

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Park C. O., Fergus J. W., Miura N., Park J., Choi A. // *Ionics* 15 (2009) 261–284.
- [2] Shmygleva L. V., Sanginov E. A., Kayumov R. R., Ukshe A. E., Yu. A. Dobrovolskii // *Rus. J. Electrochem.* 51 (2015) 468–472.
- [3] Leonova L., Shmygleva L., Ukshe A., Levchenko A., Chub A., Dobrovolsky Yu. // *Sensors and Actuators B* 230 (2016) 470–476.

УДК 543.421+543.48

Н. Н. Крук, зав. кафедрой физики, д.ф.м.н.,  
БГТУ, Минск

## МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЯДРЕ МАКРОЦИКЛА КОРРОЛОВ

Ранее было отмечено, что величина основности растворителя не может объяснить закономерности изменения в кислотно-основном равновесии в ядре тетрапиррольного макроцикла корролов. Попытки установить корреляцию между смещением кислотно-основного равновесия в ядре макроцикла и каким-либо из эмпирических параметров, описывающих основность либо полярность растворителя, так же не привели к успеху [1]. Анализ полученных экспериментальных данных привел нас к выводу, что для адекватного описания явления необходимо учесть особенности строения и свойства молекул корролов.

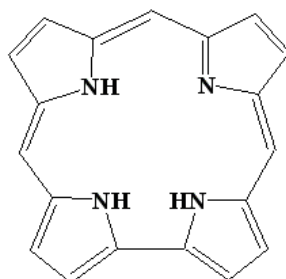


Рисунок 1 – Молекулярная структура макроцикла свободного основания коррола

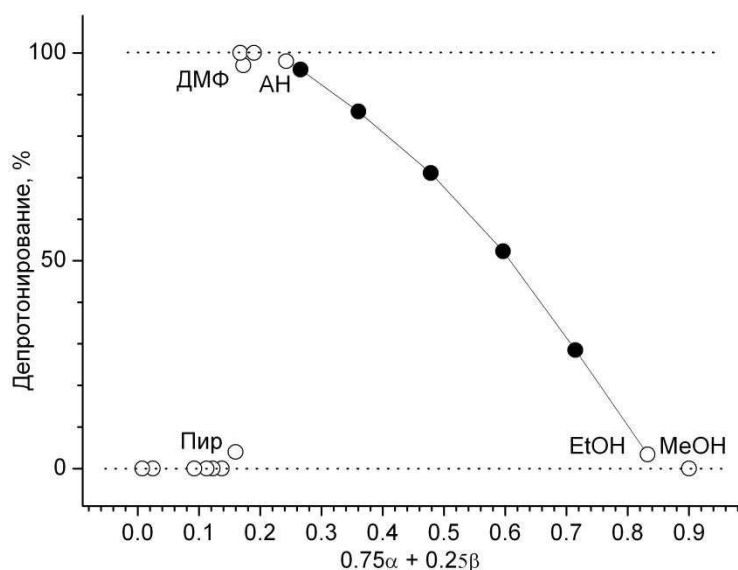
Асимметричность молекулярной структуры макроцикла корролов (рис.1.) приводит к тому, что константы кислотности либо основности для любого из пиррольных (пирролениновых) колец могут различаться. При этом молекула свободного основания коррола характеризуется высокой скоростью таутомеризации, так что в растворе одновременно присутствуют два NH-таутомера. Поэтому межмолекулярное взаимодействие при сольватации молекулами одного и того же

растворителя будет существенно зависеть от того какова структура данного таутомера, поскольку любая молекула растворителя обладает как основными, так и кислотными свойствами (способностью вступать в межмолекулярные взаимодействия выступая либо акцептором, либо донором протона в образовании водородной связи). В силу данных соображений в основу предложенной модели заложена многоцентровость межмолекулярных взаимодействий в ядре тетрапиррольного макроцикла при сольватации молекул корролов в растворах. Поскольку в ядре присутствуют три пиррольных кольца ( $-NH-$  центры) и одно пирролениновое кольцо ( $-N=$  центры), то весовые коэффициенты в двухпараметрической зависимости должны соотноситься как 3 к 1, т.е. 0,75 и 0,25.

