ІЛЬЧЕНКО ОЛЕКСІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ. Назва дисертаційної роботи: "КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ КОМПЛЕКСІВ В БІНАРНИХ РОЗЧИНАХ З РІЗНОЮ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ"

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

Ільченко Олексій Олексійович

УДК 532.74, 543.421.424

КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ КОМПЛЕКСІВ В БІНАРНИХ

РОЗЧИНАХ З РІЗНОЮ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Дисертація

на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:

Обуховський В’ячеслав

Володимирович

доктор фізико-математичних наук,

професор

КИЇВ – 2014

2

ВСТУП..............................................................................................................5

РОЗДІЛ 1. ПРОЦЕСИ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В БІНАРНИХ

РОЗЧИНАХ МОЛЕКУЛЯРНИХ РІДИН .............................................................. 13

1.1. Асоціати і комплекси в рідинах.............................................................. 13

1.2. Методи дослідження молекулярної структури розчинів рідин ............ 17

1.3. КРС та ІЧ спектроскопія комплексоутворення в бінарних розчинах

рідин........................................................................................................................20

1.4. Хемометричні методи кількісного аналізу коливальних спектрів ....... 27

1.5. Висновки до розділу 1............................................................................. 45

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБ’ЄКТИ

ДОСЛІДЖЕННЯ .................................................................................................... 46

2.1. Спектрометр КРС .................................................................................... 46

2.1.1. Структурна схема ........................................................................... 46

2.1.2. Складові частини установки ......................................................... 47

2.2. Мікроскоп КРС........................................................................................ 51

2.2.1. Структурна схема ........................................................................... 51

2.2.2. Складові частини установки ......................................................... 52

2.3. ІЧ-Фур’є спектрометр ............................................................................. 52

2.3.1. Структурна схема ........................................................................... 52

2.3.2. Вимірювання ІЧ спектрів в середньому і ближньому

інфрачервоному діапазоні...................................................................................... 54

2.4. Методика проведення експерименту...................................................... 56

2.4.1. Пробопідготовка ............................................................................. 56

2.4.2. Умови вимірювань.......................................................................... 56

2.5. Об’єкти дослідження............................................................................... 58

3

2.6. Висновки до розділу 2............................................................................. 60

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ НЕЛІНІЙНИХ ВЗАЄМОДІЙ В

КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРАХ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ РІДИН ЗА

ДОПОМОГОЮ АНАЛІЗУ «ЗАЛИШКОВОЇ» ІНТЕНСИВНОСТІ..................... 61

3.1. Метод дослідження нелінійних взаємодій в коливальних спектрах

бінарних розчинів рідин ........................................................................................ 61

3.2. Аналіз коливальних спектрів розчинів діетиловий ефір-хлороформ і

ацетон-хлороформ.................................................................................................. 69

3.3. Аналіз коливальних спектрів розчинів хлороформ-метанол, метанолвода, етанол-вода, ізопропанол-вода..................................................................... 81

3.4. Аналіз коливальних спектрів розчинів етилацетат-циклогексан,

бензол-циклогексан, метанол-тетрахлорметан..................................................... 94

3.5. Висновки до розділу 3............................................................................. 99

РОЗДІЛ 4. ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КОМПЛЕКСІВ В БІНАРНИХ

РОЗЧИНАХ МОЛЕКУЛЯРНИХ РІДИН З АНАЛІЗУ КОЛИВАЛЬНИХ

СПЕКТРІВ МЕТОДОМ БАГАТОВИМІРНОГО РОЗДІЛЕННЯ КРИВИХ ...... 101

4.1. Визначення концентрації комплексів у розчинах діетиловий ефірхлороформ та ацетон-хлороформ........................................................................ 101

4.2. Визначення концентрації комплексів у розчинах метанол-вода та

етанол-вода ........................................................................................................... 106

4.3. Визначення концентрації комплексів у розчині метанол-хлороформ 110

4.4. Кількісний аналіз розчинів бензол-циклогексан та етилацетатциклогексан .......................................................................................................... 113

4.5. Висновки до розділу 4........................................................................... 119

4

ВИСНОВКИ ................................................................................................. 122

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ..................................................... 124

5

ВСТУП

Актуальність теми.

