

О.О.Васильев, О.О.Беляева, Ю.Б. Висоцкий РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРИЧНИХ ПОЛЯРИЗУЄМОСТЕЙ ВУГЛЕВОДНІВ В РАМКАХ СУПЕРПОЗИЦІЙНО-АДИТИВНОГО ПІДХОДА

Запропонований раніше суперпозиційно-адитивний підхід, що вже показав високу точність при описанні структурних і фізико-хімічних параметрів насичених і ненасичених систем, в даній роботі апробовано в розрахунках тензору електричній поляризуємості заміщених вуглеводнів. Розглянуто три суперпозиційно-адитивні схеми, що різняться ступенем взаємного накладення молекулярних графів. Показано, що значення, отримані в рамках кожної з запропонованих схем, з високим ступенем точності відтворюють наявні експериментальні дані.

Ключові слова: суперпозиційно-адитивний підхід, тензор електричній поляризуємості, заміщені вуглеводні.

A.O. Vasylyev, E.A. Belyaeva, Yu.B. Vysotsky CALCULATIONS OF THE ELECTRIC POLARIZATION OF THE HYDROCARBONES IN THE FRAMEWORK OF THE SUPERPOSITION-ADDITIVE APPROACH

Superposition-additive approach which was proposed earlier has shown a high accuracy in description of the thermodynamic parameters of formation and atomisation of conjugate systems, their dipole polarisability, molecular diamagnetic susceptibility, π -electronic ring currents, structural and physico-chemical parameters of the saturated and unsaturated systems.

The superposition-additive approach is based on the transferability of atomic properties and the additivity of molecular properties; the essence of the procedure is the assumption that when two molecular graphs are virtually superimposed, the properties of the constituent atoms remain unchanged. If the same superposition can be constructed in two different ways, each one involving two entities (ions, radicals, clusters etc.), it becomes possible to calculate the structure and properties of one of these entities, the structure and properties of the remaining three entities being known.

In this paper this approach was probed in the calculations of the tensor of electric polarization of the substituted hydrocarbons. There are three superposition-additive schemes, which are differ with the level of mutual overlapping of the molecular graphs. The values which were gotten in the framework of the each scheme reproduce present experimental data with high level of accuracy.

Key words: superposition-additive approach, tensor of electric polarization, substituted hydrocarbons.

Васильев Алексей Олегович – ассистент кафедры экологии, физики и безопасности жизнедеятельности, Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского, Донецк, Украина.

Беляева Елена Александровна – канд.хим.наук, доцент кафедры физической и органической химии, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина; e-mail: eabelyaeva@mail.ru.

Висоцкий Юрий Борисович – д-р хим.наук, профессор, зав. кафедрой физической и органической химии, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.

УДК (543.422.3-74 + 543.429.23) : 544.18

Т.Г. Тюрина, канд.хим.наук, ст.науч.сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины г. Донецк)

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ МОНОМЕРОВ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Установлена зависимость длины и порядка связей $C^1=C^2$ и $C=O$ или заряда на атомах углерода C^1 и C^2 с частотой полосы их валентных колебаний в ИК или величиной химического сдвига в ^{13}C ЯМР спектрах разбавленных растворов виниловых, аллиловых и циклических кислородсодержащих мономеров для радикальной (со)полимеризации.

Ключевые слова: длина, порядок, двойная связь, заряд на атомах углерода, частота валентных колебаний, химический сдвиг, структурно-спектральная взаимосвязь.

Разработка теории и методов расчета свойств веществ, исходя из сведений о строении молекул, составляет одну из центральных проблем современной химии [1, 2]. Ее решение дает более полные и глубокие сведения о строении молекул и химической связи, валентности, взаимном влиянии несвязанных атомов, реакционной способности. В этом важную роль играют расчетные методы, которые позволяют предсказывать характеристики вещества (прежде, чем оно синтезировано, а свойство измерено) и тем самым выбрать из многих соединений те, которые, согласно прогнозу, удовлетворяют поставленным требованиям. Это закладывает научные основы создания новых веществ с заданными свойствами.

