dibromo-4,5-dinitrofluorescein (II) under action of alkali gives the similar dye of Phenolphthalein group, which slightly differs from dye (VI) in properties, with exception that it begins transformation into parent compound (II) just at 100°C.

References

1. Colour Index International, 3rd Edition. The Society of Dyers and Colourists (1971).
2. Hewitt J.T., Woodforde J. W. C. J. Chem. Soc. 1902. V.81. P. 893-900.
3. Samoylov D.V., El'tsov A. V., Martynova V. P., Zh. Obsh. Khim. (Russ. J. Gen. Chem). 1999. V. 69. 9. P. 1509-1519.
4. Gandin E., Piette J., Lion Y. F. J. Chromatogr. 1982. V.249. 1. P. 393-401.
5. Freidlaender Fortschritte der Thierfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Berlin, Springer Verlag. 1908. Bd.8. S. 18.
6. Levillain P., Fompeydie D. Anal. Chem. 1985. V.57. 13. P. 2561-2563.
7. G. Oster, G.H. Oster, G. Karg. J. Phys. Chem. 1962. V.66. 12. P. 2514-2516.
8. Issa I.M., Issa R.M., Ghoneim M.M. Z. phys. Chem. (Leipzig). 1972. Bd.250. H.3,4. S. 161-173.
9. Amat-Guerri F., Lopez-Gonzalez M. M. C., Sastre R., Martinez-Utrilla R. Dyes and Pigments 1990. V.13. P. 219-232.
10. Mchedlov-Petrosyan N.O., Adamovich L.P., Nikishina L.E. Zh. Anal. Khim. (Russ. J. Anal. Chem.). 1980. V.35. 8. P. 1495-502.
11. Mchedlov-Petrosyan N.O., Romanenko A.V., Nikishina L.E. Zh. Anal. Khim. (Russ. J. Anal. Chem.). 1984. V.39. 8. P. 1395-1403.
12. Mchedlov-Petrosyan N.O. Zh. Anal. Khim. (Russ. J. Anal. Chem.). 1986. V.41. 10. P.1771-1779.
13. Mchedlov-Petrosyan N.O., Salinas Mayorga R., Surov Yu.N. Zh. Obsch. Khim. (Russ. J. Gen. Chem.) 1991. V.61. 1. P. 225-233.
14. Kozakova E., Čsefalvayova B., Zajacova J. Chem. Zvesti.1982. V.36. 1. P.345-351.
15. Mchedlov-Petrosyan N.O., Salinas Mayorga R. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1992. V.88. 20. P. 3025-3032.
16. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kleshchevnikova V.N. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V.90. 4. P. 629-640.
17. Reed W., Politi M. J., Fendler J. H. J. Am. Chem. Soc. 1981. V.103. 15. P. 4591-4593.

Поступила в редакцию 13 марта 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). **А.В.Ельцов**, Д.В.Самойлов, Н.О.Мchedlov-Петросян. К вопросу о колористических свойствах некоторых ксантеновых красителей.

Положение кислотно-основных и таутомерных равновесий нитропроизводных Флуоресцеина весьма чувствительны к числу нитрогрупп и положению их в молекуле красителя. Ксантеновые красители с нитрогруппами в положениях 2 и 7 образуют анионные лактоны, ответственные за снижение интенсивности поглощения света. Такие соединения демонстрируют высокую подвижность таутомерного равновесия (хиноидный анион) $\rightleftharpoons$ (лактонный анион) при переходе от воды к мицеллярным растворам коллоидных ПАВ. 4,5-Динитропроизводные проявляют сходство с галогенпроизводными и не образуют анионов-лактонов. Процессы, протекающие при изменении pH в широких пределах, не ограничиваются обратимыми протолитическими превращениями: 4,5-динитропроизводные при действии холодной щелочи образуют глубокоокрашенные интермедиаты с частично разомкнутым пирановым циклом. Реакция легко обратима при действии кислоты или при нагревании.

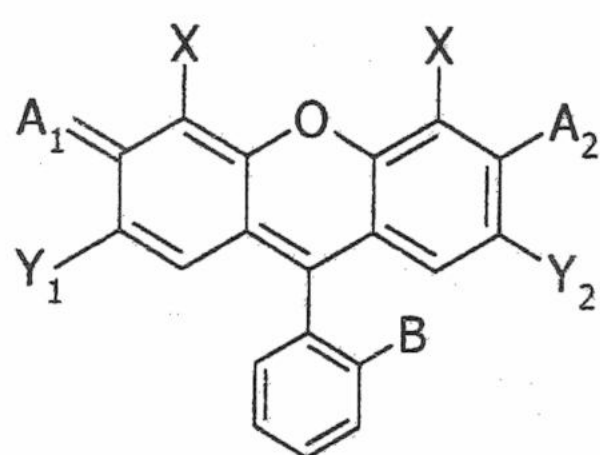
УДК 547.633.6

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ФЛЮОРЕСЦЕИНОВ.