Коливальна спектроскопія в поєднанні з хемометричним аналізом даних є

потужним методом вивчення компонентного складу розчинів та змін таких їх

фізичних параметрів як в’язкість, густина, октанове число, тощо.

Актуальність теми дисертаційної роботи зумовлена важливістю

встановлення фізичної природи нелінійних залежностей спектральних

характеристик розчинів, зумовлених взаємодією їх компонентів для

вирішення фундаментальних та прикладних задач спектрального

аналізу розчинів, одержання надійних і достовірних даних про склад та

фізичні властивості досліджуваних об’єктів. Результати роботи можуть

бути використані при розв’язанні наступних задач:

• теоретичний опис змін фізичних властивостей рідин (наприклад,

нелінійна зміна коефіцієнта дифузії, діелектричної проникності, в’язкості) при

зміні концентрації. Перераховані процеси суттєво пов’язані зі зміною

структурних утворень у рідинах. Нові знання про структуру рідини виключно

важливі для прогнозування швидкості дії лікарських засобів, їх

розповсюдження в капілярах при розчиненні в рідинах організму, тощо;

• дослідження процесів обміну речовин у живій клітині, а саме, мембранної

та внутрішньоклітинної дифузії, на сьогоднішній день біоінженерія та генетика

потребує знань про структуру рідин, наприклад водних розчинів біоактивних

речовин;

• контроль якості нафтопродуктів. З метою підвищення експлуатаційних

характеристик бензинів, дизельного палива, масел використовуються

різноманітні присадки, модифікатори та інше. У зв’язку з цим, контролювати

якість нафтопродуктів стає все складніше, виникає потреба в розвитку нових,

більш досконалих методик;

6

• контроль технологічних параметрів виробництва продуктів харчування.

Наприклад, відомо, що смак розчину таких молекулярних рідин як вода та

етанол багато в чому визначається концентрацією гідратів спирту (комплексів,

що складаються з молекул води й спирту).

На сьогоднішній день використання методів коливальної спектроскопії в

поєднанні з хемометричним аналізом даних дозволяє проводити кількісний

аналіз для широкого класу речовин. Відслідковуючи зміни інтенсивності й

форми ліній в коливальних спектрах можна визначати не тільки компонентний

склад розчинів, але й передбачати зміни фізичних параметрів (таких як

в’язкість, густина, октанове число, тощо). Перераховані характеристики не

визначаються безпосередньо із інтенсивності ліній функціональних груп у

спектрах, а знаходяться за допомогою моделей, які будуються на основі

спектрального аналізу компонент із відомими значеннями фізичних параметрів.

Найскладніша проблема, яка виникає при побудові калібровочних кривих

– це наявність нелінійної залежності інтенсивності спектральних ліній від

концентрації певного компонента. Такі складнощі в хемометричному аналізі

виникають за умов, коли нелінійність є наслідком міжмолекулярної взаємодії.

Основний шлях вирішення даної проблеми в рамках хемометричного

аналізу спектральних даних – це використання нелінійних калібровочних

моделей (методи Polynomial PLS, Spline-PLS, ANN та ін. [1]). Успішному

використанню нелінійних калібровочних моделей заважає складність

математичного апарату. Крім того, часто відсутнє фізичне обґрунтування

вибору спектральної області для хемометричного аналізу з метою дослідження

тих чи інших параметрів.

Усе вищеперераховане свідчить про необхідність розвитку теоретичних

моделей структури рідких розчинів, у межах яких можна було б описувати і

прогнозувати нелінійні ефекти в процесі розчинення. Розвиток таких моделей

потребує отримання експериментальних даних про структуру рідких розчинів.

Але характеристики структури рідини не можна зафіксувати мікроскопічними

7

методами, оскільки час життя даних структурних утворень (асоціатів і

комплексів) має порядок 10 -12 секунд [2]. Існує багато експериментальних

даних, що підтверджують наявність асоціатів у рідинах, але всі вони

ґрунтуються на непрямому аналізі параметрів взаємодії між молекулами чи

аналізі змін характеристик рідини в цілому. Серед методів експериментальних

досліджень можна виділити методи інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та

спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС), які дозволяють

визначати спектральні зміни, що відповідають за міжмолекулярну взаємодію.

