

6. Streitwieser Jr. A., Brauman J.I., Hammons J.H., Pudjaatmaka A.H.. Equilibrium Acidities of Hydrocarbon Acids in Cyclohexylamine // Journal of the American Chemical Society, 1965. — V. 87. — P. 384.

7. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kostenko L.I., Kuvshinskii N.G., Kulinich A.V., Melenevskii D.A., Mysyk D.D., Mysyk R.D., Pavlov V.A., Chuprina N.G. Holographic Recording Media Based on Systems with Intramolecular and Intermolecular Charge Transfer // High Energy Chemistry, 2005. — V. 39. — No. 4. — P. 254–262.

8. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. — Киев: Лыбидь, 1994.

© Мисик Д. Д., Висоцький Ю. Б., Борисенко Р. Є., 2010

Поступила в редакцию 20.10.2009 г.

УДК 544.142.4

Макарова Р.А., Чотий К.Ю., Рыбаченко В.И. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЭФИРОВ ОКСИХИНОЛИНОВ С РЕЗОРЦИНОМ

Методами ИК-спектроскопии и квантово-химического расчёта изучено взаимодействие эфиров оксихинолинов с резорцином. Определены термодинамические, структурные и спектроскопические характеристики процесса комплексообразования, установлено влияние на них различных структурных факторов, таких как замещение в хинолиновом кольце и строение ацильного фрагмента.

Ключевые слова: эфиры 8-оксихинолинов, резорцин, ИК-спектры, квантово-химический расчёт.

Несмотря на то, что первые упоминания о водородной связи (Н-связи) относятся к 1920 году, она по-прежнему вызывает огромный интерес благодаря её выдающейся роли в процессах, протекающих как в живой, так и неживой природе, влиянию Н-связей на физические и химические свойства веществ [1–4]. Она играет важнейшую роль во многих химических процессах [2] и упорядочивает молекулы в кристаллах [3]. Роль водородных связей в живой материи определяется не только тем, что без Н-связей нельзя себе представить структуру белков (носителей жизни) или двойную спираль нуклеиновых кислот. Без них совершенно иными были бы физические и химические свойства самого распространенного вещества на Земле — воды, в которой и зародилась жизнь [2]. Водородная связь обеспечивает каталитические механизмы для многих реакций, включая ферментативный катализ и перенос протонов через биологические мембраны [1].

Очень важную роль в многочисленных биологических объектах играют азотсодержащие гетероциклические соединения, являясь фрагментами аминокислот, ферментов, нуклеиновых кислот, витаминов и др. Роли, выполняемые биологически активными азогетероциклами, как правило, осуществляются за счёт образования водородных связей с их окружением [7].

Изучению водородной связи современными методами с привлечением квантово-химических расчётов посвящено множество работ [8–10].

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразования резорцина (1,3-диоксибензола) (рис.1) с производными 8-оксихинолина, представленными на рис. 2.

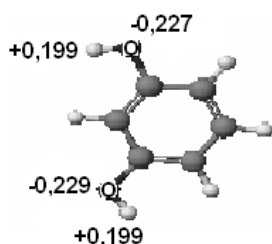


Рис. 1. Строение молекулы резорцина

Одной из причин интереса к данной системе является наличие нескольких центров образования межмолекулярной водородной связи (МВС) как у протодонора (резорцина), так и у протонакцептора (эфира). Следует также отметить, что молекулярные комплексы азотсодержащих гетероциклов с резорцином применяются в качестве модификаторов в производстве резины [11].

Рассмотрено влияние строения молекул взаимодействующих компонентов и условий определения на термодинамические, структурные и спектроскопические характеристики МВС.

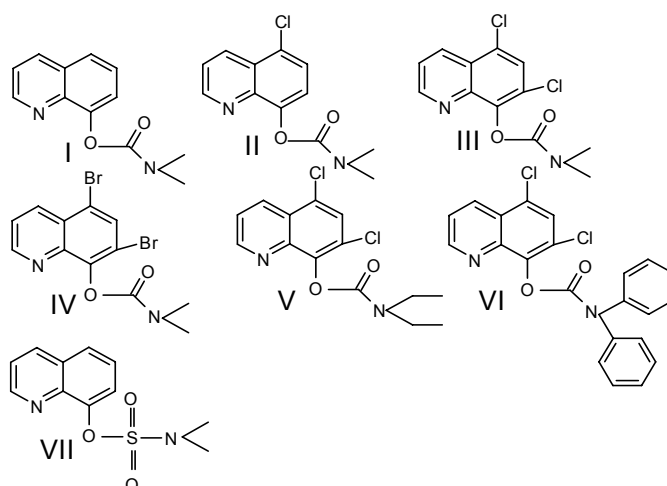


Рис. 2. Сложные эфиры 8-оксихинолинов

Экспериментальные ИК-спектры в растворах CCl_4 , приведенные на рис. 3, свидетельствуют об образовании различных ассоциатов, однако не позволяют определить их вид.