Корреляционные модели «структура – свойство» в основном нацелены на количественный расчет термодимических характеристик, физико-химических свойств веществ, чаще всего теплоты образования, температуры кипения, плавления и т. п., или предсказания биологической активности органических соединений, исходя из структуры их молекулы в целом или ее фрагментов, например [3-7]. В то же время существует необходимость прогнозирования активности соединений в определенных реакционных сериях либо выявления их конформационных особенностей на основании результатов спектроскопических исследований [8-12].

Целью настоящей работы является установление закономерностей, связывающих спектральные и расчетные характеристики групп С=C в молекулах виниловых, аллиловых и циклических кислородсодержащих мономеров для радикальной (со)полимеризации.

Известно, что чем выше порядок связи, тем прочнее связаны между собой атомы и тем короче сама связь. Однако с помощью этого общего положения иллюстрируют обычно различия свойств одинарной и кратных С-С связей. Мы сопоставили электронную заселенность, т. е. порядок связи $S^1=C^2$ ($\rho_{C=C}$) и ее длину ($l_{C=C}$) по данным расчета методом AM1 [13] (табл. 1) структур молекул виниловых (стирол; акрилонитрил (АН), метилметакрилат (ММА), N-винилпирролидон (ВП)) и аллиловых (диаллилфталат (ДАФ), диэтиленгликольбисаллилкарбонат (ДБ)) мономеров общей формулы $S^1H_2=C^2R_1R_2$, где $R_1 = H$ или CH_3 , R_2 – заместитель различной природы. При этом нашли, что они образуют единую линейную зависимость со степенью корреляции $R = 0.986$:

$$\rho_{C=C} = (11.3 \pm 0.3) - (7.0 \pm 0.3) \times l_{C=C} \quad (1)$$

В этот ряд не входит малеиновый ангидрид (МА) – циклический симметричный мономер, в молекуле которого связь С=C сопряжена с двумя группами С=О. Объединение данных по величинам длины и порядка связи С=C для рассмотренных здесь виниловых и аллиловых мономеров свидетельствуют, что она имеет в них однотипный характер, и на ее свойства влияет природа заместителей при атоме C^2 . Увеличение полярности заместителя R_2 в ряду $CH_2OC(=O) < Ph \approx C \equiv N < C(=O)OR < N(\text{цикл})$ приводит к увеличению степени делокализации или уменьшению порядка связи и ее удлинению. Наиболее реакционноспособная в радикальном присоединении группа виниловой связи в молекуле ВП характеризуется наименьшим порядком (1.875) и наибольшей длиной – 1.343 Å. Напротив, наименее активная группа С=C в молекуле аллилового мономера ДБ имеет наибольший порядок (1.962-1.964) и наименьшую длину связи – 1.33 Å.

Таблица 1. Расчетные (AM1) параметры кратных связей в мономерах и частоты их валентных колебаний (ν , cm^{-1}) в ИК спектрах

Мономер	Параметры связи C=C		$\nu_{\text{C=C}}$	Параметры связи C=O		$\nu_{\text{C=O}}$
	Длина, Å	Порядок		Длина, Å	Порядок	
АН	1.334	1.928	1615	-	-	-
Стирол	1.334	1.925	1630	-	-	-
<i>транс</i> -ММА	1.338	1.899	1640	1.234	1.792	1726
<i>цис</i> -ММА	1.341	1.894		1.236	1.782	
ДАФ1	1.330	1.964	1650	1.233	1.802	1733
	1.330	1.964		1.232	1.805	
ДАФ2	1.330	1.964		1.231	1.814	
	1.330	1.964		1.234	1.795	
ДБ1	1.330	1.964	1660	1.225	1.744	1750
	1.330	1.962		1.229	1.704	
ДБ2	1.323	1.964		1.225	1.739	
	1.330	1.962		1.229	1.705	
ВП	1.343	1.875	1629	1.238	1.795	1716
МА	1.349	1.909	1590	1.217	1.907	1785
Сп-М	1.331	1.887	1690	-	-	-
КА	1.340	1.828	1670	-	-	-

Данные для циклических мономеров – 8-метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксапиро[4,4]нонана (Сп-М) и 9-метил-4-метилен-3,5-диоксабицикло-[5,4,0]ундекана (КА) с группой $\text{O-C(=CH}_2\text{)-}$ ложатся на вторую прямую, имеющую близкий к зависимости (1) наклон, равный -6.6, однако для обоснованного вывода о наличии такой закономерности необходимо иметь больший набор мономеров этого типа.