Строгий опис структури розчинів потребує застосування статистичного

підходу. Однак цікавлять і спрощені моделі. Так, у рамках наближень можна

вважати, що в результаті змішування двох рідин А і В утворюється

багатокомпонентний (3 і більше компонент) розчин [3-4]. Останній можна

розглядати як суміш, що складається з чистих компонент у формі чистих

асоціатів (в подальшому «асоціати») і змішаних асоціатів (в подальшому

«комплекси»), що утворені з молекул типу А і В. У різних бінарних розчинах

структура таких комплексів визначалась у ряді робіт [5-16]. Наприклад, в

розчині ацетон-хлороформ твердо встановлено, що в результаті взаємодії між

молекулами ацетону і хлороформу утворюються комплекси типу 1:1 [5-8].

Деякі автори вважають, що разом з комплексами 1:1 у невеликій кількості

існують ще комплекси типу 2:1 [9,10]. У водно-спиртових розчинах структура

комплексів (чи гідратів спирту) досліджувалась у роботах [11-13]. Встановлено,

що розчин метанол-вода можна розглядати як трикомпонентну систему з

ефективним комплексом типу 1:1. У роботах [14-16] знайдено також комплекси

типу 5:1, але в меншій кількості й тільки в області малих концентрацій спирту.

В роботі [11] визначена концентрація комплексів етанол-вода при

хемометричному аналізі спектрів ІЧ поглинання.

Аналіз коливальних спектрів бінарних розчинів рідин при різних

концентраціях компонент дає інформацію про концентрацію структурних

утворень у розчині. При хемометричній обробці спектральних даних важливу

8

роль має вибір спектрального діапазону для аналізу. В різних спектральних

смугах ефекти міжмолекулярної взаємодії проявляються в різній ступені.

Наприклад, для розчину ацетон-хлороформ були проведені дослідження

концентраційної залежності інтегральної інтенсивності ліній різних коливань

методом спектроскопії КРС [17,18]. Було встановлено, що внутрішньомолекулярні коливання С-С і коливання С-Н ацетону (які не приймають участі

у формуванні водневого зв’язку) практично не зміщуються по частоті й не

розширюються в усьому діапазоні зміни концентрацій (від 0 до 100 мол.%) у

процесі розчинення. Але коливання зв’язків С=О ацетону і С-Н хлороформу,

що приймають безпосередню участь в утворенні водневого зв’язку в комплексі,

набувають значних змін.

Варто відзначити, що в літературі розглянуті питання вивчені

недостатньо. Тому розвиток таких досліджень з використанням методів

коливальної спектроскопії є важливою практичною задачею. Таким чином,

розв’язувані в роботі задачі є актуальними з точки зору вирішення питань

сучасної фундаментальної та прикладної фізики розчинів.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась на кафедрі математики та теоретичної радіофізики

Київського Національного університету імені Тараса Шевченка в рамках НДР

№ 11БФ052-03 “Фізичні та інформаційні процеси у конденсованому середовищі

та біологічних системах з великою кількістю зв’язків”. Здобувач є співавтором

розділу №3 “Дослідження міжмолекулярної взаємодії у розчинах методом

комбінаційного розсіювання світла” звіту по етапу №2 зазначеної НДР за

2012 р.

Мета і завдання дослідження.

Мета дослідження – вивчення ефектів міжмолекулярної взаємодії, що

відповідають за утворення комплексів у бінарних розчинах рідин та

встановлення концентрації даних утворень.

Поставлена мета визначає задачі дослідження:

9

1. Розробка методу аналізу коливальних спектрів, що дозволяв би

знаходити спектральні й концентраційні діапазони з максимальним проявом

комплексоутворення та оцінювати кількість різних типів комплексів, що

можуть утворюватись в бінарному розчині.

2. Порівняння результатів розробленого методу з результатами

багатовимірного розділення кривих з використанням найменших квадратів, що

чергуються (MCR-ALS) [19].

3. Аналіз меж застосування методу MCR-ALS при визначенні кількісних

характеристик системи.

4. Встановлення зв’язків між ендо- та екзотермічними характеристиками

бінарного розчину з аналізу коливальних спектрів.

