

PACS numbers: 64.75.Yz, 81.07.Nb, 81.07.Pr, 81.16.Dn, 82.30.Nr, 82.30.Rs, 82.70.Uv

Формирование двухфазной системы — результат эффекта самоорганизации наноразмерных частиц при комплексообразовании церия(IV) с кармоaziном в водно-ацетонитрильной среде

А. Н. Чеботарёв, И. С. Ефимова

*Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2,
65026 Одесса, Украина*

Изучены особенности формирования двухфазной системы при комплексообразовании церия(IV) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазин) в водно-ацетонитрильной среде, сопровождающегося окислительно-восстановительным взаимодействием и являющегося следствием самоорганизации наноразмерных частиц.

Вивчено особливості формування двофазної системи при комплексоутворенні церію(IV) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазин) у водно-ацетонітрильному середовищі, що супроводжується окисно-відновною взаємодією і є наслідком самоорганізації нанорозмірних частинок.

The features of formation of two-phase system upon complexation of cerium(IV) with 4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)-naphthol-1 (karmoazin) in aqueous acetonitrile environment, which is accompanied by redox interaction and is a consequence of self-organization of nanosize particles, are studied.

Ключевые слова: окисление-восстановление, комплексообразование, самоорганизация, двухфазная система.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что многие макромолекулы, содержащие электроно-донорные атомы, способны самопроизвольно образовывать сложные трёхмерные ансамбли, не за счёт действия внешних сил (факторов), а в результате их внутренней, структурной перегруппировки. Примерами подобной самоорганизации могут служить

процессы образования ассоциатов органических молекул, белковых волокон, мембран, ферментных комплексов, полимерных структур, кластеров, вплоть до формирования новых фаз. При этом взаимодействие отдельных частиц и молекулярных образований со средой оказывает значительное влияние на их физико-химические характеристики, состояние и скорость взаимодействия, а полная или частичная замена природы растворителя позволяет целенаправленно воздействовать на компоненты системы на микро- или наноуровне [3]. С этой точки зрения, определённый интерес вызывает изучение многостадийных процессов взаимодействия ионов металлов переменной валентности и органических редокс-реагентов в водно-органических средах, сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала системы.

В данной работе для направленного воздействия на свойства исходных компонентов и продуктов их взаимодействия в редокс-системе «церий(IV)–кармоазин (КАН)–вода–органический растворитель» использовали диполярные растворители, отличающиеся структурными и физико-химическими параметрами.

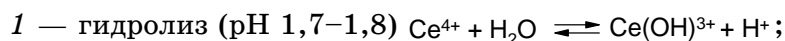
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее авторами [4] установлено, что редокс-взаимодействие ионов Ce(IV) с КАН, осуществляется при pH 1,7–1,8 с образованием свободных ионов Ce(III) и двух нитрозосоединений (*o*-нитрозо-3-сульфонафтол-1 (*НСол*) и *n*-нитрозосульфонафталин (*НСин*)), а реакция комплексообразования во вновь организованной реакционной системе между гидролизованнными ионами Ce(III) и *НСол* протекает при pH > 9. Влияние природы среды, на процессы происходящие в данной системе, изучали путём последовательной замены 10–70 об.% воды на органические растворители, выбор которых обусловлен с учётом их физико-химических характеристик и пространственной конфигурации (таблица) [5].

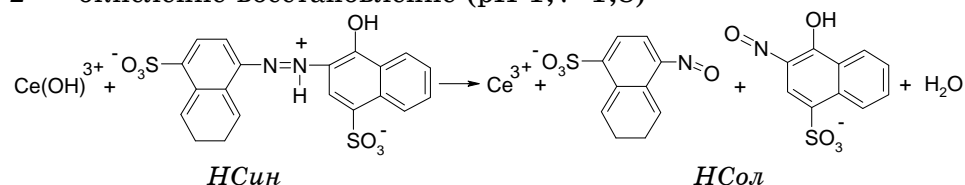
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании ранее полученных данных [4] о физико-химических характеристиках продуктов редокс-взаимодействия Ce(IV) с КАН в водном растворе, их соотношения, а также принимая во внимание координационное число восстановленного иона Ce(III) и бидентатный характер *НСол*, можно считать, что в изучаемой системе на первом этапе образуется разнолигандный комплекс, во внутреннюю координационную сферу которого наряду с *НСол* входят гидроксо-группы и молекулы воды. Известно, что с целью улучшения химико-спектральных характеристик комплексных соединений (КС) в реак-

ционную систему вводят диполярные растворители, молекулы которых способны вытеснять воду из внутренней координационной сферы металла-комплексобразователя. Показано [4], что из числа изученных органических растворителей, только в присутствии ацетонитрила (AcN), начиная с 40 об.%, наблюдаются заметные изменения спектроскопических характеристик продуктов редокс-реакции. При этом в течение 5–10 минут происходит расслоение исходного, гомогенного водно-ацетонитрильного раствора оливкового цвета с образованием гетерогенной системы состоящей из двух жидких фаз: органической жёлтого цвета и водной сине-зелёного цвета. По нашему мнению, эффект разделения первоначально монофазной реакционной системы проявляется вследствие протекания взаимосвязанных процессов самоорганизации продуктов взаимодействия. Причём, упорядочение пространственной структуры комплекса и его стабилизация происходит за счёт внедрения в координационный узел КС молекул AcN наряду с сольватированием его молекулами побочного продукта редокс-реакции (*НСин*). Протекающие процессы и реакции можно представить в виде следующей схемы:

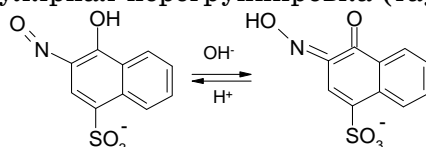


2 — окисление-восстановление (pH 1,7–1,8)



4 — введение 40 об.% ацетонитрила, 1% желатина;

5 — внутримолекулярная перегруппировка (таутометрия) (pH > 9)



6 — комплексообразование;

7 — сольволиз

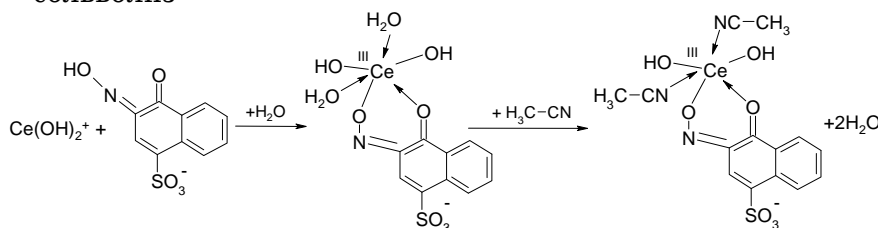


ТАБЛИЦА. Структурные и физико-химические характеристики растворителей.

Название	Структурная формула	Гибридизация, пространственная конфигурация	μ , D^*	DN^{**}
Вода	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	SP^3 , тетраэдр, $104^\circ 30'$	1,80	18,00
Ацетон	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	SP^2 , тригональная, 120°	2,70	17,00
Диметилформамид	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	SP^2 , тригональная, 120°	3,82	26,60
Диметилсульфоксид	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	SP^2 , тригональная, 120°	3,90	28,90
Ацетонитрил	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	SP , линейная, 180°	3,50	14,10

μ^* — дипольный момент; DN^{**} — донорное число.

Предложенная схема самоорганизации частиц в системе с участием АсN, в отличие от других используемых органических растворителей, несомненно, связано с небольшими размерами его линейной молекулы и относительно высоким дипольным моментом (таблица), что способствует вытеснению молекул воды из внутренней координационной сферы КС. Наблюдаемый эффект нарушения монофазности первоначально гомогенной жидкофазной системы по аналогии с известной мерой монофазности химических систем содержащих поверхностно-активные вещества (ККМ), может быть оценена такой количественной мерой как критическая концентрация распределения (ККР) дипольных молекул АсN между компонентами системы.

В данном случае, при достижении ККР, образуется перенасыщенная многокомпонентная система, содержащая частицы и молекулярные ансамбли, имеющие разные значения лиофильно-лиофобного баланса, что и обуславливает неспособность молекул воды удерживать некоторые из них в своём объёме, и как следствие, «выталкивание» их с образованием новой органической (ацетонитрильной) фазы. Кроме того, перераспределение АсN уже между двумя фазами при достижении величины ККР, осуществляется не только вследствие сольволиза КС, но и за счёт образования молекулярных ассоциатов состава $\{\text{НСин} \cdot n\text{CH}_3\text{CN}\}$, в определённых стехиометрических соотношениях и количественно связанных с концентрацией Се(IV) в исходном растворе. При этом жёсткий каркас полисвязей желатина способствует дополнительной стабилизации КС и равномерному рас-

пределению его молекул в водном растворе с образованием чёткой границы раздела между двумя несмешивающимися, жидкими фазами. На основании наблюдаемого макроэффекта построена практически линейная зависимость ($y = 20,657 - 1,202x$, $R^2 = 0,999$) между объёмом выделившейся органической фазы и концентрацией Ce(IV) в исходном растворе, позволяющая выполнить количественный анализ церийсодержащих объектов [6].

Несомненно, наблюдаемый макроэффект — формирование двухфазной системы при комплексообразовании Ce(IV) с кармоaziном в водно-ацетонитрильной среде, сопровождающийся окислительно-восстановительным механизмом взаимодействия, является следствием самоорганизации частиц наноразмерного характера.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз (Ред. А. Ю. Цивадзе, В. К. Абросимов, М. Г. Киселев) (ЛКИ: 2008).
2. С. Н. Штыков, *Вісн. Харк. нац. ун-ту. Хімія*, **495**, вип. 6: 29 (2000).
3. С. Н. Штыков, *Природа*, № 7 (2009).
4. А. Н. Чеботарев, И. С. Ефимова, М. Н. Хомутова, *Укр. хим. журн.*, **75**, № 12 (2009).
5. Ю. Я. Фиалков, *Растворитель как средство управления химическим процессом* (Ленинград: Химия: 1990).
6. О. М. Чеботарьов, І. С. Єфімова, *Пат. України на корисну модель № 45566*, № 21 (2009).