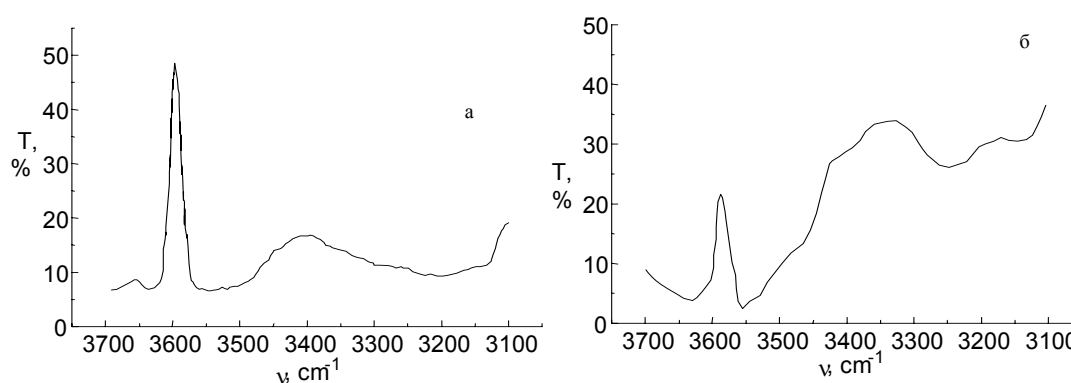


Рис. 3. Экспериментальные ИК-спектры растворов эфира I и резорцина в CCl_4 при различных соотношениях концентраций реагентов ($C_{\text{эф}}:C_{\text{ф}}$): а — $C_{\text{эф}}:C_{\text{ф}} = 1:1$; б — $C_{\text{эф}}:C_{\text{ф}} = 15:1$

Поэтому был проведен квантово-химический расчёт термодинамических, структурных и ИК-спектроскопических характеристик комплексов полуэмпирическим методом PM3 с использованием пакета программ WIN MOPAC-2002 в рамках ограниченного метода Хартри-Фока. Для всех структур проводили

полную оптимизацию геометрии. При расчете геометрических параметров (R — длина Н-связи, $O(N)\cdots H$; $\angle O(N)\cdots H-O$ — угол между водородной связью и ОН-группой фенола) использовали следующие критерии наличия водородных связей между молекулами: $R_{H\cdots O(N)} < 2,6$ (2,7) Å и $\angle O(N)\cdots H-O > 150^\circ$.

Результаты расчёта приведены в таблице 1 и на рис. 4. Здесь показаны структуры образующихся комплексов, приведены величины энергии образования водородной связи ($-\Delta(\Delta H)$, ккал/моль) между эфирами I–VII и резорцином, рассчитанные как разности теплот образования комплексов и составляющих его индивидуальных компонентов, геометрические параметры (длина Н-связи ($R_{H\cdots O(N)}$, Å) и угол ($O(N)\cdots H-O$, град)) изученных молекулярных комплексов, а также ИК-спектроскопические характеристики (величины смещения в результате процесса комплексообразования полос поглощения валентных колебаний ОН-группы резорцина ($\Delta\nu_{OH}$, см^{-1}) в низкочастотную область спектра).