Об’єкт дослідження – бінарні розчини молекулярних рідин.

Предмет дослідження – процеси комплексоутворення в бінарних

розчинах молекулярних рідин.

Методи дослідження. Спектроскопії КРС та спектроскопія ІЧ

поглинання в режимі на пропускання в середній та ближній ІЧ області й в

режимі на порушене повне внутрішнє відбиття (ППВВ) в середній ІЧ області.

Отримані спектральні дані оброблялись з використанням розробленого методу

дослідження нелінійних взаємодій у коливальних спектрах бінарних розчинах

рідин та методів хемометричного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів. При вирішенні поставлених

задач у роботі було вперше отримано такі результати:

1. Розроблено метод дослідження нелінійних взаємодій у коливальних

спектрах бінарних розчинів рідин за допомогою аналізу «залишкової» оптичної

густини та інтенсивності в коливальних спектрах.

2. Вперше з коливальних спектрів визначена концентрація комплексів

у таких бінарних розчинах як ацетон-хлороформ і діетиловий ефір–хлороформ,

метанол-хлороформ.

10

3. Показано, що в коливальних спектрах бінарних розчинів

молекулярних рідин, які нагріваються при змішуванні, утворюються нові піки,

що відсутні в спектрах чистих компонент. Даний ефект трактується як доказ

комплексоутворення в розчині. Нові піки були зафіксовані спектрах розчинів

діетиловий ефір–хлороформ, ацетон-хлороформ, метанол-хлороформ, метанолвода, етанол-вода, пропанол-вода.

4. Вперше показана можливість визначення кількості комплексів у

бінарних розчинах рідин за допомогою аналізу «залишкової» інтенсивності в

спектрах.

Практичне значення одержаних результатів.

Задача знаходження концентрацій складових частин сумішей, розчинів чи

складних сполук актуальна для багатьох галузей науки і виробництва. Але

відомо, що декомпозиція коливальних спектрів з метою одержання

концентрацій окремих компонент із спектрів суміші вимагає врахування

міжмолекулярної взаємодії між компонентами. Розробка методів дослідження

міжмолекулярної взаємодії (знаходження концентрації комплексів) дозволить у

значній міри підвищити точність кількісного аналізу по коливальних спектрах

багатокомпонентних систем.

Дослідження міжмолекулярної взаємодії має особливо важливе значення

при розробці фармацевтичних препаратів, де необхідно враховувати взаємодію

між компонентами суміші, що в деяких випадках сильно впливає на біологічну

активність препарату.

Проведені дослідження важливі при описі фізичних властивостей рідин у

процесі розчинення. Наприклад, при дослідженні нелінійної зміни в’язкості,

діелектричної проникності, коефіцієнту дифузії як функції концентрації

розчинених речовин. Дані ефекти напряму пов’язані зі зміною структурних

утворень у рідинах. Ці знання виключно важливі для прогнозування швидкості

дії лікарських засобів, їх розповсюдженню в капілярах при розчиненні в

рідинах організму.

11

Особистий внесок автора в отриманні представлених у дисертаційній

роботі наукових результатів полягав в аналізі та обробці сучасного

літературного матеріалу, присвяченого обраному напрямку досліджень, виборі

та підготовці зразків для спектральних вимірювань, отриманні

експериментальних даних методами спектроскопії ІЧ поглинання та

спектроскопії КРС. Автором було розроблено метод дослідження нелінійних

взаємодій у коливальних спектрах бінарних розчинах рідин, виконано чисельну

обробку та аналіз отриманих результатів дослідження, отримані значення

концентрації комплексів у бінарних розчинах рідин. Здобувач безпосередньо

брав участь у написанні, оформленні та підготовці до друку всіх статей та тез

доповідей, в яких висвітлюються основні результати дисертаційної роботи [20-

39]. Постановка задачі та обговорення одержаних результатів проводились

разом з науковим керівником. В інтерпретації результатів експериментальних

досліджень та результатів хемометричного аналізу безпосередню участь брали

Ніконова В.В., Куцик А.М., Лемешко В.В., Пільгун Ю.В.