Тафтом и др. введен термин линейных соотношений сольватационной энергии [2], который применим к обобщенному рассмотрению сольватационных эффектов и подразумевает, что аттрактивные взаимодействия растворенной молекулы с растворителем могут быть разделены на две группы: а) неспецифические эффекты сольватации, обусловленные биполярностью либо поляризуемостью реактантов, и б) специфические эффекты, обусловленные формированием водородных связей. Последние принято подразделять на два случая: донором в образовании водородной связи является растворенная молекула, а молекула растворителя является акцептором (HBA), либо, наоборот, молекула растворителя является донором в образовании водородной связи (HBD), а растворенная молекула является акцептором. При этом линейные соотношения сольватационной энергии подразумевают линейные соотношения обоих вкладов в наблюдаемые сольватационные эффекты. В качестве двух параметров для предлагаемой зависимости нами выбраны: параметр  $\alpha$ , представляющий собой шкалу HBD кислотности, характеризующий способность растворителя донировать протон для образования межмолекулярной водородной связи с молекулой растворенного вещества; параметр  $\beta$ , представляющий собой шкалу HBA основности, характеризующий способность растворителя акцептировать протон либо донировать электронную пару для образования межмолекулярной водородной связи с молекулой растворенного вещества. На рис. 2 приведена зависимость доли депротонированных молекул коррола от значения функции  $0,75\alpha + 0,25\beta$ , измеренная для 13 различных растворителей. Депротонирование в бинарных растворах при переходе от этанола к ацетонитрилу анализировалось в допущении, что параметры  $\alpha$  и  $\beta$  для смеси будут представлять собой взвешенную сумму с вкладами, пропорциональными объемным долям растворителей. Очевидно, что полученная

функциональная зависимость действительно является однозначной, однако ее вид оказался весьма необычным.

Анализ зависимости показывает, что на левом краю сгруппированы апротонные растворители, а на правом - протонные. Этот факт дает основание предположить, что быстрое депротонирование ядра макроцикла коррола при значениях функции  $0,75\alpha + 0,25\beta$  0,16–0,18, с одной стороны, и медленное депротонирование при уменьшении функции в диапазоне от 0,85 до 0,25, с другой, вызваны различными причинами, и, соответственно, механизмы этих процессов различны.



**Рисунок 2 – Доля депротонированных молекул коррола в зависимости от функции  $0,75\alpha + 0,25\beta$  для различных растворителей (○) и в бинарных смесях EtOH/АН (●)**

Так, для семи апротонных растворителей (бензол, 1,2-дихлорбензол, этилацетат, дихлорметан, диоксан, тетрагидрофуран, пиридин), для которых значение функции  $0,75\alpha + 0,25\beta$  находится в диапазоне от 0,025 (бензол) до 0,16 (пиридин), скорее всего, имеет место слабая неспецифическая сольватация молекулы коррола, в пользу чего свидетельствуют слабые сдвиги полос поглощения (для длинноволнового электронного перехода сдвиги не превышают 3-4 нм). Данные растворители являются малополярными и не обладают возможностью специфической сольватации отдельных центров растворенной молекулы. Для пиридина наблюдается небольшой (не более 4%) вклад депротонированных молекул в суммарный спектр поглощения. И хотя значения функции  $0,75\alpha + 0,25\beta$  для пиридина и диметилформаида очень близки, последний представляет собой уже апротонный биполярный растворитель. Для раствора коррола в ДМФ уже 96% молекул находятся в виде депротонированной формы. Таким образом,