© 2000 Д.В.Самойлов*, Н.И.Ртищев*, А.В.Ельцов*

Параметры люминесценции нитропроизводных Флуоресцеина сильно зависят от положения нитрогрупп и природы среды. Увеличение количества нитрогрупп в ксантеновом ядре, особенно в положениях 2,7, повышает квантовый выход флуоресценции. Положение длинноволновых максимумов поглощения и люминесценции обусловлено гипсохромным (гипсофлорным) эффектом 4,5-нитрогрупп и батохромным (батофлорным) – 2,7-нитрогрупп. Для 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина показано, что интенсивная флуоресценция характерна для фенолятных хиноидных анионов (собственно красителей). В отличие от полигалоидфлуоресцеинов, у 4,5-динитропроизводных безызлучательная диссипация энергии возбуждения в растворе протекает преимущественно через синглетное состояние.

Ксантеновые красители – хорошо изученные органические люминофоры. Излучательные процессы в их молекулах очень чувствительны к природе и количеству введенных в собственно ксантеновое ядро заместителей, в особенности атомов галоидов [1,2].



X, Y₁, Y₂, Z = H (I); X = Y₁, Y₂ = Br, Z = H – (II);
 X, Y₁, Y₂ = I, Z = H (III); X = NO₂, Y₁, Y₂, Z = H – (IV);
 X = NO₂, Y₁, Y₂ = Br, Z = H (V); X, Y₁, Y₂ = NO₂, Z = H (VI);
 X = Br, Y₁ = NO₂, Y₂, Z = H (VII); X = Br, Y₁, Y₂ = NO₂, Z = H (VIII);
 A₁ = O, A₂ = O⁻, B = COO⁻ дианион (а);
 A₁ = O, A₂ = O⁻, B = COOH фенолятный моноанион (б);
 A₁ = O, A₂ = OH, B = COO⁻ карбоксилатный моноанион (в);
 A₁ = O, A₂ = OH, B = COOH нейтральный хиноид (г);
 A₁ = OH⁺, A₂ = OH, B = COOH катион (д).

Рис.1

Так два атома брома в 4,5 положениях сдвигают максимум поглощения (λ_a) и флуоресценции (λ_f) дианиона (а) в длинноволновую область на ~14 нм относительно дианиона Флуоресцеина (I), а в 2,7 положениях – λ_a и λ_f еще ~10 нм в воде [3]. Величина Φ_f уменьшается с 0.92 до 0.44 при первом замещении и до 0.20 – при втором. У Эозина (II) излучательная константа скорости (k_f) практически не отличается от Флуоресцеина ($1.61 \cdot 10^8$ и $1.40 \cdot 10^8$ с⁻¹), тогда как безызлучательная (k_{nr}) возрастает в 40 раз (от $0.14 \cdot 10^8$ до $5.61 \cdot 10^8$ с⁻¹), а Стоксов сдвиг на 150 см⁻¹ меньше. Введение четырех атомов йода дает батохромный сдвиг λ_a 35 нм, и батофлорный – λ_f 65 нм относительно Флуоресцеина в воде, при этом Φ_f падает до 0.02, а k_{nr} у Эритрозина (III) в 600 раз больше, чем у Флуоресцеина, при той же k_f [4]. Менее выраженный, но аналогичный эффект у галогенов в фталевом остатке [5].

Таким образом «тяжелые атомы» в качестве заместителей в ксантеновом ядре резко повышает эффективность безызлучательной диссипации энергии, что приводит к снижению Φ_f , за счет усиления спин-орбитального взаимодействия. Изучая нитропроизводные Флуоресцеина, мы обнаружили сильную люминесценцию их растворов в ДМСО и ацетоне. Это наблюдение казалось необычными, поскольку нитрогруппа, по сложившимся представлениям, способствует безызлучательной диссипации энергии возбуждения из-за появления в молекуле нового низкорасположенного триплетного уровня nl^* -природы [7].