Поскольку в кислородсодержащих мономерах на реакционную способность виниловой группы и активность мономеров в межмолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии и Н-связывании влияют свойства сопряженной с ней карбонильной группы, рассмотрели также корреляцию между порядком и длиной C=O связи. Отметим, что для ММА учитывали параметры этой группы в *цис*- и *транс*-изомерах, а для ДАФ и ДБ - обеих групп в двух свернутых изомерах [14]. Оказалось, что линейная зависимость ($R = 0.986$) вида:

$$\rho_{\text{C=O}} = (9.8 \pm 0.1) - (6.5 \pm 0.1) \times l_{\text{C=O}}, \quad (2)$$

описывает данные для ММА, ДАФ и МА, в которых имеется группа C=C-C(=O)-O . Точка, соответствующая данным для ВП, находится хотя и близко к этой прямой, однако не входит в нее, вероятно, из-за наличия в молекуле этого мономера p - π сопряжения через атом азота в цепи C=C-N-C(=O) . Из найденной зависимости выпадают также результаты для двух карбонатных групп ДБ, которые образуют отдельную прямую. Таким образом, наблюдается разделение зависимостей « $\rho_{\text{C=O}} - l_{\text{C=O}}$ » по типу карбонильной группы – сложноэфирная, карбонатная или с сопряжением через гетероатом.

Наличие сопряжения между группой C=C и заместителем при C^2 , главным образом C=O, и его изменение в рассматриваемых мономерах прослеживалось при сопоставлении их электронных спектров, так как вследствие сопряжения полоса поглощения хромофора C=C сдвигается в сторону больших длин волн по сравнению с 180-200 нм для изолированной группы [15]. Положение λ_{max} (нм) АН (207) < ММА (209) \approx МА (210) \ll ВП (232) в некоторой степени совпадает с полученными зависимостями (1) и (2), однако

сопоставление данных длины и порядка связи в большей степени позволяет понять характер сопряжения связей $C=C$ в молекулах мономеров.

Если рассмотреть взаимосвязь частоты валентных колебаний ($\nu_{C=C}$) в ИК спектрах с длиной и порядком связи $C=C$, то оказывается, что при сохранении общей тенденции смещения $\nu_{C=C}$ в низкочастотную область при увеличении длины и уменьшении порядка связи (рис. 1) наблюдается значительный разброс точек, которые аналогично зависимостям (1) можно разделить на два ряда. Линейной зависимостью с $R \sim 0.9$ связаны данные для группы «эфирных» мономеров – ММА, ДАФ, ДБ и ВП. Точки для циклических мономеров – КА и Сп-М расположены параллельно этой зависимости, а у не содержащих атомов кислорода в составе молекулы АН и стирола они находятся ниже. Особняком отстоит точка, относящаяся к молекуле МА, возможно, в силу особенностей строения, не имеющего аналогов среди других мономеров.