при переходе от неполярных (малополярных) апротонных к биполярным апротонным растворителям скачкообразно происходит депротонирование ядра макроцикла коррола. По нашему мнению, это вызвано тем, что происходит специфическая сольватация, результатом которой является диссоциация одного из протонов. Такая же ситуация наблюдается и для других биполярных апротонных растворителей (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон, ацетонитрил). Значение параметра Тафта  $\pi^*$  для всех этих растворителей высокое. Вместе с тем, уже для ацетонитрила наблюдаются следовые концентрации свободного основания коррола. Одной из причин чего может быть высокая гигроскопичность первого, и растворитель по существу представляет собой бинарную смесь АН-Н<sub>2</sub>О, в которой второй компонент является полярным протонным растворителем с параметрами  $\alpha = 1,17$  и  $\beta = 0,47$ . Очевидно, что даже при малых концентрациях воды в силу высокой способности к донированию протона для межмолекулярной водородной связи, ее молекулы будут участвовать в специфической сольватации ядра макроцикла. Эксперименты, выполненные в смесях ацетонитрил-этанол (этанол, как протонный растворитель взят вместо воды, поскольку исследуемые соединения гидрофобные и в воде не растворимы) показывают, что постепенное увеличение объемной доли этанола приводит к протонированию ядра макроцикла с образованием свободного основания коррола.

Таким образом, можно заключить, что в основе влияния растворителей на кислотно-основные равновесия в ядре макроцикла корролов лежат процессы специфической сольватации, которые при переходе от неполярных апротонных растворителей к биполярным апротонным приводят к депротонированию одного из пиррольных колец, а при переходе от биполярных апротонных к протонным растворителям приводят к протонированию ядра макроцикла. Поскольку у большинства растворителей проявляются как свойства донора протона (НВД), так и свойства акцептора протона (НВА), предложенная модель учитывает многоцентровость взаимодействия и явление NH-таутомеризации. При этом скачкообразное изменение в кислотно-основном равновесии при переходе от неполярных апротонных растворителей к биполярным апротонным количественно, скорее всего, отражает характеристики растворителя. Т.е. затраты энергии на отрыв протона компенсируются выигрышем в энергии при пересольватации молекулы коррола. В то же время переход от биполярных апротонных к протонным растворителям, по нашему мнению, в большей степени отражает свойства молекулы коррола, а именно, величину  $pK_a$  для присоединения протона в ядре макроцикла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kruk, Mikalai M. Solvent-Dependent Deprotonation of meso-Pyrimidinylcorroles: Absorption and Fluorescence Studies / Mikalai M. Kruk [et al.] // Journal of Physical Chemistry, A. – 2012. - Vol. 116, № 44. - P. 10704 - 10711.
2. Katritzky, A. R. Quantitative measures of solvent polarity / A. R. Katritzky [et al.] // Chem. Rev. - 2014. V. 104, №1. - P. 175 – 198.

УДК 66.087

О.А. Титенков  
ГГТУ им. П.О.Сухого, Гомель

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ВОССТАНОВЛЕННОГО ГЕРМАНИЯ

Установленные свойства ряда наночастиц различных соединений и наноразмерные эффекты, связанные с особенностями их локализации в диэлектрических матрицах, открывают возможности по созданию на их основе новых функциональных элементов для современной нанoeлектроники, а также позволяют использовать в качестве наносенсоров при получении информации о структурном и функциональном состоянии биологически активных объектов [1, 2]. Отдельно необходимо отметить, что технологии создания нанокристаллов полупроводников в матрицах оксида кремния вызывает достаточно большой интерес в связи с их хорошей совместимостью с существующими планарными технологиями.

Правильные корректировки состава, размера и формы ядра и оболочки таких материалов позволяют получать наноматериалы с изменяемыми свойствами, которые могут играть важную роль в различных каталитических процессах, а также имеют потенциал использования в сенсорных «бесконтактных» элементах.

Одна из причин интереса к подобным наноматериалам заключается в их оптических свойствах, а также возможности настраивать эти свойства, меняя форму, размер и стехиометрический состав наночастиц. Толщина оболочки наночастицы (в случае ее присутствия) влияет не только на положение, но и на интенсивность интегрального спектра поглощения формируемого композиционного материала. Например, в работе [3] было показано, что при увеличении толщины оболочки  $\text{SiO}_2$  на частицах золота увеличивается и интенсивность поглощения  $\text{Au/SiO}_2$ . Интенсивность максимальна для