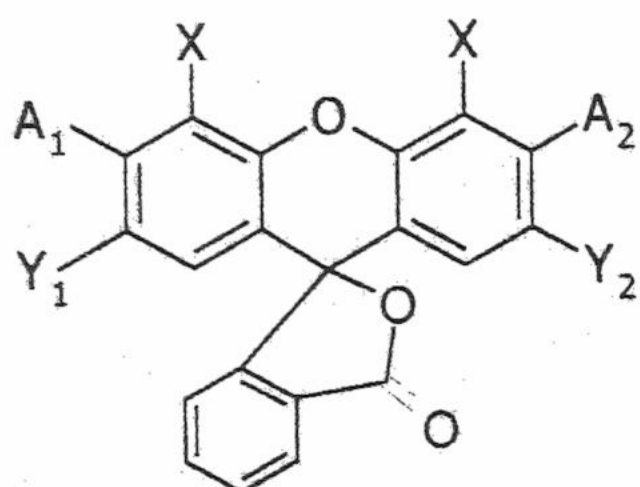
* Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет), Россия, 198013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

Более того, этот заместитель считается эффективным внутримолекулярным тушителем люминесценции [8].

С целью изучения влияния количества и положения нитрогрупп на спектрально-люминесцентные параметры нитропроизводных Флуоресцеина мы исследовали 4,5-динитрофлуоресцеин (IV), 2,7-дибром-4,5-динитрофлуоресцеин (V) 4,5-дибром-2,7-динитрофлуоресцеин (VI), 4,5-дибром-2-нитрофлуоресцеин (VII) 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеин (VIII) [9] в органических растворителях.

Растворители изменяют соотношение кислотно-основных и таутомерных форм ксантеновых красителей в растворах [10]. Судя по немногим работам, эти формы различаются по люминесцентным свойствам [11-13]. При исследовании люминесцентных свойств производных Флуоресцеина не всегда принималось во внимание состояния этих равновесий в разных средах, что приводило к смешению химического и физического факторов влияния среды. Отмечалось, что максимумы поглощения и люминесценции сдвигаются в длинноволновую область при ионизации гидроксигрупп [10-12]. Так, для Флуоресцеина в воде для хиноидного дианиона (а) λ_a 492 нм, λ_f 501 нм, ϕ_f 0.92-0.93, катиона (д) — λ_a 437 нм, ϕ_f 0.8-0.9 [11-13], хотя по данным работы [11] эта форма не люминесцирует. Также практически не люминесцирует нейтральный хиноид. Важное отличие производных Флуоресцеина с акцепторами в ксантеновом ядре от состоит в том, что для них моноанион имеет фенолятную (б), а не карбоксилатную (в) форму [10].

Исходя из сравнения значений pK_a и спектров поглощения нитропроизводных Флуоресцеина в серии растворителей и анионов (а) и (б) Эозина (II) 95%-ном этаноле, нам удалось с достаточной уверенностью отнести полученные параметры люминесценции к хромофору с ионизованными гидроксигруппами — формы (а, б, ж, з). Люминесценция лактонных таутомеров (е-з) (рис. 2) ксантеновых красителей до сих пор не изучали, по-



- $A_1 = OH, A_2 = OH$, — нейтральный лактон (е);
 $A_1 = OH, A_2 = O^-$ — лактонный моноанион (ж);
 $A_1 = O^-, A_2 = O^-$ — лактонный дианион (з).

Рис. 2.

скольку эти структуры не поглощают в характерной для окрашенных форм области 450-520 нм, где обычно проводили возбуждение.

При возбуждении нейтрального (е) и дианионного (з) лактонов соединения (VI) в области 366 и 410 нм соответственно, мы не обнаружили люминесценцию с квантовым выходом более 0.001.

Для 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина в 50% водном этаноле люминесцентные свойства моно- (б) ϕ_f 0.11 и дианиона (а) ϕ_f 0.07, отличаются мало, то есть практически они определяются только ионизацией гидроксигрупп ксантенового хромофора. Можно предположить, что малое различие ϕ_f анионных форм имеет место и для других флуоресцеинов с акцепторами в ксантеновом ядре, поскольку для них хромофоры моно- (а) и дианиона (б) одинаковы. Из этого можно заключить, что установленные люминесцентные свойства относятся к глубокоокрашенным хиноидным формам — (а) и (б).

Величины ϕ_f анионов нитропроизводных Флуоресцеина в спиртовых растворах находятся в пределах от 0.005 до 0.28, (табл. 1), что в общем отвечает данным для галоидзамещенных Флуоресцеина. Красители можно расположить в порядке убывания ϕ_f в этой среде в следующий ряд: (I) > (II) > (VIII) > (III) > (VI) > (V) > (IV) > (VII). В отличие от всех известных данных по люминесценции нитро- и галоидпроизводных ароматических соединений [7,8,14], увеличение числа нитрогрупп в ксантеновом ядре повышает ϕ_f . При переходе от этанола к ДМСО и особенно к ацетону величина ϕ_f возрастает в несколько раз, достигая в последнем растворителе около 0.7 для соединений (III) и (V).