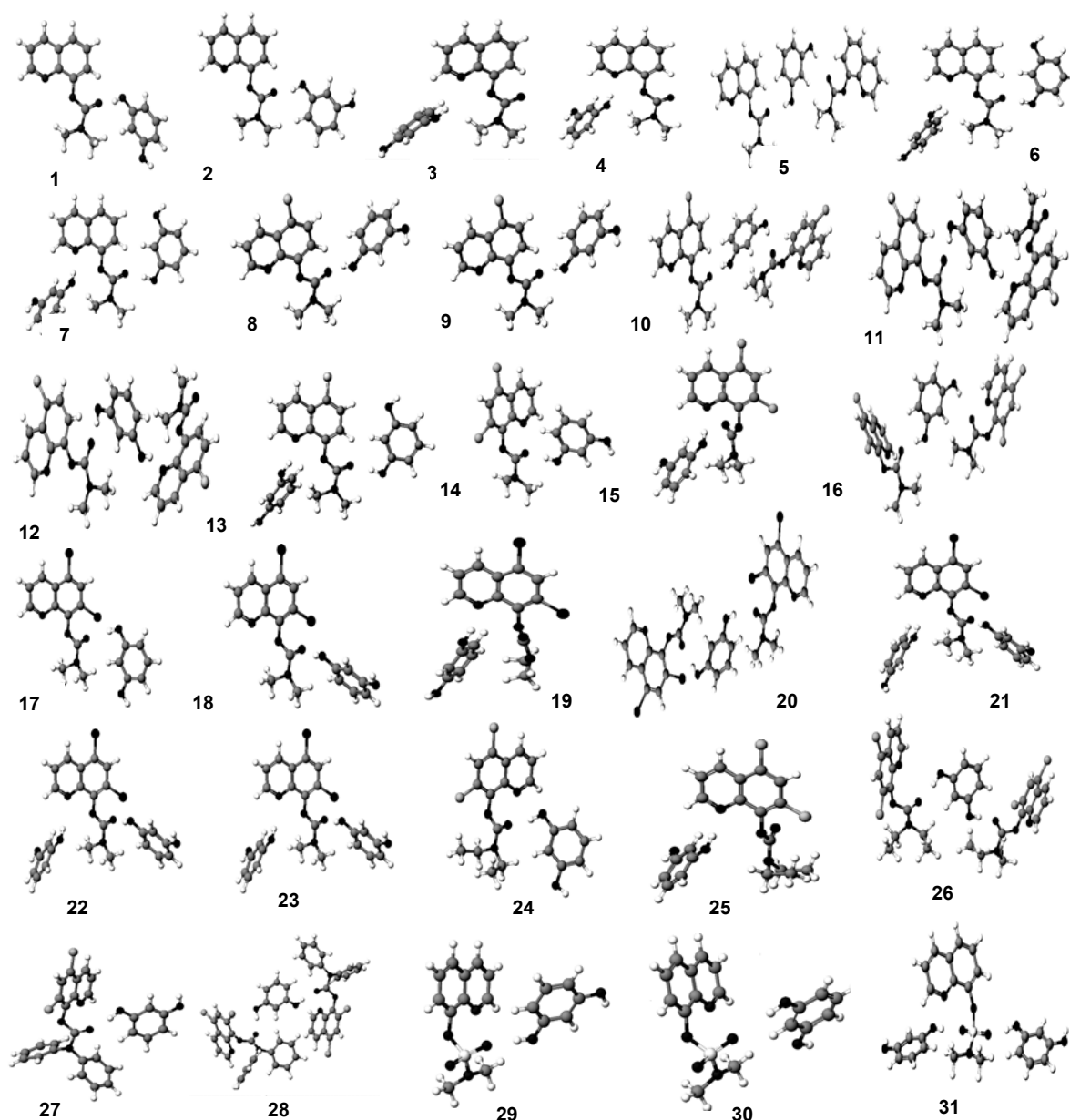


Рис.4. Структуры комплексов сложных эфиров 8-оксихинолина с резорцином

Таблица 1. Термодинамические, геометрические и ИК-спектроскопические характеристики процесса комплексообразования между сложными эфирами 8-оксихинолина и резорцином