Апробація роботи. Результати роботи були представлені та обговорені

на таких конференціях: 10-й Міжнародній конференції молодих учених з

прикладної фізики (Україна), X міжнародна наукова міждисциплінарна

конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Шевченківська весна”

(Україна), 11-й Міжнародній конференції молодих учених з прикладної фізики

(Україна), 7-й Міжнародній конференції «Електроніка та прикладна фізика»

(Україна), International Student Conference “Science and Progress” (Russia), 8-й

Міжнародній конференції «Електроніка та прикладна фізика» (Україна), 4-th

Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications (Ukraine), XI

міжнародна наукова міждисциплінарна конференція студентів, аспірантів та

молодих вчених “Шевченківська весна” (Україна), 11-й Міжнародній

конференції молодих учених з прикладної фізики (Україна), XXI International

School-seminar of Galyna Puchkovska “Spectroscopy of molecules and crystals”

(Ukraine), 6th International Conference Physics of liquid matter: modern problems

12

(Ukraine), II International Conference “Applied Physico-Inorganic chemistry”

(Ukraine).

Публікації. Основні результати та окремі положення дисертаційної

роботи опубліковані в 7 статтях у фахових наукових журналах, 13 матеріалах та

тезах міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу,

чотирьох розділів, висновку та списку використаних джерел, який містить 118

найменувань. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 137 сторінок,

59 рисунків та 8 таблиць.

ВИСНОВКИ

Запропонованометоддослідженнянелінійнихвзаємодійвколивальних

спектрахбінарнихрозчинахрідинзадопомогоюаналізузалишковоїоптичної

густиничиінтенсивностіКРСКількістькомплексівможнавстановитипо

концентраційнимекстремумамуспектрахзалишківПобудоватривимірних

картзалишковоїоптичноїгустиничиінтенсивностіКРСдозволяєзнайти

спектральнідіапазонизмаксимальнимпроявомкомплексоутворенняяків

подальшомуаналізуютьсяметодом

Положеннямаксимумівмінімумівукартізалишковоїоптичної

густиниінтенсивностіКРСспівпадаютьзмаксимумамиконцентрації

комплексівуматриціконцентраційнихпрофілівотриманоїметодом

Цепідтверджуєщовпроцесіаналізуданівспектрахпрокомплекси

отриманіувідповідностіздійсноюнаявністюконцентраційнихекстремуміву

спектрахзалишковоїоптичноїгустиниабозалишковоїінтенсивностіКРС

Спектральнідіапазонищообранідляаналізунеповиннімістити

коливальнихпіківщомонотоннозсуваютьсяпризмініконцентраціїкомпонент

розчинуВрамкаханалізуформаспектральнихпрофілівокремих

компонентнезалежитьвідконцентраційЗмінюватисьможелишеїї

інтенсивністьаленеположенняінапівширинапіківНаявністьобластейз

монотоннимзсувомпіківзбільшуєпохибкувизначенняконцентраційнихі

спектральнихпрофілівасоціатівікомплексів

Вбінарнихрозчинахмолекулярнихрідинякіхарактеризуються

від’ємноютасиметричноюентальпієюутворюютьсяновіпікивколивальних

спектрахщовідсутнівспектрахчистихкомпонентДанийефекттрактується

якдоказкомплексоутворенняврозчиніДотакихрозчинівможнавіднести

діетиловийефірхлороформацетонхлороформ

Вбінарнихрозчинахякіхарактеризуютьсяпозитивноюентальпієютане

здатніутворювативодневізв’язкиміжмолекуламирізнихсортівпоявинових



коливальнихпіківщопритаманнікомплексамневиявленоДотакихрозчинів

можнавіднестибензолциклогексантаетилацетатциклогексан

Вбінарнихрозчинахрідинякіхарактеризуютьсязнакозмінноюабо

несиметричноюентальпієювколивальнихспектрахутворюютьсяновіпікищо

притаманнікомплексамЦетакірозчиниякметанолхлороформметанолвода

етанолводаізопропанолводаВданихрозчинахявновираженаконкуренція

двохпроцесівруйнуванняасоціатівчистихкомпонентщосупроводжується

поглинанняменергіїтаутвореннякомплексівякесупроводжуєтьсявиділенням

енергії