Положение максимума поглощения и флуоресценции анионов нитрофлуоресцеинов определяются не только количеством, но и положением нитрогрупп, и является сочетанием гипсохромного (гипсофлорного) эффекта 4 и 5 замещения и батохромного (батифлорного) — 2 и 7. Например в этанольном растворе суммарная величина сдвига относительно аниона Эозина принимает значения: λ_a от -29 до $+12$ нм, а λ_f от -23 до $+31$ нм. Одна нитрогруппа в положении 2 сдвигает оба максимума так же как 2 атома брома в положении 2,7. В порядке возрастания λ_f производные Флуоресцеина располагаются в ряд: (IV) < (I) < (V) < (VIII) < (VII) < (II) < (III) < (VI). Усиление водородных связей между молекулой красителя и растворителем с одной стороны открывает возможность для колебательной релаксации возбуждения через связанный растворитель [15], а с другой приводит к увеличению S_0-S_1 расщепления [4,16], поэтому нельзя однозначно предсказать воздействие этого фактора на ϕ_f . В случае нитропроизводных в серии растворителей с различной силой водородных связей не наблюдается отчетливой закономерности между величинами ϕ_f и параметрами растворителя.

Таблица. 1. Спектрально-люминесцентные свойства анионов нитропроизводных Флуоресцеина в этаноле, содержащем 10^{-3} моль/л NaOH

Соединение	λ_a , нм	$\nu_a \cdot 10^{-3}$, см $^{-1}$	λ_f , нм	$\nu_f \cdot 10^{-3}$, см $^{-1}$	$\Delta\nu_c \cdot 10^{-3}$, см $^{-1}$	ϕ_f
(I)	499	20.0	520	19.2	0.8	0.95
(II)	527	19.0	550	18.2	0.8	0.69
(III)	532	18.8	551	18.2	0.6	0.08
(IV)	497	20.1	518	19.3	0.8	0.006
(V)	516	19.4	526	19.0	0.4	0.012
(VI)	539	18.6	581	17.1	1.5	0.027
(VII)	526	19.0	562	17.7	1.3	0.005
(VIII)	522	19.2	552	18.1	1.1	0.28

Примечание: общая концентрация соединений: $(0.8-1.2) \cdot 10^{-4}$ моль/л при измерении спектров поглощения и определении ϕ_f и $\sim 10^{-5}$ моль/л — при регистрации спектров флуоресценции. При этом концентрация собственно красителей (а, б) не более 10^{-5} моль/л

В изученных растворителях нитрофлуоресцеины располагаются в одинаковый ряд в порядке возрастания λ_a и λ_f ; оба максимума сдвигаются в длинноволновую область относительно воды, наибольший (в среднем 30 нм) сдвиг вызывает ДМСО, а наименьший (в среднем 15 нм) 50%-ый этанол. Полный ряд для растворителей имеет вид: 50% Этанол < Этанол < Ацетон < ДМСО в порядке увеличения батохромного и батифлорного сдвигов.

Величины стоксовых сдвигов ($\Delta\nu_c$) для спиртовых растворов нитропроизводных находятся в пределах $820-1430$ см $^{-1}$. В порядке убывания с замещенные Флуоресцеины можно расположить в ряд: (VI) > (VII) > (VIII) > (IV) > (I) > (II) > (III) > (V), то есть имеет место та же закономерность влияния положения нитрогрупп на этот параметр, как для λ_a , λ_f . Во всей серии растворителей эта последовательность сохраняется. Растворители занимают следующие положения по порядку увеличения $\Delta\nu_c$: Этанол < ДМСО < Ацетон < 50% Этанол.

В этанольных стеклах при 77 К, величина ϕ_f для 4,5-нитропроизводных Флуоресцеина, в отличие от галогенпроизводных, резко возрастает: в 70 раз для (IV) и в 58 раз для (V) тогда как квантовый выход фосфоресценции (ϕ_{ph}) не превышает 0.02. У остальных нитропроизводных (VI-VIII) при замораживании фосфоресценция вовсе не наблюдалась ($\phi_{ph} < 0.001$). То есть можно ожидать, что заселение триплетов при 295 К для этих соединений почти не происходит. Из этого следует, что безызлучательная дезактивация молекул нитрофлуоресцеинов при 295 К протекает в основном из S_1 -состояния. Анионы соединений (VI) и (VIII), склонные к замыканию лактонного цикла, практически полно-

стью лактонизируются в стеклах этанола, и поэтому для них параметры фосфоресценции определить не удалось. Энергия триплетного уровня (E_{T1}), определенная из спектров фосфоресценции, для нитропроизводных находится в пределах $16.0-17.38 \text{ см}^{-1}$ и возрастает в ряду: (VII) < (II) < (V) < (I) < (IV), а величина $S_1 T$ -расщепления ($3.25-3.82 \text{ см}^{-1}$) в ряду: (II) < (IV) < (I) < (V). По влиянию на эти параметры, нитрогруппа мало отличается от галогена.