Протоно-акцептор	Комплекс	$-\Delta(\Delta H)$	$R_{H\cdots O}$	$R_{H\cdots N}$	$\angle O\cdots H-O$	$\angle N\cdots H-O$	$\Delta\nu_{OH}$
I	1	5,65	1,82		166,9		59
	2	5,45	1,82		165,4		47
	3	2,77		2,56		154,4	48
	4	2,96		1,84		162,1	288
	5	9,12	2,45 ¹⁾ 2,50 ²⁾		177,1 ¹⁾ 175,4 ²⁾		20 ¹⁾ 18 ²⁾
	6	8,92	1,81	2,55	177,3	156,2	47 ¹⁾ 50 ²⁾
	7	9,26	1,81	1,84	175,8	163,1	284 ¹⁾ 59 ²⁾
II	8	3,61	1,82		162,02		95
	9	2,68		1,86		155,8	305
	10	7,85	1,83 ¹⁾ 2,46 ²⁾		177,6 162,8		91 ¹⁾ 18 ²⁾
	11	8,07	1,82	1,87	165,6	156,1	54 ¹⁾ 276 ²⁾
	12	7,11	2,44	1,85	175,6	156,2	292 ¹⁾ 20 ²⁾
	13	8,82	1,81	1,86	175,9	156,6	294 ¹⁾ 57 ²⁾
III	14	4,57	1,80		172,0		56
	15	2,27		1,85		161,0	268
	16	8,64	1,81 ¹⁾ 2,51 ²⁾		171,3 ¹⁾ 179,0 ²⁾		69 ¹⁾ 17 ²⁾
IV	17	4,67	2,49		176,8		24
	18	5,46	1,81		167,2		50
	19	3,14		1,840		161,3	279
	20	7,57	2,47 ¹⁾ 2,50 ²⁾		159,9 ¹⁾ 177,4 ²⁾		30 ¹⁾ 16 ²⁾
	21	7,76	1,82	2,50	167,1	163,1	48 ¹⁾ 53 ²⁾
	22	7,75	1,82	2,50	167,2	160,4	37 ¹⁾ 53 ²⁾
V	23	7,62	1,81		170,8		55
	24	7,80	1,81		171,0		50
	25	3,97		1,85		162,8	73
	26	13,56	1,82 1,81		169,3 173,6		46 ¹⁾ 69 ²⁾
VI	27	4,96	1,82		173,0		56
	28	11,27	1,81 1,83		170,9 168,7		44 ¹⁾ 56 ²⁾
VII	29	5,01	1,80		170,0		61
	30	5,11	2,40		178,3		33
	31	11,22	2,44 ¹⁾ 1,80 ²⁾		176,1 ¹⁾ 171,8 ²⁾		26 ¹⁾ 41 ²⁾

¹⁾Положение МВС на схеме комплекса слева.

²⁾Положение МВС на схеме комплекса справа.

Для оценки перераспределения зарядов при образовании МВС в таблице 2 приведены полученные в результате квантово-химического расчёта величины зарядов (δ) на атомах, возможных участниках образования водородной связи: атомах кислорода и водорода резорцинового фрагмента комплекса (O_{OH} и H , соответственно), а также на атомах углерода и кислорода

СО-группы и атоме азота гетероцикла исходного эфира и комплекса (C_{CO} , O_{CO} и $N_{гет}$, соответственно).