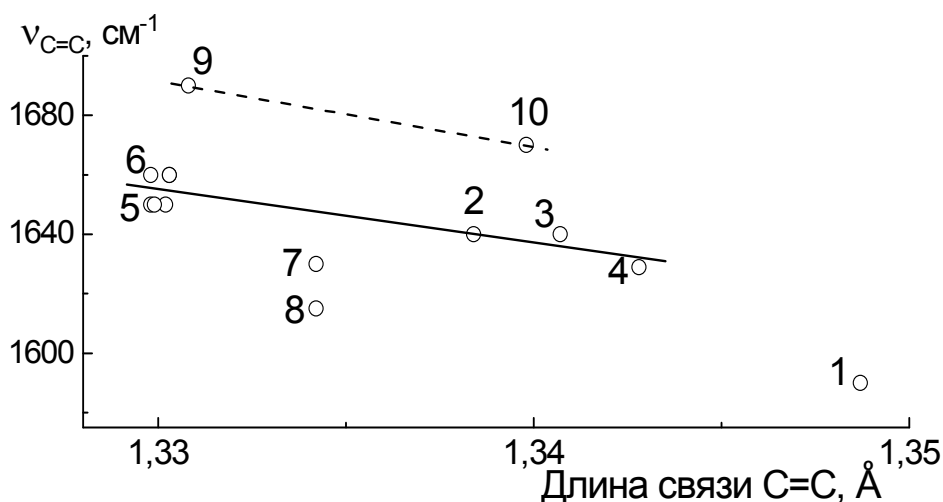


Рис. 1. Зависимость частоты валентных колебаний группы $C=C$ ($\nu_{C=C}$) от длины связи $C=C$ молекул мономеров (табл. 1). Нумерация мономеров: 1 – МА; 2 – *транс*-ММА; 3 – *цис*-ММА; 4 – ВП; 5 – ДАФ; 6 – ДБ; 7 – стирол; 8 – АН; 9 – Сп-М; 10 – КА

Характеристикой делокализации π -электронов связи $C=O$ могут служить частота валентных колебаний этой группы в ИК спектре ($\nu_{C=O}$) [16]. Нами обнаружено, что для рассматриваемых здесь мономеров эти величины (растворы 0.1 моль/л в CCl_4) хорошо коррелируют с длиной связи $C=O$, ее порядком и величиной заряда на атоме кислорода (рис. 2а, б).

$$\nu_{C=O} = (5494 \pm 261) - (3206 \pm 212) \times l_{C=O} \quad (R = 0.950) \quad (3)$$

$$\nu_{C=O} = (1886 \pm 4) + (451 \pm 13) \times q_O \quad (R = 0.997) \quad (4)$$

Зависимость (3) « $\nu_{C=O} - l_{C=O}$ » (рис. 2а) охватывает все данные для кислородсодержащих виниловых и аллиловых мономеров, хотя наблюдается определенный разброс точек. Это количественно выражается в величине коэффициента R (0.950) и, скорее всего, связано с различной степенью сопряжения между группами $C=C$ и $C=O$. Более четко эти различия прослеживаются при сопоставлении $\nu_{C=O}$ и величины заряда q_O (рис. 2б). Линейная зависимость (4) с высоким значением R охватывает только мономеры со сложноэфирной группой и МА. В общую корреляцию, как и в случае уравнения (2), не укладываются данные для ВП, в котором цепь сопряжения включает атом азота, а также для ДБ, возможно, из-за отсутствия сопряжения в его молекуле.

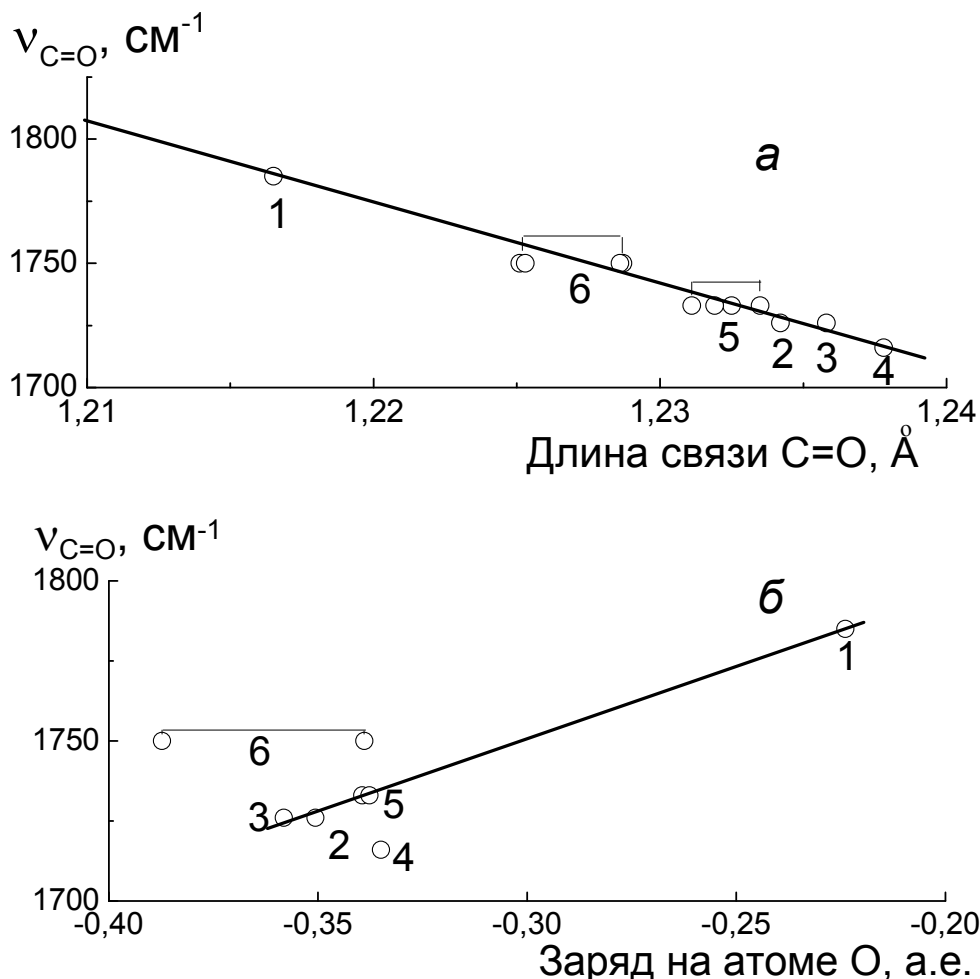


Рис. 2. Зависимость частоты валентных колебаний группы C=O ($\nu_{C=O}$) от расчетных параметров молекул мономеров: длины (а) и заряда на карбонильном атоме кислорода (б). Нумерация мономеров по рис. 1

Перейти от характеристики групп к свойствам отдельных атомов соединения можно с привлечением данных ЯМР, так как химические сдвиги ядер ¹³C (δ_C) связаны с электронной плотностью на соответствующих атомах [8-10]. Поэтому с помощью спектроскопии ЯМР ¹³C можно получить дополнительную информацию об электронном строении изучаемых мономеров и оценить относительную интенсивность p - π сопряжения в ряду кислородсодержащих мономеров. Например, ранее отмечалось, что химический сдвиг ненасыщенной метиленовой группы в кетенацеталях зависит от степени p - π конъюгации двух кислородных атомов с двойной C=C связью [11, 12], причем меньшая величина химического сдвига атома C¹ (CH₂=) соответствует более высокой реакционной способности кетенацеталя. Мы проанализировали взаимосвязь между химическим сдвигом атома C¹ или β -C (δ_{C1}) двойной связи и расчетной плотности заряда на нем (q_{C1}) для выбранных мономеров (рис. 3а). Найдено, что между ними имеется зависимость, которая может быть выражена линейным уравнением ($R = 0.975$):

$$\delta_{C1} = (153 \pm 3) + (185 \pm 13) \times q_{C1} \quad (5)$$

Полученный наклон зависимости (5) хорошо согласуется с известными данными (160-200 м. д. на электрон) [9], однако результаты для молекул АН, КА и Сп-М образуют другую прямую (рис. 3а, точки 8-10), тангенс угла наклона

которой равен 625 м. д. на электрон, т. е. в 3 раза больше. Пока трудно дать объяснение такого результата. Вместе с тем общим для всех мономеров является то, что большее экранирование (меньшая величина δ_{C1}) связано с большей величиной отрицательного заряда на C^1 и изменение активности мономера можно трактовать с позиций изменения заряда на атомах виниловой группы, поскольку близкая по характеру взаимосвязь найдена также между δ_{C2} и q_{C2} (рис. 3б). Существование таких корреляций показывает, что изменение зарядов атомов при взаимодействии между молекулами, полученное в расчете, можно связывать со смещениями их δ_C в растворе. Более того, все величины химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C являются в большей или меньшей степени зависимыми от концентрации мономера [17], что можно трактовать как следствие изменения распределения электронной плотности молекулы при ее связывании в самоассоциат.

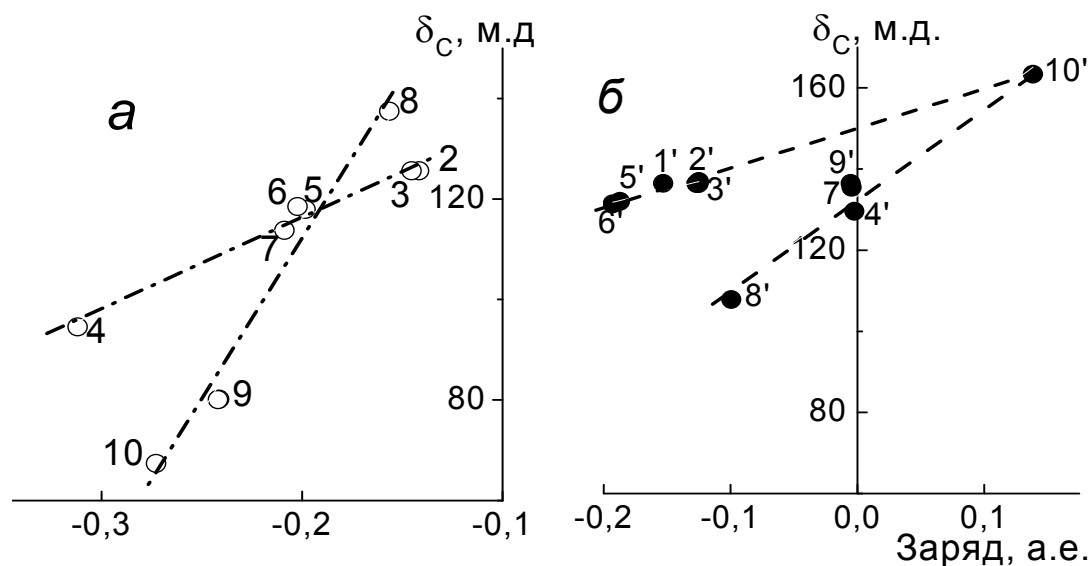


Рис. 3. Зависимость величины химического сдвига атомов двойной связи мономеров C^1 (δ_{C1} , а) и C^2 (δ_{C2} , б) от заряда на них. Нумерация мономеров по рис. 1

Проведенный анализ показывает, что на электронную заселенность связи $C=C$ в изучаемых мономерах существенно влияет природа сопряженного с ней заместителя. Наибольшей активности в донорно-акцепторном взаимодействии можно ожидать от мономеров, имеющих наименьшие величины частот валентных колебаний групп $C=C$ и $C=O$. Выявление подобных корреляционных зависимостей открывает дополнительные возможности для анализа электронных параметров мономера и прогнозирования его реакционной способности, а также его участия в межмолекулярном взаимодействии.

Список использованной литературы

1. Легасов В.А. Проблемы современной химии / В.А. Легасов, А.А. Бучаченко // Успехи химии. — 1986. — Т. 55, № 12. — С. 1949–1978.
2. Бучаченко А.А. Химия на рубеже веков: свершения и прогноз / А.А. Бучаченко // Успехи химии. — 1999. — Т. 68, № 2. — С. 99–118.
3. Татевский В.М. Строение и физико-химические свойства молекул и веществ / В.М. Татевский. — М.: Изд-во МГУ, 1993. — 464 с.
4. Папулов Ю. Г. Строение молекул и физические свойства / Ю.Г. Папулов, Д.Р. Папулова. — Тверь: Изд-во Твер. гос. ун-та, 2010. — 280 с.
5. Концепция молекулярного подобия и ее применение для прогнозирования свойств органических соединений / М.И. Скворцова, И.В. Станкевич, В.А. Палюлин, Н.С. Зефиоров // Усп. химии. — 2006. — Т.75, № 11. — С. 1074–1093.

6. Голованов И.Б. Корреляционное соотношение структура-свойство. I. Описание подхода и оценки теплот испарения органических соединений различных классов / И.Б. Голованов, И.Г. Цыганкова // Журн. общ. химии. — 1999. — Т. 69, № 8. — С. 1275–1282.
7. Голованов И.Б. Корреляционное соотношение структура-свойство. X. Общий вид корреляционного соотношения структура-свойство и его использование для оценки температур кипения насыщенных углеводородов / И.Б. Голованов, С.М. Женодарова // Журн. общ. химии. — 2003. — Т. 73, № 1. — С. 90–98.
8. Спектры ЯМР- ^{13}C и эффекты сопряжения в алкокси- и алкилтиоэтиленах. Сообщение 1. Химические сдвиги ^{13}C / Г.А. Калабин, Б.А. Трофимов, В.М. Бжезовский [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1975. — № 3. — С. 576–581.
9. ^1H and ^{13}C NMR study of conformational and electronic structure of 1-vinylpyrroles / M.V. Sigalov, B.A. Trofimov, A.I. Michaleva, G.A. Kalabin // Tetrahedron. — 1981. — V. 37, № 17. — P. 3051–3059.
10. Афонин А.В. Изучение строения арил- и гетарилвиниловых эфиров на основе регрессионного анализа параметров спектров ЯМР / А.В. Афонин, М.А. Андриянков // Журн. орг. химии. — 1988. — Т. 24, № 5. — С. 1034–1040.
11. Taskinen E. ^{13}C NMR study of the structures of some acyclic and cyclic ketene acetals / E. Taskinen, M.-L. Pentikinen // Tetrahedron. — 1978. — V. 34. — P. 2365–2370.
12. Fukuda H. Relationship between reaction rates and NMR chemical shifts in the reaction of cyclic ketene acetals with methanol / H. Fukuda, M. Hirota, T. Endo // Tetrahed. Lett. — 1986. — V. 27, № 14. — P. 1587–1590.
13. Stewart, J. J. P. MOPAC2009 [Electronic resource]: program / J. J. P. Stewart. — Colorado Springs: Stewart Computational Chemistry, 2009. — Mode of access: <http://openmopac.net>. — Title from the screen.
14. Изомеры некоторых виниловых и аллиловых соединений / В.В. Зайцева, Т.Г. Тюрина, А.В. Штонда, С.Ю. Зайцев // Журн. общ. химии. — 2011. — Т. 81, № 4. — С.587–597.
15. Штерн Э. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Э. Штерн, К. Тиммонс. — М.: Мир, 1974. — 295 с.
16. Апраксин С.П. О диполь-дипольном взаимодействии в растворах соединений с карбонильной группой / С.П. Апраксин, Г.С. Денисов // ТЭХ. — 1974. — Т. 10, № 1. — С. 120–122.
17. Зайцева В.В. Взаимодействие между молекулами мономеров в массе и смесях с растворителем / В.В. Зайцева, Т.Г. Тюрина, А.В. Штонда // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. — 2012. — Вип. 198 (18). — С. 93–99.

Надійшла до редколегії 07.12.2012.

Т.Г.Тюрина СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ МОНОМЕРОВ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Встановлено залежність довжини і порядку зв'язків $\text{C}^1=\text{C}^2$ та $\text{C}=\text{O}$ або заряду на атомах вуглецю C^1 і C^2 з частотою смуги їх валентних коливань в ІЧ або величиною хімічного зсуву в ^{13}C ЯМР спектрах розбавлених розчинів алілових, аллилових та циклічних кисневмісних мономерів для радикальної (ко)полімеризації.

Ключові слова: довжина, порядок, подвійний зв'язок, заряд на атомах вуглецю, частота валентних коливань, хімічний зсув, структурно-спектральний взаємозв'язок, мономер для радикальної (ко)полімеризації.

T.G. Tiurina SPECTRAL CHARACTERISTICS AND CALCULATED PARAMETERS OF THE MULTIPLE BOND OF THE MONOMERS FOR RADICAL POLYMERIZATION

There was found a linear relationship ($R = 0.986$) between the $\text{C}^1=\text{C}^2$ bond order and bond length (method AM1) in molecules of vinyl (styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone) and allyl (diallyl phthalate, diethylene glycol bis-allylcarbonate) monomers of the formula $\text{C}^1\text{H}_2=\text{C}^2\text{R}_1\text{R}_2$, where $\text{R}^1 = \text{H}$ or CH_3 , R^2 – substituent with different nature. Data combining of the $\text{C}=\text{C}$ bond length and order for the considered vinyl and allyl monomers within a single equation suggest that bonds have the similar type, and its properties are affected by the nature of substituent at the C^2 atom. Increasing polarity of R^2 in the series $\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O}) < \text{Ph} \approx \text{C}\equiv\text{N} < \text{C}(=\text{O})\text{OR} < \text{N}(\text{cycle})$ leads to greater delocalization or reducing of the order bond and its elongation. There is observed a separation of linear relations between the order and length of the $\text{C}=\text{O}$ by type of the carbonyl group – ester, carbonate or conjugated through a heteroatom.

Stretching vibration frequency $\nu_{C=C}$ in the IR spectra shifts to lower wavelengths with increasing C=C bond length, and for the "ether" monomers - methyl methacrylate, N-vinylpyrrolidone and allyls there is a linear relationship between their values with $R \sim 0.9$. The value of the stretching vibration frequency $\nu_{C=O}$ for vinyl monomers and diallylphthalate is linearly dependent on the length of the C=O or its order ($R = 0.994$) and the charge on the oxygen atom ($R = 0.998$). The total correlation does not include data for the diethylene glycol bis-allylcarbonate, due to the lack of conjugation in the molecule.

There was found that for oxygen-containing vinyl and allyl monomers a greater shielding (lower value δ_{C1}) is associated with a greater magnitude of the negative charge on C^1 , and the reason for changes in the activity of the monomer may be a change of the charge on the atoms of the vinyl group, whereas close type of the relationship between the charge and the shift atom C^2 was revealed. These results allow us to interpret the concentration dependence of the chemical shift in the ^{13}C NMR spectra of the studied compounds as a result of changes in the electron density distribution on them molecules at the binding in the self-associates.

Key words: length, order of the double bond, charge on the carbon atoms, frequency of stretching vibrations, chemical shift, structural and spectral correlation, monomers for radical (co)polymerization.

Тюрина Татьяна Григорьевна – канд. хим. наук, ст. научн. сотр. отдела исследований радикальных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк, e-mail: t_tiurina@mail.ru.

УДК 543.422

Н.Д. Щепина, канд.хим.наук (Донецкий национальный университет)

КОМПЛЕКС ПАЛЛАДИЯ(II) С ТИОМОЧЕВИНОЙ КАК ХИМИЧЕСКИЙ МОДИФИКАТОР В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ НЕКАРБИДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для термостабилизации соединений легколетучих некарбидообразующих элементов при электротермическом атомно-абсорбционном определении в объектах сложного состава предложен новый химический модификатор – комплекс палладия(II) с тиомочевинной. На модельных системах исследованы высокотемпературные процессы превращения модификатора в ходе атомизации и установлены факторы, определяющие его эффективность

Ключевые слова: электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия, определение металлов, химический модификатор.

Введение

В настоящее время использование химических модификаторов является одним из наиболее эффективных способов устранения химических и спектральных матричных помех при электротермическом атомно-абсорбционном спектроскопическом (ЭТААС) определении элементов [1]. Соединения палладия(II) известны как эффективные и универсальные химические модификаторы [2], и наиболее часто рекомендуются фирмами-производителями оборудования для ЭТААС. Однако они не лишены недостатков – значительное собственное неселективное поглощение, низкая эффективность в окислительных матрицах, появление «эффекта памяти» даже для легколетучих элементов, высокая стоимость элемент-определения. Эффективность устранения мешающего влияния матрицы с использованием соединений палладия(II) в первую очередь зависит от их термостабилизирующей способности, которая, в свою очередь, определяется