Экспериментальная часть

Обзорные электронные спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре Spesord M-40. Установка для проведения люминесцентных измерений состояла из универсального осветителя с лампой ДРШ-500, стабилизированной по световому потоку, с монохроматором SPM2 (кварцевая призма). Наблюдение люминесценции осуществлялось под прямым углом. При съемке спектров применялась автоматическая запись по односторонней схеме: монохроматор SPM2 – фотоумножитель ФЭУ-119 (300-800 нм) – усилитель постоянного тока ИМТ-05 – самописец ПДП4-002. Спектральная ширина щели не превышала 300 см^{-1} . Спектры пересчитывали на шкалу частот с учетом спектральной чувствительности установки, которую определяли с помощью ленточной лампы накаливания СИ 10-300У, стабилизированной по напряжению, и расчетных таблиц. Фосфоресценцию выделяли при помощи фосфороскопа: вращающийся стакан с прорезями, одна против другой, внутри которого помещали сосуд Дьюара из кварцевого стекла, в который погружали цилиндрическую кварцевую кювету, рабочий слой 2-3 мм. Частота вращения стакана 50 Гц, соотношение длительностей светового и темного периодов 1:3.

Квантовые выходы флуоресценции в растворах определяли относительным методом. В качестве стандартов использовали растворы Эозина и Флуоресцеина в 0.1 моль/л NaOH, а также Родамина 6Ж в этаноле. Квантовые выходы фосфоресценции и низкотемпературной флуоресценции были измерены методом внутреннего стандарта, чтобы устранить ошибки, связанные с растрескиванием спиртовых стекол, приводящим к неконтролируемому рассеянию возбуждающего и эмитирующего света. В качестве внутреннего стандарта использовали Флуоресцеин и Эозин. Растворы стандарта и исследуемых объектов, имеющие одинаковые оптические плотности в полосе возбуждающего света при 295 К, смешивали в соотношении 1:1 и замораживали в слое ~2 мм.

Литература.

1. McClure D.S., Blake N.W., Hanst P.L. J. Phys. Chem. 1954. V.22. №2. P.255-258.
2. Lessing H.F., Richardt D., Von Jena F. J. Mol. Struct. 1982. V.84. №3-4. P. 281-292.
3. Матвеев А.М., Щербов Д.П., Ахметова С. Д. ЖАХ. 1979. Т.34. №6. С. 1049-57.
4. Flemming G.R., Knight A.W.E., Morris J.M., Morrison R.J.S., Robinson G.W. J. Am. Chem. Soc. 1977. V.99. №13. P. 4306-4310.
5. Elcov A.W., Smirnova N.P., Ponyaev A.I., Martinova W.P. J. Luminescence. 1990. V.47. №1. P.99-105.
6. Yoshinobu N. Hirochika S. Katsumi T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. V.65. №11. P.887-2893.
7. Carsey T.P., Findley G.L., McGlynn S.P. J. Am. Chem. Soc. 1979. V.101. №20. P.4502-4510.
8. Capellos C., Suyarnayanan K. J. Am. Chem. Soc. 1982. V.104. №1. P.253-259.
9. Самойлов Д.В., Мартынова В.П., Ельцов А.В. ЖОХ. 1999. Т.69. Вып.9. С.1450-1460.
10. Мчедлов-Петросян Н.О. Межвузовский сборник "Теоретические методы описания свойств растворов". Иваново. 1987. С.93-103.
11. Sjback R., Nygren J., Kubista M. Spectrochim. Acta. 1995. V.18. P.179-198.
12. Martin M., Lindquist L. J. Lumin. 1975. V.10. №6. P.381-90.
13. Привалова Н.Ю., Фофонова Р.М. ЖФХ. 1982. Т.56. №2. С.3023-3025.
14. Nakagaki R., Mutai K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V.69. №2. P.261-274.

Поступила в редакцию 17 мая 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. № 477. Chemical Series. Issue 5(28). D.V.Samoylov, N.I.Rtischev, A.V.El'tsov. Luminescence of nitrosubstituted Fluoresceins.

Luminescence of Fluorescein derivatives bearing nitrogroups in the xantene nucleus is studied for the first time.