Таблица 2. Частичные заряды на атомах эфиров и комплексов

Эфир	Комплекс	- $\Delta(\Delta H)$, ккал/моль	δ				
			$O_{ОН}$	H	C_{CO}	O_{CO}	$N_{гет}$
I					0,361	- 0,410	- 0,042
	1	5,65	- 0,260	0,240	0,382	- 0,454	- 0,045
	2	5,45	- 0,260	0,241	0,383	- 0,453	- 0,045
	3	2,77	- 0,246	0,221	0,361	- 0,408	- 0,067
	4	2,96	- 0,281	0,246	0,364	- 0,409	- 0,057
	5	9,12	- 0,240 - 0,247	0,218 0,218	0,372	- 0,440	- 0,043
	6	8,92	- 0,268 ¹⁾ - 0,246 ²⁾	0,241 ¹⁾ 0,220 ²⁾	0,382	- 0,453	- 0,070
	7	9,26	- 0,268 ¹⁾ - 0,282 ²⁾	0,242 ¹⁾ 0,246 ²⁾	0,384	- 0,453	- 0,061
II					0,361	- 0,409	- 0,042
	8	3,61	- 0,267	0,238	0,381	- 0,453	- 0,045
	9	2,68	- 0,287	0,247	0,361	- 0,407	- 0,061
	10	7,85	- 0,240 ³⁾ - 0,273 ⁴⁾	0,217 ³⁾ 0,238 ⁴⁾	0,371 ³⁾ 0,380 ⁴⁾	- 0,437 ³⁾ - 0,451 ⁴⁾	- 0,043 ³⁾ - 0,046 ⁴⁾
	11	8,07	- 0,262 ¹⁾ - 0,292 ²⁾	0,237 ¹⁾ 0,245 ²⁾	0,381	- 0,450	- 0,058
	12	7,11	- 0,238 ¹⁾ - 0,287 ²⁾	0,218 ¹⁾ 0,247 ²⁾	0,371	- 0,439	- 0,061
	13	8,82	- 0,268 ¹⁾ - 0,287 ²⁾	0,241 ¹⁾ 0,246 ²⁾	0,381	- 0,451	- 0,063
III					0,368	- 0,387	- 0,057
	14	4,57	- 0,279	0,245	0,389	- 0,430	- 0,063
	15	2,27	- 0,278	0,242	0,355	- 0,388	- 0,068
	16	8,64	- 0,240 ³⁾ - 0,284 ⁴⁾	0,219 ³⁾ 0,243 ⁴⁾	0,378 ³⁾ 0,388 ⁴⁾	- 0,411 ³⁾ - 0,427 ⁴⁾	- 0,058 ³⁾ - 0,062 ⁴⁾
IV					0,352	- 0,384	- 0,042
	17	4,67	- 0,235	0,223	0,364	- 0,416	- 0,043
	18	5,46	- 0,260	0,242	0,373	- 0,427	- 0,046
	19	3,14	- 0,284	0,245	0,353	- 0,376	- 0,056
	20	7,57	- 0,249 ³⁾ - 0,237 ⁴⁾	0,221 0,221	0,362 ³⁾ 0,363 ⁴⁾	- 0,413 - 0,413	- 0,043 ³⁾ - 0,042 ⁴⁾
	21	7,76	- 0,258 ¹⁾ - 0,243 ²⁾	0,242 ¹⁾ 0,219 ²⁾	0,371	- 0,423	- 0,070
	22	7,75	- 0,256 ¹⁾ - 0,241 ²⁾	0,242 ¹⁾ 0,219 ²⁾	0,352	- 0,384	- 0,042
V					0,377	- 0,399	- 0,059
	23	7,62	- 0,261	0,245	0,396	- 0,439	- 0,051
	24	7,80	- 0,259	0,245	0,396	- 0,440	- 0,050
	25	3,97	- 0,276	0,242	0,365	- 0,399	- 0,060
	26	13,56	- 0,285 ³⁾ - 0,263 ⁴⁾	0,244 ³⁾ 0,241 ⁴⁾	0,394 0,394	- 0,431 ³⁾ - 0,433 ⁴⁾	- 0,047 ³⁾ - 0,049 ⁴⁾
VI					0,364	- 0,379	- 0,059
	27	4,96	- 0,262	0,245	0,387	- 0,427	- 0,069
	28	11,27	- 0,269 ³⁾ - 0,266 ⁴⁾	0,242 ³⁾ 0,239 ⁴⁾	0,386 ³⁾ 0,384 ⁴⁾	- 0,421 ³⁾ - 0,426 ⁴⁾	- 0,067 ³⁾ - 0,062 ⁴⁾

¹⁾ МВС образуется по СО-группе.

²⁾ МВС образуется по атому азота гетероцикла.

³⁾ Положение МВС на схеме комплекса справа.

⁴⁾ Положение МВС на схеме комплекса слева.

На схеме молекулы резорцина представлены заряды на гидроксильных группах резорцина.

Объединение полученных экспериментальных результатов с данными квантово-химического расчета позволило установить, что у исследованных сложных эфиров в качестве протоноакцепторных центров могут выступать как ацильный фрагмент, так и атом азота гетероцикла. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при соотношении концентраций эфира и фенола $C_{эф}:C_{ф} = 1:1$ образуются, в основном, комплексы по СО-группе, тогда как в случае избытка реагентов возможно образование более прочных комплексов другой стехиометрии.

Далее рассмотрены основные наблюдения, следующие из сравнения данных экспериментальных и теоретических исследований, причём более подробно приведены результаты для комплексообразования эфира I с резорцином, поскольку многие наблюдения характерны и для систем, образованных другими эфирами.

Так из экспериментальных ИК-спектров следует, что при соотношении концентраций эфира I и фенола $C_{эф}:C_{ф} = 1:1$ в областях, более низкочастотных по сравнению с полосами поглощения ОН-групп исходного фенола при 3618 см^{-1} и СО-группы эфира при 1740 см^{-1} , регистрируются полосы поглощения ассоциата с $\Delta\nu_{ОН} = 220\text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_{СО} = 19\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании комплекса по СО-связи эфира.

Расчет комплексов 1:1 для различных центров показал, что наиболее прочная водородная связь ($-\Delta(\Delta H) = 5,65$ ккал/моль) образуется именно по СО-группе, тогда как для комплексов 1:1, в которых МВС образуется по атому азота гетероцикла, её энергия составляет $2,77\text{--}2,96$ ккал/моль. Величины смещения полос поглощения ОН-колебаний, $\Delta\nu_{ОН}$, при образовании комплексов по СО-группе не зависят от того, какая из ОН-групп резорцина участвует в образовании водородной связи $O\cdots OH$ (см. 1 и 2 в табл. 1), тогда как в случае образования $N\cdots OH$ -связи они существенно различаются (см. 3 и 4 в табл.1).

Интересно отметить, что образование более слабой связи по атому азота гетероцикла ($-\Delta(\Delta H) = 2,96$ ккал/моль) сопровождается сильным смещением полосы поглощения ОН-колебания ($\Delta\nu_{ОН} = 288\text{ см}^{-1}$) (4 в табл. 1), отсутствует симбатность между энергией Н-связи и величиной смещения полосы поглощения ОН-колебания фенола. В экспериментальном спектре, приведенном на рис. 3(а), образованию комплексов с $N\cdots HO$ -связью, по-видимому, соответствует легкая асимметрия полосы ассоциата в её низкочастотной области. Такие же закономерности наблюдаются для связи $N\cdots HO$ комплекса 7. При двукратном избытке резорцина (при этом для исключения самоассоциации фенола его концентрация не превышала $0,001$ моль/л) ИК-спектр аналогичный: наблюдается одна широкая полоса с выраженным максимумом, соответствующим $\Delta\nu_{ОН} = 220\text{--}200\text{ см}^{-1}$, асимметричная в низкочастотной области.

При соотношении $C_{эф}:C_{ф} = 2:1$ в экспериментальном спектре появляется плечо с $\Delta\nu_{ОН} \sim 180\text{ см}^{-1}$, связанное, по-видимому, с образованием комплекса 5, в котором резорцин присоединен по СО-группам эфиров.

Из сравнения экспериментальных спектров систем, образованных эфирами I и II, следует, что при одинаковых исходных концентрациях эфиров и резорцина константа равновесия комплексообразования с резорцином эфира II (5-Cl-замещенного) ниже, чем эфира I. В спектре раствора эфира II с резорцином при соотношении реагентов 1:1 в области поглощения валентных ОН-колебаний регистрируется очень широкая полоса поглощения с $\Delta\nu_{ОН} \sim$

170-260 см^{-1} (без выраженного максимума) и плато в низкочастотной области, а на полосе СО-колебания отмечается несколько перегибов с $\Delta\nu_{\text{CO}} = 21, 26$ и 31 см^{-1} . Как показывают результаты расчёта, в данной системе могут образовываться комплексы как по СО-группе, так и по гетероциклическому атому азота эфира. Прочность водородной связи ниже, чем для соответствующих комплексов эфира I. В случае большого избытка эфиров I и II в экспериментальных спектрах, как на рис. 3(б), наблюдается одновременный рост интенсивности полосы поглощения ассоциата и уменьшение полосы поглощения исходного реагента, что свидетельствует о смещении равновесия в сторону комплексообразования; при этом полоса поглощения ОН-колебания имеет сложный характер: несколько максимумов с $\Delta\nu_{\text{OH}} \approx 100, 160, 250, 400$ и 430 см^{-1} , указывающие на образование комплексов различного строения.

Изучение экспериментального спектра раствора эфира III (с 5,7-Cl-замещением в хинолиновом кольце) с резорцином при соотношении реагентов $\text{C}_{\text{эф}}:\text{C}_{\text{ф}} = 1:1$ показало, что появляется широкая полоса с максимумом при 3400 см^{-1} ($\Delta\nu_{\text{OH}} \approx 220 \text{ см}^{-1}$), а на полосе поглощения СО-колебания эфира регистрируется перегиб с $\Delta\nu_{\text{CO}} \approx 25 \text{ см}^{-1}$). При большом избытке эфира в спектре регистрируется широкая полоса поглощения, подобная наблюдавшимся для эфиров I и II.

В случае 5,7-дибром-замещенного эфира IV при соотношении 1:1 наблюдается полоса поглощения с максимумом с $\Delta\nu_{\text{OH}} = 220 \text{ см}^{-1}$. Как и в случае эфиров I–III полоса слегка асимметрична в низкочастотной области, $\Delta\nu_{\text{OH}} \sim 400 \text{ см}^{-1}$. На полосе поглощения СО-группы эфира имеется перегиб с $\Delta\nu_{\text{CO}} = 27 \text{ см}^{-1}$. Это хорошо соответствует результатам расчёта, показавшим, что при соотношении 1:1 этот эфир образует с резорцином наиболее прочную водородную связь по С=О-группе ($-\Delta(\Delta H) = 5,46 \text{ ккал/моль}$), но возможно и образование менее прочной МВС по атому азота гетероцикла ($-\Delta(\Delta H) = 3,14 \text{ ккал/моль}$) (см. 19 в табл. 1).

При добавлении избытка эфира появляются новые максимумы. Наиболее интенсивная полоса с $\Delta\nu_{\text{OH}} = 240 \text{ см}^{-1}$, но есть и полосы поглощения с $\Delta\nu_{\text{OH}} \approx 160\text{--}170 \text{ см}^{-1}$ и широкая полоса в низкочастотной области с $\Delta\nu_{\text{OH}} \sim 400 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующие об образовании других комплексов.

Таким образом, полученные расчётные данные указывают на то, что при соотношении $\text{C}_{\text{эф}}:\text{C}_{\text{ф}} = 1:1$ наиболее прочные комплексы с водородными связями С=О \cdots НО. Прочность водородной связи при комплексообразовании по гетероциклическому атому азота существенно ниже. Энергия комплексообразования существенно возрастает при избытке как протонодонора, так и протоноакцептора.

По величинам наиболее прочной водородной связи С=О \cdots НО в комплексах 1:1 эфиры с различными заместителями в хинолиновом кольце могут быть размещены в ряд $\text{H} \approx 5,7\text{-Br} > 5,7\text{-Cl} > 5\text{-Cl}$. При этом отсутствует связь с величиной отрицательного заряда на атоме кислорода карбонильной группы эфира (см. табл. 2). Прочность водородной связи с резорцином по атому азота гетероцикла, N \cdots НО, у эфиров I–IV отличается незначительно.

Для выяснения зависимости термодинамических и структурных характеристик процесса комплексообразования от заместителя в карбамоильном фрагменте эфира были изучены производные с диметильной, диэтильной и дифенильной группами (эфиры III, V и VI, соответственно). Как видно из данных табл. 1, наиболее прочный комплекс при соотношении реагентов 1:1 образует эфир с диэтилкарбамоильной группой в ацильном фрагменте (ср. 14, 24 и 27 в табл. 1). Сравнение величин зарядов на атоме кислорода СО-группы показывает, что у эфиров III, V и VI они несколько

изменяются в зависимости от заместителя в карбамоильном фрагменте: $N(C_2H_5)_2 > N(CH_3)_2 > N(C_6H_5)_2$ и равны $-0,399$, $-0,387$ и $-0,379$, соответственно (см. табл. 2).

Различия в энергиях образования водородной связи в случае эфиров III и V позволяют предположить, что на процесс комплексообразования влияют как электронные эффекты, так и стерические факторы. Экспериментальные спектры растворов эфиров III и V с резорцином в области валентных ОН-колебаний подобны, а спектры дифенилкарбамоильного производного VI существенно отличаются. В экспериментальном спектре раствора эфира VI и резорцина при соотношении 1:1 регистрируется полоса поглощения с $\Delta\nu_{OH} \sim 180 \text{ см}^{-1}$ (у эфиров III и V $\Delta\nu_{OH} \sim 220 \text{ см}^{-1}$), а в случае избытка протоноакцептора наблюдается слегка раздвоенная полоса с двумя максимумами $\Delta\nu_{OH}^1 \sim 180 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_{OH}^2 \sim 150 \text{ см}^{-1}$ (у эфиров III и V $\Delta\nu_{OH}^1 \sim 230 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_{OH}^2 \sim 150 \text{ см}^{-1}$). Как показывает расчёт, в общую энергию процесса комплексообразования эфира VI с резорцином вносит вклад и взаимодействие последнего с π -электронами фенильных колец.

С целью установления влияния на процесс комплексообразования природы ацильного фрагмента изучено взаимодействие диметилсульфамоильного производного (VII) с резорцином. Установлено, что изменение интенсивности полосы поглощения ОН-колебания фенола происходит только при большом избытке эфира. При этом $\Delta\nu_{OH} = 110 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения сульфогруппы перекрываются другими полосами, что делает невозможным наблюдение за ними в ходе изучения процесса комплексообразования. Результаты расчёта же указывают на то, что для комплекса 1:1 энергия образования МВС приблизительно такая же, как и для карбонильного аналога. Возможно, что константа равновесия образования комплекса гораздо меньше, чем в случае карбамоильного эфира, а прочность Н-связи почти такая же.

Таким образом, изучение комплексообразования сложноэфирных производных 8-оксихинолина (I-VII) с резорцином показало, что, как и в случае взаимодействия с одноосновными фенолами [11], результаты ИК-спектроскопических исследований не дают ответа о месте образования межмолекулярной водородной связи. В то же время квантово-химическое исследование позволяет получить как термодинамические, так и структурные, и спектроскопические характеристики процесса комплексообразования, изучить влияние на них различных структурных факторов, таких как замещение в хинолиновом кольце, в карбамоильном фрагменте, а также природы ацильного фрагмента.

Литература

1. Jeffrey G. A. An Introduction to Hydrogen Bonding— Oxford: University Press, 1997. — 340 p.
2. Москва В. В. // Сорос. образоват. журн., 1999. — № 2. — С. 58–64.
3. Эпштейн Л. М., Шубина Е. С. // Природа, 2003. — № 6. — С. 40–58.
4. Mingos D. M. P., Braga D. Supramolecular assembly via hydrogen bond. 2. Berlin: Heidelberg, 2004. — 180 p.
5. Jeffrey G. A., Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. Berlin: Springer, 1991. — 569 p.
6. Desiraju G. R. Crystal Engineering – The Design of Organic Solids. Amsterdam: Elsevier, 1989. — 312 p.
7. Александрыйский В. В. Водородная связь в молекулярно-анизотропных системах. // Автореф. дис. д-ра хим. наук: 02.00.04 – Иваново, 2008. — 32 с.
8. Grabowski S. J. // J. Phys. Org. Chem., 2004. — Vol. 17. — P. 18–31.
9. Nagy P. I., Erhardt P. W. // J. Phys. Chem. A, 2008. — 112(18). — P. 4342–4354.

10. Krygowski T. M., Zachara J. E., Szatylowicz H. // J. Org. Chem., 2004. — 69(21). — P. 7038–7043.

11. Потапов Е.Э., Шварц А.Г., Титорский И.А. // Каучук и резина, 1984. — №8. — С. 37–42.

12. Макарова Р., Семенова Р., Рыбаченко В. // Донецький вісник Наукового товариства ім. Шевченка. Донецьк: Донецьке відділення НТШ, 2008. — Т. 21. — С. 34–38.

© Макарова Р.А., Чотий К.Ю., Рыбаченко В.И., 2010

Поступила в редакцию 24.12.2009 г.

УДК 532.6:541.183 + 547.992.1

Хилько С.Л., Ковтун А.И., Семенова Р.Г., Рыбаченко В.И. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА И СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Методом кольца Дю Нуи исследованы адсорбционные характеристики смесей цетилтриметиламмоний бромида и солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ. Установлено, что адсорбционное поведение смесей ГН/ЦТАБ определяется соотношением компонентов в смеси и поверхностной активностью гумата натрия. Образование комплексов гумат натрия/ЦТАБ состава 1:1 подтверждено калориметрическим методом.

Ключевые слова: адсорбция, цетилтриметиламмоний бромид, соли гуминовых кислот, смеси ПАВ, комплексы, тензиометрия, калориметрия.

Для регулирования процессов на межфазных границах обычно используют смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) с различной поверхностной активностью [1, 2]. Смеси ПАВ вследствие синергизма могут обладать большей поверхностной активностью, чем каждый компонент в отдельности [3]. Среди смесей ПАВ особый интерес представляют смеси высокомолекулярных и низкомолекулярных ПАВ [4, 5]. Низкомолекулярные ПАВ могут значительно уменьшать межфазное натяжение, способствуя процессам разжижения (пластифицирования), эмульгирования или пенообразования. Высокомолекулярные ПАВ образуют структурированные адсорбционные слои на поверхности раздела фаз, которые предотвращают разрушение дисперсных систем за счет агрегации и седиментации или коалесценции («коллоидная защита»), то есть выполняют стабилизирующую функцию.

Известно, что соли гуминовых кислот характеризуются невысокой поверхностной активностью на границе раздела жидкость–газ [6, 7]. На поверхностное натяжение водных растворов солей гуминовых кислот могут оказывать влияние добавки катионных ПАВ [8]. Благодаря наличию активных кислых групп (-COOH и -OH) в макромолекулах, гуминовые кислоты способны связывать катионные ПАВ с образованием комплексов [9]. Однако детальных исследований межфазных свойств смесей солей гуминовых кислот с катионными ПАВ на границе раздела жидкость–газ в литературе нет.

В этой работе были исследованы тензиометрические характеристики поверхностных слоев смесей цетилтриметиламмоний бромида с солями гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ.