

Том 74, Номер 11

ISSN 0044-4537
Ноябрь 2000



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

<http://www.maik.rssi.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 74 № 11 2000 Ноябрь

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полтораки,
А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов,
Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов, С.Ф. Тимашев,
В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 117049 Москва, Мароковский пер., 26
тел. 238-21-88

Москва
Издательство “Наука”
Международная академическая
издательская компания “Наука/Интерпериодика”

СОДЕРЖАНИЕ

Том 74, номер 11, 2000

МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

Предисловие

П. М. Зоркий 1927

Одно- и двумерные модели торсионных и инверсионных колебаний
2-хлорэтаналя в низшем триплетном возбужденном состоянии

В. А. Батаев, В. И. Пупышев, А. В. Абраменков, И. А. Годунов 1928

Агрегация атомов галогена в галогенорганических кристаллах с малым содержанием галогена

О. В. Гринева, П. М. Зоркий 1937

Статистический анализ многообразия “кембриджских” структур

П. М. Зоркий, П. Н. Олейников 1944

Компьютерное моделирование больших кластеров
и квазипериодических моделей бензола, имитирующих структуру жидкой фазы

П. М. Зоркий, Е. В. Соколов, Г. Г. Маленков, Л. В. Ланишина 1951

Вода в компьютерном эксперименте: противоречие в параметризации потенциалов

В. Е. Петренко, М. Л. Дубова, Ю. М. Кесслер, М. Ю. Перова 1957

Расчет структурных параметров слабоассоциированных жидкостей: ацетонитрил

Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, А. А. Новожилов, В. К. Матвеев 1962

Сегнетоэлектрические жидкокристаллические системы,
содержащие производные 1R,4R-*n*-ментан-3-она в качестве хиральных добавок

Е. В. Попова, А. П. Федоряко, В. В. Ващенко, Л. А. Кутуля 1967

Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц

В. М. Самсонов, С. Д. Муравьев, А. Н. Базулев 1971

Молекулярно-динамическое моделирование эволюции
нанометровых полимерных микрочастиц в поле твердой поверхности

В. М. Самсонов, С. Д. Муравьев 1977

Молекулярно-динамическое моделирование межмолекулярного взаимодействия дендримеров

М. А. Мазо, Е. Б. Гусарова, Н. К. Балабаев 1985

Молекулярно-динамическое изучение характеристик
молекул полярных диацилглицеролипидов в слоях

А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти, Н. К. Балабаев 1990

Релаксационные переходы и свободный объем в стеклообразных полимерах
по данным метода конформационных зондов

Д. И. Камалова, А. А. Столов, С. А. Петрова, А. Б. Ремизов 1997

Кинетика реакций нуклеофильного замещения в организованных средах

Л. Я. Захарова, Р. А. Шагидуллина, Ф. Г. Валеева, Е. П. Жильцова, Л. А. Кудрявцева 2002

Факторы, определяющие мицеллярный эффект в реакциях нуклеофильного замещения

Л. Я. Захарова, Ф. Г. Валеева, Л. А. Кудрявцева, Ю. Ф. Зуев 2006

Термодинамический анализ селективного взаимодействия
 α - и β -циклодекстринов с ароматическими аминокислотами в воде

И. В. Терехова, П. В. Лапшев, О. В. Куликов 2011

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Количественное описание кривых сосуществования
жидкость–жидкость с несколькими критическими точками

С. В. Казаков, Н. И. Чернова

2014

Энтальпии изменения координации катионов
 Mo^{6+} , W^{6+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} и Cd^{2+} в кислородном окружении

Л. А. Резницкий

2022

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика обжига модифицированных известей

В. В. Самонин

2025

Кинетика взаимодействия метана и кислорода с поверхностью
оксидных свинец-оловянных катализаторов

И. А. Курзина, С. И. Галанов, Л. Н. Курина

2030

О сопряженных химических реакциях

Т. М. Нагиев

2034

Влияние растворителя на кинетику реакции дифенилкарбонилоксида с олефинами

А. М. Назаров, С. Л. Хурсан, П. В. Крупин, В. Д. Комиссаров

2043

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Оценка ориентационной функции распределения частично ориентированных
парамагнитных центров из угловой зависимости спектров ЭПР

А. Х. Воробьев, С. Ферстер, В. С. Гурман

2050

Анализ структурного упорядочения в водонефтяных эмульсиях импульсным методом ЯМР

Р. С. Кашаев

2056

Интенсификация физико-химических и ядерных процессов в кристалле KD_2PO_4
в окрестности точки Кюри при увеличении уровня фона тепловых нейтронов

А. Г. Липсон, Д. М. Саков, Е. И. Саунин, В. А. Кузнецов

2060

Спектры комбинационного рассеяния комплексов
трис-(гидроксиметил)аминометана с краун-эфиром

Н. Н. Брандт, В. В. Молодоженя, И. К. Сакодынская, А. Ю. Чикишев

2067

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита

В. В. Королев, А. Г. Рамазанова, В. И. Яшкова, О. В. Балмасова

2072

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Изотермы и теплоты сорбции воды и изопропанола
на поливинилтриметилсилане по данным газовой хроматографии

Т. А. Котельникова, Е. П. Агеев

2076

Разделение компонентов фульвокислоты, выделенной из речной воды, методом ВЭЖХ

Г. А. Махарадзе, Р. Л. Ревия, Г. Д. Супаташвили

2082

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Параметрический резонанс и формирование диссипативных структур
в растворах электролитов при воздействии периодического электрического поля

А. И. Лобанов, Т. К. Старожилова, А. П. Черняев

2087

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Получение мультислойных пленок ДНК–катионный амфирил
методом последовательной адсорбции и исследование их структуры

Л. И. Шабарчина, М. М. Монтрель, Г. Б. Сухоруков, И. В. Савинцев, Б. И. Сухоруков

2093

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Расчет показателей преломления и относительных плотностей
в гомологических рядах органических соединений

Б. В. Иоффе, И. Г. Зенкевич

2101

Исследование структуры нанесенных на уголь железосодержащих частиц
методом мессбауэровской спектроскопии

О. Н. Ставинская, В. К. Имиенник

2107

ХРОНИКА

Алексей Анфимович Лопаткин (к 70-летию со дня рождения)

2112

Contents

Vol. 74, No. 11, 2000

Simultaneous English language translation of the journal is available from MAIK "Nauka/Interperiodica" (Russia). *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

PROCEEDINGS OF THE X SYMPOSIUM ON INTERMOLECULAR INTERACTIONS AND CONFORMATIONS OF MOLECULES

Foreword

P. M. Zorkii 1927

One- and Two-Dimensional Models of Torsional and Inversion Vibrations in 2-Chloroethanal in the Lowest Triplet Excited State

V. A. Bataev, V. I. Pupyshv, A. V. Abramenkov, and I. A. Godunov 1928

Aggregation of Halogen Atoms in Haloorganic Crystals with Low Halogen Contents

O. V. Grineva and P. M. Zorkii 1937

A Statistical Analysis of the Manifold of "Cambridge" Structures

P. M. Zorkii and P. N. Oleinikov 1944

Computer Simulation of Large Clusters and Quasi-Periodic Benzene Models Imitating the Structure of the Liquid Phase

P. M. Zorkii, E. V. Sokolov, G. G. Malenkov, and L. V. Lanshina 1951

Water in Computer Experiment: Contradiction in Parameterization of Potentials

V. E. Petrenko, M. L. Dubova, Yu. M. Kessler, and M. Yu. Perova 1957

Calculations of the Structure Parameters of Weakly Associated Liquids: Acetonitrile

T. M. Usacheva, N. V. Lifanova, V. I. Zhuravlev, A. A. Novozhilov, and V. K. Matveev 1962

Ferroelectric Liquid-Crystal Systems Containing 1R,4R-*n*-Menthan-3-one Derivatives as Chiral Additives

E. V. Popova, A. P. Fedoryako, V. V. Vashchenko, and L. A. Kutulya 1967

Surface Characteristics, Structure, and Stability of Nanosized Particles

V. M. Samsonov, S. D. Murav'ev, and A. N. Bazulev 1971

Molecular Dynamics Modeling of the Evolution of Nanosized Polymer Particles in the Field of a Solid Surface

V. M. Samsonov and S. D. Murav'ev 1977

A Molecular Dynamics Simulation of Intermolecular Interaction between Dendrimers

M. A. Mazo, E. B. Gusarova, and N. K. Balabaev 1985

A Molecular Dynamics Study of the Characteristics of the Molecules of Polar Diacylglycerolipids in Layers

A. L. Rabinovich, P. O. Ripatti, and N. K. Balabaev 1990

Relaxation Transitions and the Free Volume in Glassy Polymers from Data of the Conformation Probe Technique

D. I. Kamalova, A. A. Stolon, S. A. Petrova, and A. B. Remizov 1997

Kinetics of Nucleophilic Substitution Reactions in Ordered Media

L. Ya. Zakharova, R. A. Shagidullina, F. G. Valeeva, E. P. Zhil'tsova, and L. A. Kudryavtseva 2002

Factors Determining the Micellar Effect in Nucleophilic Substitution Reactions

L. Ya. Zakharova, F. G. Valeeva, L. A. Kudryavtseva, and Yu. F. Zuev 2006

A Thermodynamic Analysis of Selective Interaction of α - and β -Cyclodextrins with Aromatic Amino Acids in Water

I. V. Terekhova, P. V. Lapshev, and O. V. Kulikov 2011

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

A Quantitative Description of Liquid–Liquid Coexistence Curves with Several Critical Points

S. V. Kazakov and N. I. Chernova

2014

The Enthalpy of Changes in Coordination by Oxygen for Mo^{6+} , W^{6+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , and Cd^{2+}

L. A. Reznitskii

2022

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Kinetics of Calcination of Modified Limes

V. V. Samonin

2025

The Kinetics of Interaction of Methane and Oxygen with the Surface of Lead-Tin Oxide Catalysts

I. A. Kurzina, S. I. Galanov, and L. N. Kurina

2030

Conjugated Chemical Reactions

T. M. Nagiev

2034

Solvent Effects on the Kinetics of the Reaction between Diphenylcarbonyl Oxide and Olefins

A. M. Nazarov, S. L. Khursan, P. V. Krupin, and V. D. Komissarov

2043

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Estimation of the Orientation Distribution Function of Partially Oriented Paramagnetic Centers from the Angular Dependence of EPR Spectra

A. Kh. Vorob'ev, S. Ferster, and V. S. Gurman

2050

A Pulsed NMR Study of Structural Ordering in Water–Oil Emulsions

R. S. Kashaev

2056

Intensification of Physicochemical and Nuclear Processes in KD_2PO_4 Crystals in the Vicinity of the Curie Point Caused by an Increase in the Level of Thermal Neutron Background

A. G. Lipson, D. M. Sakov, E. I. Saunin, and V. A. Kuznetsov

2060

The Raman Spectra of a Crown Complex of *tris*-(Hydroxymethyl)aminomethane

N. N. Brandt, V. V. Molodozhenya, I. K. Sakodynskaya, and A. Yu. Chikishev

2067

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption of Sodium Oleate from Aqueous Solutions on the Surface of Magnetite

V. V. Korolev, A. G. Ramazanova, V. I. Yashkova, and O. V. Balmasova

2072

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Isotherms and Heats of Sorption of Water and Isopropanol on Polyvinyltrimethylsilane as Measured by Gas Chromatography

T. A. Kotelnikova and E. P. Ageev

2076

Separation of the Components of Fulvic Acids from River Water by High-Performance Liquid Chromatography

G. A. Makharadze, R. L. Reviya, and G. D. Supatashvili

2082

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Parametric Resonance and the Formation of Dissipative Structures in Electrolyte Solutions under the Action of a Periodic Electric Field

A. I. Lobanov, T. K. Starozhilova, and A. P. Chernyaev

2087

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Preparation of DNA–Cationic Amphiphile Multilayer Films
by Alternate Adsorption and a Study of Their Structure

L. I. Shabarchina, M. M. Montrel', G. B. Sukhorukov, I. V. Savintsev, and B. I. Sukhorukov

2093

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Calculation of the Refractive Indices and Relative Densities
in Homologous Series of Organic Compounds

B. V. Ioffe[†] and I. G. Zenkevich

2101

Structure of Iron-Containing Particles Deposited on Carbon as Studied by Mössbauer Spectroscopy

O. N. Stavinskaya and V. K. Imshennik

2107

CHRONICLE

Aleksei Anfimovich Lopatkin (to the 70th Birthday)

2112

МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

ПРЕДИСЛОВИЕ

История традиционных симпозиумов и семинаров по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул была кратко изложена в "Журнале физической химии" (№ 1 за 1992 г.). Эти научные форумы, инициатором которых был профессор А.И. Китайгородский, проводятся, начиная с 1971 г. Вплоть до 1990 г. чередовались более широкие по тематике симпозиумы (200–300 участников) и посвященные избранным актуальным проблемам семинары (около 100 участников). В последующие годы проводить широкие представительные совещания стало трудно, и Оргкомитет ограничивался проведением семинаров. Эти семинары, однако, по-прежнему привлекали значительный и даже возрастающий интерес: росло число участников и представленных докладов. Было решено возобновить организацию симпозиумов.

X Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул состоялся 28 июня–2 июля 1999 г. в Казани и был организован в основном сотрудниками Московского и Казанского университетов. Симпозиум проводился по плану мероприятий Научного Совета РАН по химической кинетике и строению, а также Московского физического общества. В программу Симпозиума вошли 50 устных докладов и 124 стендовых сообщения. В представленных на Симпозиуме научных работах приняли участие ученые 25 городов России, Украины, европейских стран. С большим успехом прошли не только научные сессии, но и заседания вечернего клуба, на которых проводились дискуссии о будущем науки и культуры России, обсуждались методологические вопросы, звучали стихи. В Симпозиуме участвовало немало молодежи (особенно из Москвы, Казани, Самары и Челябинска).

Центральная часть публикуемых материалов – цикл статей, посвященных кристаллам, жидкостям, жидким кристаллам: малоизвестное явление агрегации атомов галогенов в конденсированных фазах (О.В. Гринева, П.М. Зоркий), кристаллохимическая классификация органических, металлоорганических и координационных соединений, причем фактически впервые рассматриваются и гомо-, и гетеромолекулярные кристаллы (П.М. Зоркий, П.Н. Олейников), экспериментальные исследования слабоассоциированных жидкостей (Т.М. Усачева с соавт.) и жидкокристаллических систем

(Е.В. Попова с соавт.). Эти работы представлены сотрудниками химфака МГУ и Института монокристаллов НАН Украины.

Важное место в программе Симпозиума и соответственно в публикуемой подборке материалов занимают работы по полимерам (В.М. Самсонов и С.П. Муравьев из Тверского ГУ, М.А. Мазо и сотр. из ИХФ РАН, А.Л. Рабинович и сотр. из Петрозаводска, Д.И. Камалова и сотр. из Казани). Химические аспекты межмолекулярных взаимодействий применительно к реакциям нуклеофильного замещения представлены в работах Л.Я. Захаровой с соавт. (Институт органической и физической химии, Казань). Эти работы примечательны еще и тем, что устанавливают взаимосвязь двух обширных областей физической химии – исследований межмолекулярного взаимодействия и кинетики химических реакций.

Необходимо особо отметить исключительную роль, которую приобрели в представленной на Симпозиуме области науки (как и во всей современной химии) работы по компьютерному моделированию, в частности исследования, базирующиеся на методах численного эксперимента – методе Монте-Карло и особенно методе молекулярной динамики. Такие работы составили значительную часть программы Симпозиума. К их числу относятся статьи, посвященные моделированию жидкостей – бензола (Е.В. Соколов с соавт.) и воды (В.Е. Петренко с соавт.), полимерных наночастиц на твердой поверхности (В.М. Самсонов и С.Д. Муравьев), дендримеров (М.А. Мазо с соавт.), липидных слоев (А.Л. Рабинович с соавт.).

Казанский Симпозиум показал, что работы в области изучения межмолекулярных взаимодействий и молекулярных конформаций по-прежнему успешно развиваются во многих научных центрах нашей страны. Примечательно и укрепление связей с зарубежными учеными, которые стали соавторами многих докладов. Следующим форумом, продолжающим традицию этих научных встреч, должен стать XIV Семинар, который планируется провести в Челябинске.

*Председатель Оргкомитета Симпозиумов
и Семинаров по межмолекулярному
взаимодействию и конформациям молекул,
профессор П.М. Зоркий*

**МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

УДК 541.634

**ОДНО- И ДВУМЕРНЫЕ МОДЕЛИ ТОРСИОННЫХ
И ИНВЕРСИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ 2-ХЛОРЭТАНАЛЯ
В НИЗШЕМ ТРИПЛЕТНОМ ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ**

© 2000 г. В. А. Батаев, В. И. Пупышев, А. В. Абраменков, И. А. Годунов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Проведены неэмпирические квантово-механические расчеты строения конформационно нежесткой молекулы 2-хлорэтанала (ХЭ , CClH_2CHO) в низшем возбужденном триплетном (T_1) электронном состоянии. Установлено, что при электронном возбуждении *транс*- и *цис*-конформеров молекулы ХЭ из основного (S_0) электронного состояния в T_1 -состояние происходят существенные изменения их строения, в частности, волчки CClH_2 поворачиваются и карбонильные фрагменты CHO становятся неплоскими; шесть минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в T_1 -состоянии ХЭ соответствуют трем парам зеркально симметричных конформеров. На основе рассчитанной неэмпирической ППЭ для ХЭ в T_1 -состоянии решены задачи о торсионном и инверсионном движениях ядер в одномерном приближении, а также двумерная торсионно-инверсионная задача. При этом обнаружена связь торсионного и инверсионного движений.

Исследование строения конформационно нежестких молекул в основном и возбужденных электронных состояниях является весьма важной задачей как с практической, так и теоретической точек зрения. Строение устойчивых конформеров, величины разностей их энергий и потенциальных барьеров конформационных переходов определяют важнейшие свойства молекул и веществ. Для прогнозирования строения и свойств таких молекул необходимо получение и накопление соответствующих экспериментальных и расчетных данных. Кроме того, большой интерес вызывает выяснение физической природы торсионных потенциалов (внутреннего вращения и инверсии), а также конформационных изменений, сопровождающих электронное возбуждение молекул.

Установлено, что для ряда молекул карбонильных соединений (но не для всех!) с симметричными волчками CR_3 ($\text{R} = \text{H}, \text{D}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3$) при их переходе из основных (S_0) в низшие возбужденные электронные состояния (синглетное S_1 и триплетное T_1) происходят существенные изменения равновесных геометрических конфигураций: волчки поворачиваются на $\approx 60^\circ$, а карбонильные фрагменты становятся неплоскими [1–7].

Для молекул карбонильных соединений с волчками более низкой симметрии получены значительно менее определенные данные. А именно, в результате исследования вибронных $S_1 \leftarrow S_0$ -спектров молекул пропаналя ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) и 2-метилпропаналя ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$) был сделан вывод о том, что при электронном возбуждении этих молекул волчки (CH_3CH_2- и $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ соответ-

венно) практически не поворачиваются [4], хотя карбонильные фрагменты становятся неплоскими. Однако недавно нами были получены вибронные $S_1 \leftarrow S_0$ - и $T_1 \leftarrow S_0$ -спектры 2-хлорэтанала (ХЭ , CClH_2CHO). Их исследование показало, что возбуждение этой молекулы в T_1 - и S_1 -состояния, по-видимому, сопровождается поворотом волчка и “пирамидализацией” карбонильного фрагмента.

Поэтому мы провели квантово-механические расчеты строения ХЭ в S_0 [8], T_1 - и S_1 -состояниях. В настоящей работе приведены результаты расчетов поверхности потенциальной энергии (ППЭ), а также решения торсионно-инверсионной колебательной задачи для ХЭ в T_1 -состоянии, причем для внутреннего вращения и инверсии рассматривались как одномерная, так и двумерная модели. Результаты расчетов молекулы ХЭ в S_1 -состоянии и экспериментальных исследований вибронных спектров этой молекулы будут представлены в других работах.

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

При выборе методов неэмпирического изучения ППЭ в T_1 -состоянии мы опирались на опыт анализа подобных состояний молекул R_2CO ($\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) [9, 10], свидетельствующий о существенной одноконфигурационности волновой функции в широкой области изменения геометрических параметров. При использовании многоконфигурационного метода самосогласованного поля оптимален выбор активного пространства из пяти молекулярных орбиталей (МО), локализованных

Таблица 1. Заселенности натуральных МО активного пространства (CASSCF(6e-5MO)/6-31G**) для различных молекул карбонильных соединений в T_1 -состояниях

МО	H ₂ CO	F ₂ CO	Cl ₂ CO	CH ₃ CHO	CClH ₂ CHO
σ^*	0.026	0.024	0.026	0.025	0.026
π^*	1.007	1.003	1.005	1.006	1.007
n	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
π	1.993	1.996	1.994	1.994	1.993
σ	1.975	1.977	1.975	1.975	1.975

на карбонильном фрагменте (σ_{CO} , π_{CO} , n_O , π_{CO}^* , σ_{CO}^*), заселенных шестью электронами (CASSCF(6e-5MO)), предложенный ранее [11] для формальдегида. Расширение этого пространства или дополнительный учет одно- и двукратных возбуждений в методе конфигурационного взаимодействия мало влияет на оценки геометрических параметров и барьеров инверсии. Более того, при использовании одинаковых базисных наборов атомных орбиталей (АО) величины барьеров инверсии, полученные методом CASSCF и неограниченным методом Хартри–Фока (UHF), очень близки. Наконец, для квантово-механического анализа колебательных движений в T_1 -состояниях исследо-

ванных молекул достаточно надежные сведения можно получить в небольших базисах АО типа 6-31G** [9, 10].

С учетом этих результатов в данной работе строение ППЭ в области, отвечающей торсионному и инверсионному движениям, для молекулы ХЭ в T_1 -состоянии анализировалось, главным образом, методом UHF/6-31G**, хотя для оценки корректности результатов использовались и более широкие базисные наборы АО (6-311++G**, в том числе дополненные f -функциями), а также метод CASSCF(6e-5MO)/6-31G**. Расчеты проводились с помощью программного комплекса GAMESS [12, 13].

В табл. 1 приведены заселенности натуральных орбиталей активного пространства, найденные для ряда молекул карбонильных соединений в T_1 -состояниях методом CASSCF(6e-5MO)/6-31G**, их значения подтверждают вывод об одноконфигурационности изучаемого состояния молекулы ХЭ. Кроме того, заселенности практически не зависят от заместителей при карбонильной группе, что позволяет использовать указанные выше особенности волновых функций при изучении $T_1(n, \pi^*)$ -состояний молекул карбонильных соединений.

Таблица 2. Геометрические параметры конформеров молекулы ХЭ в S_0 - и T_1 -состояниях, рассчитанные в базисе 6-31G** (межъядерные расстояния приведены в Å, углы – в град)

Параметр	S_0 -состояние [8]				T_1 -состояние					
	RHF		CASSCF(6e-5MO)		UHF			CASSCF(6e-5MO)		
	цис	гош ^a	цис	гош ^a	Ia	IIa	IIIa	Ia	IIa	IIIa
$r(C=O)$	1.181	1.184	1.217	1.221	1.337	1.343	1.340	1.365	1.372	1.368
$r(C-C)$	1.511	1.515	1.509	1.510	1.483	1.501	1.492	1.485	1.500	1.493
$r(C-H_a)$	1.097	1.093	1.092	1.088	1.078	1.079	1.079	1.077	1.078	1.078
$r(C-Cl)$	1.768	1.783	1.772	1.786	1.816	1.786	1.798	1.812	1.787	1.798
$r(C-H_1)$	1.083	1.078	1.082	1.078	1.079	1.082	1.078	1.079	1.082	1.078
$r(C-H_2)$	1.083	1.082	1.082	1.081	1.078	1.080	1.082	1.078	1.080	1.082
$\angle CCO$	126.1	121.4	125.6	121.4	116.1	113.2	116.0	115.6	113.0	115.7
$\angle CCH_a$	112.4	116.3	113.5	117.0	120.3	119.1	118.7	120.7	119.6	118.9
$\angle CCCl$	114.0	111.6	113.9	111.0	112.9	110.2	112.3	113.1	110.2	112.3
$\angle CCH_1$	108.8	109.9	109.2	110.1	111.6	112.2	109.8	111.5	112.4	109.7
$\angle CCH_2$	108.8	109.4	109.2	110.1	110.2	110.8	112.1	110.2	110.9	112.3
φ_2	0	1.3	0	1.5	-32.8	-37.6	-35.7	-33.3	-37.7	-36.3
$\angle ClCH_1$	108.6	108.9	108.2	108.6	106.1	107.1	106.9	106.2	106.9	106.9
$\angle ClCH_2$	108.6	107.7	108.2	107.2	106.2	107.5	106.1	106.2	107.4	106.1
$\angle ClCCO$	0	156.7	0	145.4	75.3	190.4	290.0	75.6	192.0	290.7
Энергия, см ⁻¹	499	0	505	0	0	766	810	0	734	760

^a Вершина потенциального барьера гош $\longleftrightarrow$ гош-перехода лежит по энергии ниже нулевого колебательного уровня транс-конформера ХЭ [8].

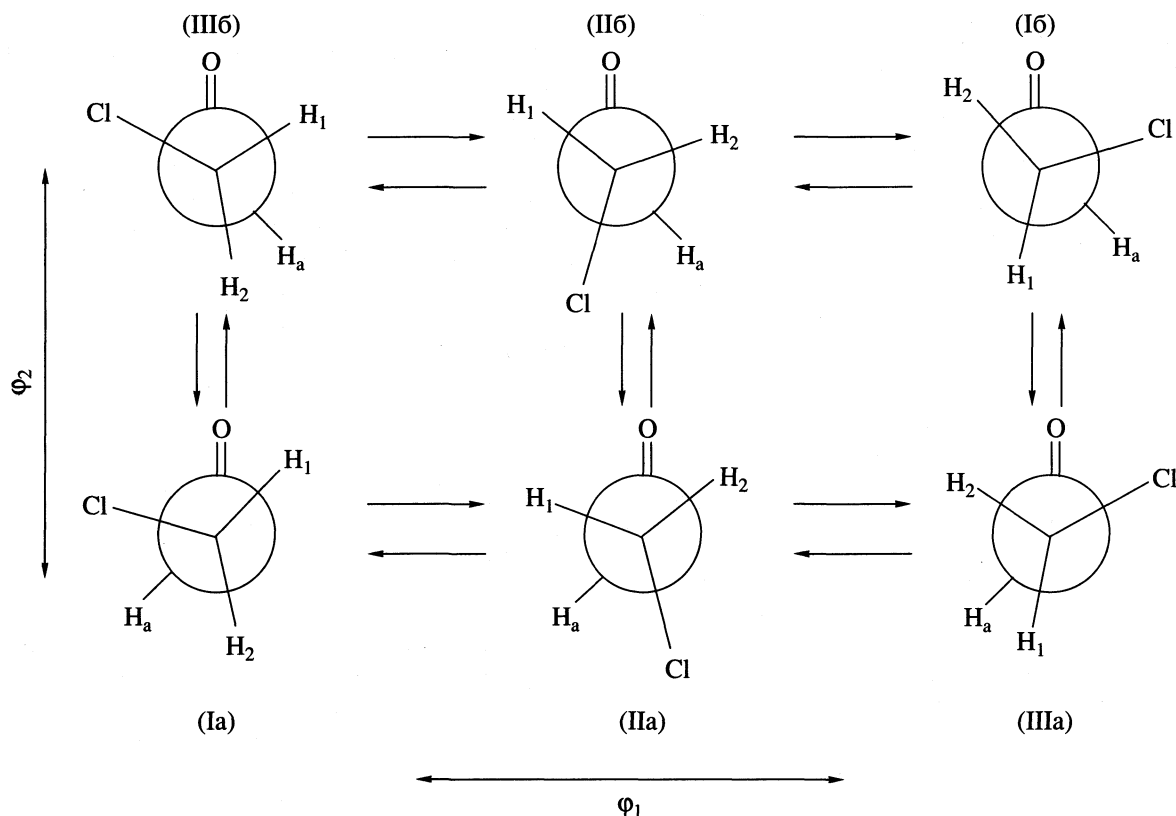


Рис. 1. Проекция Ньюмена конформеров молекулы ХЭ в T_1 -состоянии; ϕ_1 – угол внутреннего вращения, ϕ_2 – угол выхода CH_3 из плоскости CCO (инверсии).

Результаты расчетов как одно-, так и многоконфигурационными методами показывают, что на ППЭ состояния T_1 имеются минимумы, соответствующие шести различным конформерам (см. рис. 1). В табл. 2 представлены геометрические параметры трех из них (Ia, IIa и IIIa), другие три конформера являются их энантиомерами (Ib, IIb и IIIb). Для сравнения в табл. 2 приведены

и геометрические параметры устойчивых конформеров ХЭ в S_0 -состоянии. Как в S_0 -, так и в T_1 -состоянии учет электронной корреляции методом CASSCF увеличивает межъядерное расстояние $\text{C}=\text{O}$, в то время как другие геометрические параметры меняются очень мало. При $T_1 \leftarrow S_0$ -возбуждении конформеров ХЭ происходит поворот группы CClH_2 и карбонильный фрагмент становится неплоским. Кроме того, наблюдаются типичные для $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждений карбонильных соединений существенное увеличение межъядерных расстояний $\text{C}=\text{O}$ и уменьшение плоских углов CCO [4].

Из табл. 2 видно также, что значение угла выхода связи CH_3 из плоскости CCO (ϕ_2) различается для всех конформеров. На рис. 2 приведена зависимость величины ϕ_2 от угла внутреннего вращения $\angle \text{ClCCO}(\phi_1)$, полученная в результате оптимизации всех геометрических параметров при заданных значениях ϕ_1 . Эта зависимость указывает на существенную связь соответствующих движений с большой амплитудой.

В табл. 3 приведены оценки гармонических колебательных частот конформеров ХЭ в T_1 - и для сравнения в S_0 -состояниях. Видно, что частоты валентных $\text{C}=\text{O}$ -колебаний конформеров ХЭ сильно уменьшаются при $T_1 \leftarrow S_0$ -электронном воз-

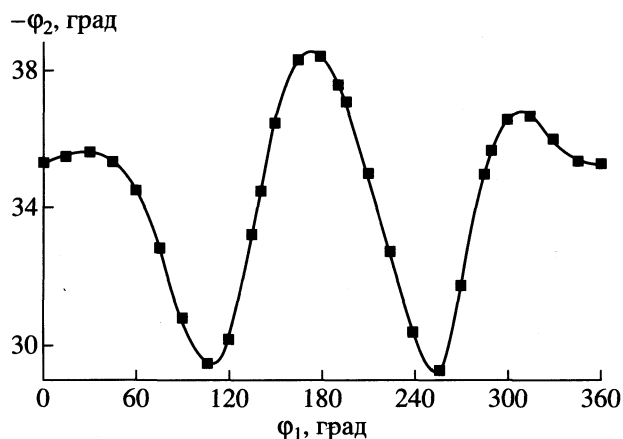


Рис. 2. Зависимость ϕ_2 от ϕ_1 для молекулы ХЭ в T_1 -состоянии (UHF/6-31G**).

Таблица 3. Гармонические частоты (см⁻¹) конформеров молекулы ХЭ в S₀- [8] и T₁-состояниях, рассчитанные в базисе 6-31G**

Приближенная форма колебаний	S ₀ -состояние		T ₁ -состояние					
	MP2		UHF			CASSCF(6e-5MO)		
	цис	гош ^a	I	II	III	I	II	III
CH ₂ (вал. асим.)	3211	3252	3351	3313	3330	3349	3308	3331
CH ₂ (вал. сим.)	3148	3169	3280	3237	3247	3278	3243	3251
CH _a (вал.)	3013	3053	3324	3303	3311	3341	3324	3320
CO(вал.)	1806	1790	1252	1224	1232	1213	1176	1187
CH ₂ (ножн.)	1501	1506	1607	1616	1603	1608	1618	1606
CHO(деф.)	1442	1447	1517	1496	1486	1485	1481	1451
CH ₂ (веерн.)	1364	1327	1405	1370	1432	1409	1364	1432
CH ₂ (крут-деф.)	1245	1229	1293	1299	1308	1284	1282	1307
CC(вал.)	1072	1086	1103	1123	1071	1091	1107	1067
CHO(инверсия) ^b	988	1065	768	733	627	782	732	641
CCl(вал.)	801	853	679	827	809	693	823	813
CH ₂ (маятн.)	719	730	946	1025	956	930	1024	945
CCO(деф.)	656	468	464	405	471	454	395	469
CCCl(деф.)	222	285	300	276	297	298	273	302
Торсионное	159	45	136	93	99	129	92	101

^a Вершина потенциального барьера *гош* $\longleftrightarrow$ *гош*-перехода лежит по энергии ниже нулевого колебательного уровня *транс*-конформера ХЭ [8].

^b В S₀-состоянии – неплоское колебание группы CHO.

буждении в согласии с данными, полученными для других карбонильных соединений [4]. Понятно, что для анализа колебаний большой амплитуды молекулы ХЭ в T₁-состоянии необходим выход за рамки простого гармонического приближения.

ТОРСИОННО-ИНВЕРСИОННАЯ ЗАДАЧА

В общем случае гамильтониан колебательно-го движения в многомодовой системе можно представить в форме

$$\hat{H}(\varphi_1, \dots, \varphi_n) = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial \varphi_i} B_{ij}(\varphi_1, \dots, \varphi_n) \frac{\partial}{\partial \varphi_j} + V(\varphi_1, \dots, \varphi_n), \quad (1)$$

где n – число учитываемых колебательных координат, B_{ij} – элементы симметричной матрицы кинетических параметров, а V – потенциальная функция. Используемая модель основана на отделении внутримолекулярных движений с большой амплитудой от малых колебаний и от вращения всей молекулы (см., например, [14, 15]). В обсуждаемых ниже задачах значения потенциальной функции отвечают минимуму электронной энергии по всем колебательным координатам, не уч-

тенным в этом эффективном гамильтониане, что можно интерпретировать как построение аналога адиабатического разделения для различных типов колебательных движений.

Кинетические параметры соответствуют обратной матрице кинетической энергии для колебательных координат и множителем $\hbar^2/2$ отличаются от элементов матрицы $G = (Y - X^{-1}I^{-1}X)^{-1}$, где I – тензор инерции, относящийся к вращению всей молекулы, X – матрица взаимодействия внутренних координат с общим вращением молекулы как целого, а Y – матрица кинетической энергии, связанная только с изменением внутренних координат. Элементы упомянутых матриц X и Y рассчитываются по формулам

$$X_{qi} = \sum_k m_k \left(\mathbf{r}_k \times \frac{\partial \mathbf{r}_k}{\partial \varphi_i} \right)_q,$$

$$Y_{ij} = \sum_k m_k \left(\frac{\partial \mathbf{r}_k}{\partial \varphi_i} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{r}_k}{\partial \varphi_j} \right),$$

где $\mathbf{r}_k$ и m_k – радиус-вектор и масса k -го ядра, q обозначает одну из трех осей x, y, z декартовой системы координат с началом в центре масс, а суммирование проводится по всем атомам молекулы. Такая форма представления матрицы G

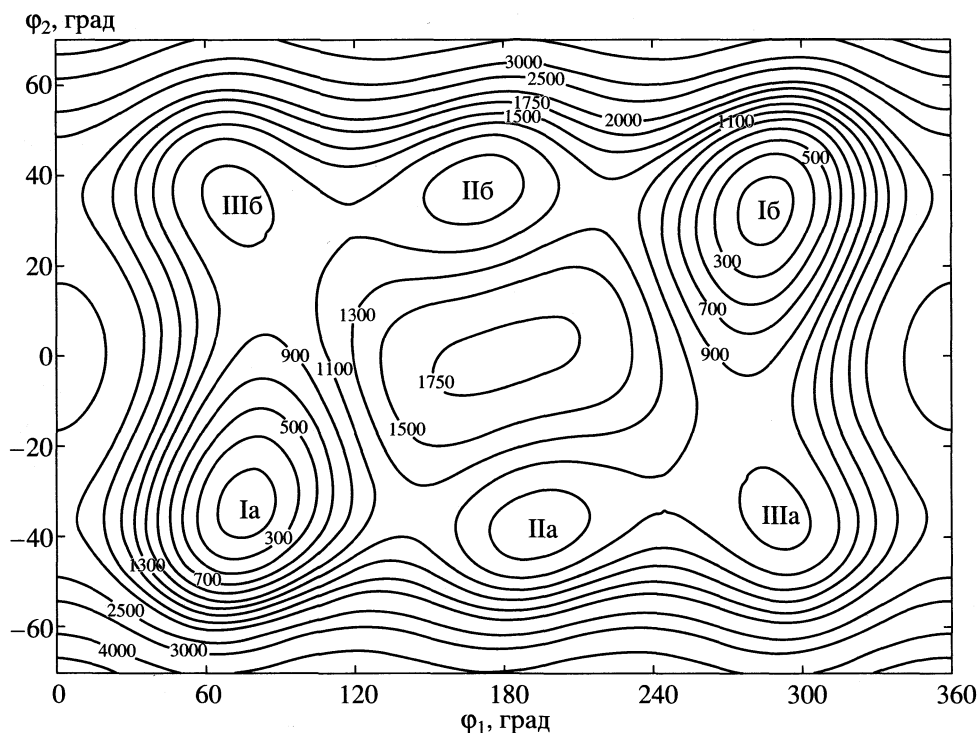


Рис. 3. Двумерная ППЭ молекулы ХЭ в T_1 -состоянии (UHF/6-31G**).

обеспечивает отделение вращательных движений от колебательных в соответствии с условиями Эккарта при использовании удобной для квантово-химического расчета зависимости радиус-векторов ядер от внутренних координат (а не более традиционной для колебательных задач обратной зависимости).

Внутреннее вращение и инверсия в молекуле ХЭ были рассмотрены в одномерном (т.е. при $n = 1$) и двумерном ($n = 2$) приближениях. В качестве переменных взяты двугранный угол $\text{CISCO}(\varphi_1)$ и угол выхода связи C-H_a из плоскости $\text{ССО}(\varphi_2)$. Значения $B_{ij}(\varphi_1, \varphi_2)$ и $V(\varphi_1, \varphi_2)$ рассчитывались для различных геометрических конфигураций молекулы, определяемых изменением переменных φ_1, φ_2 в диапазонах $0 \leq \varphi_1 \leq 180^\circ, -70^\circ \leq \varphi_2 \leq 70^\circ$ с шагом 15° для φ_1 и 10° для φ_2 (остальные геометрические параметры оптимизировались в ходе квантово-механического расчета). По этим опорным значениям функция B_{ij} и ППЭ аппроксимировались методом наименьших квадратов модельными функциями переменных φ_1 и φ_2 , выбранными с учетом требований симметрии. Вид полученной таким образом двумерной ППЭ приведен на рис. 3. Видно, что инверсия конформеров ХЭ сопровождается поворотом волчка. Аналогичная картина наблюдалась для молекулы ацетальдегида [16, 17].

В одномерной модели внутреннего вращения по мере изменения угла φ_1 координата инверсии φ_2 не остается фиксированной, а определяется в

результате оптимизации геометрии. Поэтому “траектория”, отвечающая внутреннему вращению, на двумерной потенциальной поверхности (рис. 3) оказывается криволинейной. То же самое относится к “траектории” одномерного инверсионного движения.

Для кинетического параметра B и потенциальной функции внутреннего вращения V в случае $n = 1$ были использованы стандартные тригонометрические аппроксимации

$$B(\varphi_1) = B_0 + \sum_{k=1}^N B_k^e \cos k\varphi_1 + \sum_{k=1}^P B_k^o \sin k\varphi_1, \quad (2a)$$

$$V(\varphi_1) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M V_k^e (1 - \cos k\varphi_1) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^L V_k^o (1 - \sin k\varphi_1), \quad (2b)$$

Значения коэффициентов B_k и V_k приведены в табл. 4. Там же указаны стандартные отклонения σ , характеризующие качество приближения результатов неэмпирического расчета¹. Коэффи-

¹ Данные, приведенные в табл. 4–8, относятся к ППЭ, рассчитанной в приближении UHF/6-31G**, однако результаты аналогичных расчетов на основе метода CASSCF(6e-5MO)/6-31G** хорошо согласуются с ними.

Таблица 4. Параметры одномерной потенциальной функции внутреннего вращения и функции кинетической энергии ХЭ (см^{-1})

k	B_k^e	B_k^o	V_k^e	V_k^o	k	B_k^e	B_k^o
0	2.1182	—	—	—	7	0.0034	−0.0001
1	0.5948	0.0116	−485.2	464.4	8	0.0011	−0.0002
2	0.4247	0.0264	−913.0	311.7	9	0.0003	0.0001
3	0.1514	0.0145	−768.2	−285.1	10	0.0002	0.0001
4	0.0669	0.0085	20.9	−7.5	11	0.0001	−0.0001
5	0.0190	0.0021	−31.0	14.0			
6	0.0083	0.0003	2.9	1.6			

Примечание. Энергии конформеров II и III относительно I равны 765 и 810 см^{-1} (9.2 и 9.7 кДж/моль). Величины потенциальных барьеров конформационных переходов Ia $\rightarrow$ IIa $\rightarrow$ IIIa $\rightarrow$ Ia составляют 1243, 326 и 1282 см^{-1} соответственно (14.9, 3.9 и 15.3 кДж/моль); σ – стандартное отклонение, равное 1.2×10^{-6} и 2.1 см^{-1} для B_k и V_k соответственно.

циент V_0 необходим для правильной аппроксимации ППЭ при произвольно выбранном начале отсчета энергии, хотя он не влияет на относительное положение энергетических уровней. Поскольку значение V_0 несущественно для расчета разностей энергий, оно не включено в табл. 4.

Торсионные уровни энергии и волновые функции рассчитаны в базисе нормированных тригонометрических функций

$$\begin{aligned}\phi_0^e(\varphi) &= (2\pi)^{-1/2}, \\ \phi_K^e(\varphi) &= \pi^{-1/2} \cos K\varphi, \quad (K > 0), \\ \phi_K^o(\varphi) &= \pi^{-1/2} \sin K\varphi.\end{aligned}\quad (3)$$

Верхние индексы e и o обозначают соответственно четные (even) и нечетные (odd) функции.

В случае инверсионного движения для аппроксимации одномерного потенциала и параметра кинетической энергии из физических соображений более подходят не периодические, а например, полиномиальные функции

$$B(Q) = \sum_{k=0}^N B_k Q^k, \quad (4a)$$

$$V(Q) = \sum_{k=0}^M V_k Q^k, \quad (46)$$

где переменная Q связана с углом φ_2 соотношением $Q = R_{\text{С-Н}} \varphi_2$. Коэффициенты выражений (4) для инверсионного потенциала (Ia–IIIб) приведены в табл. 5. В качестве базиса при расчете инверсионных уровней энергии и волновых функций в случае $n = 1$ использовались функции гармонического осциллятора. Более подробно техника решения задач о внутреннем вращении и инверсии в одномерных приближениях рассмотрена в [18, 19].

В двумерном приближении ($n = 2$) кинетические параметры B_{11} , B_{12} , B_{22} и потенциальная поверхность совместного торсионно-инверсионного движения в прямоугольной области $0 \leq \varphi_1 \leq 180^\circ$, $-70^\circ \leq \varphi_2 \leq 70^\circ$ аппроксимированы линейными комбинациями тригонометрических функций:

$$B(\varphi_1, \varphi_2) \approx \sum_K \sum_L C_{KL}^{cc} \cos K\varphi_1 \cos L\varphi_2 + \quad (5a)$$

$$+ \sum_K \sum_L C_{KL}^{ss} \sin K\varphi_1 \sin L\varphi_2,$$

$$V(\varphi_1, \varphi_2) \approx \sum_K \sum_L V_{KL}^{cc} \cos K\varphi_1 \cos L\varphi_2 + \quad (56)$$

$$+ \sum_K \sum_L V_{KL}^{ss} \sin K\varphi_1 \sin L\varphi_2.$$

В этих выражениях смешанные произведения $\cos K\varphi_1 \sin L\varphi_2$ и $\sin K\varphi_1 \cos L\varphi_2$ отсутствуют в силу

Таблица 5. Параметры одномерной потенциальной функции инверсии (V_k) и функции кинетической энергии (B_k) ХЭ для перехода между конформерами Ia и IIIб (см^{-1})

k	B_k	V_k	k	B_k	V_k
0	1.0874	833.9	5	−0.0102	588.0
1	−0.0142	1131.3	6	−0.0009	−561.1
2	−0.0230	−2167.1	7	0.0017	−93.1
3	0.0234	−1403.5	8	—	37.5
4	0.0060	3029.6			

Примечание. Разности энергии конформеров I и III, а также энергия потенциального барьера конформационного Ia $\rightarrow$ IIIб-перехода равны 831 и 972 см^{-1} (9.9 и 11.6 кДж/моль) соответственно; σ – стандартное отклонение, равное 4.4×10^{-4} и 13.5 см^{-1} для B_k и V_k .

Таблица 6. Коэффициенты аппроксимации кинетических параметров B_{11} , B_{12} и B_{22} выражениями (5) и стандартное отклонение σ (см^{-1})

K	L	B_{11}	B_{12}	B_{22}
коэффициенты C_{KL}^{cc}				
0	0	3.6757	3.8720	19.8907
0	1	-1.7689	-2.2465	-2.9577
0	2	0.7799	1.3665	2.8032
1	0	1.1624	1.0061	0.7734
1	1	-0.4958	-0.5235	-1.0234
1	2	0.2509	0.4041	0.3702
1	4	0.0264	0.0118	-0.0599
2	0	0.3991	0.0030	-0.9808
2	1	0.4251	1.1997	3.1555
2	2	-0.1039	-0.1804	-0.5071
2	4	0.0503	0.1094	0.2887
3	0	0.2460	0.2182	0.1656
3	2	0.0309	0.0875	0.0674
коэффициенты C_{KL}^{ss}				
1	1	-0.0040	-0.1678	-0.1157
1	2	0.0016	0.1026	-0.0882
1	4	-0.0029	-0.0048	-0.0194
2	1	-0.0079	0.0170	-0.1083
2	2	0.0006	0.0987	0.4676
σ		0.111	0.137	0.193

Таблица 7. Коэффициенты аппроксимации потенциальной функции V (см^{-1}) ХЭ выражением (5)

K	L	V_{KL}^{cc}	K	L	V_{KL}^{ss}
0	0	16991.8	1	1	-170.0
0	1	-22011.5	1	2	306.0
0	2	6418.9	1	4	65.2
0	4	184.9	2	1	86.0
1	0	138.7	2	3	118.6
2	0	95.1	3	1	532.3
3	0	453.4	3	2	-481.7
1	1	115.2	4	1	-46.7
2	1	526.1	4	2	23.3
2	4	101.9			
3	2	-225.9			
4	2	-12.8			

Примечание. Энергии конформеров II и III относительно I равны 777 и 830 см^{-1} (9.3 и 9.9 кДж/моль). Величины потенциальных барьеров конформационных переходов Ia $\rightarrow$ IIa $\rightarrow$ IIIa $\rightarrow$ Ia составляют 1248, 310 и 1242 см^{-1} соответственно (14.9, 3.7 и 14.9 кДж/моль); $\sigma = 15.5 \text{ см}^{-1}$ – стандартное отклонение.

свойств симметрии рассматриваемой молекулы. И использованные значения коэффициентов в разложении (5) приведены в табл. 6 и 7.

Тригонометрическая аппроксимация функций, не являющихся периодическими по координате инверсии, в пределах ограниченной области вполне допустима и позволяет существенно упростить вычисления благодаря использованию однотипных базисов для обеих переменных. Подобный подход успешно применялся, например, в работах [16, 20–22].

Двумерные базисные функции $\Phi_{KL}^{\alpha\beta}(\varphi_1, \varphi_2)$ строились в виде произведений одномерных функций вида (3):

$$\Phi_{KL}^{\alpha\beta} = \Phi_K^{\alpha}(\varphi_1)\Phi_L^{\beta}(\varphi_2). \quad (6)$$

Верхние индексы α, β обозначают четность и принимают значения e или o . Если $K_{\max}$ и $L_{\max}$ – максимальные значения кратности аргументов одномерных базисных функций для переменных φ_1 и φ_2 , то общий размер базиса двумерной задачи, очевидно, равен $(2K_{\max} + 1)(2L_{\max} + 1)$.

Пробные расчеты показали, что для координаты внутреннего вращения φ_1 необходимо взять большее количество одномерных функций, чем для координаты инверсии φ_2 . Например, расчет 60 нижних состояний с достаточной степенью точности обеспечивается при $K_{\max} = 64$, $L_{\max} = 36$, что соответствует общему размеру двумерного базиса 9417 функций. Дальнейшее расширение базиса приводит к понижению энергий указанных уровней не более, чем на 0.01 см^{-1} .

Отнесение нижних уровней энергии к различным конформерам и определение колебательных квантовых чисел для двух составляющих движений (внутреннего вращения и инверсии) проводилось на основании анализа структуры узловых поверхностей и областей локализации рассчитанных волновых функций. Результаты расчетов для ряда низших состояний приведены в табл. 8. Видно, что уровни энергии конформеров ХЭ в T_1 -состоянии, построенные в одно- и двумерном приближениях, различаются тем заметнее, чем выше значения квантовых чисел, описывающих торсионное и инверсионное колебания. Это легко понять из вида потенциальной поверхности в целом. Однако согласие одно- и двумерных моделей для состояний типов $(v_i, 0)$ и $(0, v_i)$, соответствующих возбуждению только по одной моде, удивительно хорошее, особенно если учесть, что состояния этих двух типов рассчитаны независимыми процедурами.

Пока волновые функции локализованы в глубокой потенциальной яме, соответствующей конформеру I, состояния типов $(v_i, 0)$ и $(0, v_i)$ неплохо передаются гармонической моделью: разности

Таблица 8. Рассчитанные торсионные, инверсионные ($n = 1$) и торсионно-инверсионные ($n = 2$) уровни энергии конформеров молекулы ХЭ в T_1 -состоянии (см^{-1})

$n = 2$	$n = 1$	Отнесение	$n = 2$	$n = 1$	Отнесение
0.0 } 0.0 }	0.0	(0, 0) I а, б	881.4 } 881.4 }	909.9	(3, 1) I а, б
133.5 } 133.5 }	136.3	(1, 0) I а, б	899.0 } 899.0 }	998.9 903.1	(2, 2) { Ia, IIIб Iб, IIIа
264.4 } 264.4 }	269.7	(2, 0) I а, б	937.4 } 939.1 }	914.8	(2, 0) II а, б
392.2 } 392.2 }	400.0	(3, 0) I а, б	965.5 } 966.1 }	1036.8	(4, 1) I а, б
516.5 } 516.5 }	526.9	(4, 0) I а, б	971.0 } 971.0 }	989.6	(8, 0) I а, б
526.6 } 526.6 }	509.9	(0, 1) I а, б	989.8 } 989.8 }	1129.2 966.2	(3, 2) { Ia, IIIб Iб, IIIа
637.0 } 637.0 }	649.9	(5, 0) I а, б	1007.6 } 1008.2 }	985.8	(3, 0) II а, б
649.0 } 649.0 }	646.2	(1, 1) I а, б	1017.8 } 1017.9 }	953.7	(0, 3) { Ia, IIIб Iб, IIIа
725.2 } 725.2 }	729.2	(0, 2) { Ia, IIIб Iб, IIIа	1048.6 } 1050.2 }	1026.1	(4, 0) II а, б
752.9 } 752.9 }	768.6	(6, 0) I а, б	1065.9 } 1066.7 }	1086.7	(9, 0) I а, б
771.0 } 771.0 }	779.6	(2, 1) I а, б	1079.5 } 1079.8 }	1256.1 989.8	(4, 2) { Ia, IIIб Iб, IIIа
798.7 } 799.8 }	742.7	(0, 0) II а, б	1095.1 } 1096.3 }	1049.7	(5, 0) II а, б
812.1 } 812.1 }	865.4 821.2	(1, 2) { Ia, IIIб Iб, IIIа	1128.5 } 1131.2 }	1090.0 1045.7	(1, 3) { Ia, IIIб Iб, IIIа
862.6 } 862.7 }	882.2	(7, 0) I а, б	1138.7 } 1142.7 }	?	?
875.5 } 878.3 }	833.0	(1, 0) II а, б	1148.4 } 1157.5 }	1088.9	(10, 0) I а, б

Примечание. В двумерной торсионно-инверсионной модели парам зеркально симметричных конформеров (а и б на рис. 1) соответствуют дважды (приближенно) вырожденные уровни. Числа в скобках (v_t, v_i) соответствуют значениям торсионного и инверсионного квантовых чисел; римская цифра (с буквой) обозначают номер конформера. В случае $n = 1$ использованы торсионные уровни энергии I (первая строка) и III конформеров (вторая строка). Вопросительный знак соответствует делокализации волновых функций в области всех трех конформеров.

энергии между соседними уровнями типа ($v_t, 0$) почти постоянны как в одно-, так и в двумерной моделях и различаются всего на 2–3 см^{-1} . В случае конформера II эти различия более заметны, но характер изменения разностей уровней энергий одинаков.

Для комбинированных состояний типа ($v_t, 1$) конформера I различия в энергиях по сравнению с суммами энергий по отдельным степеням свободы менее регулярны и составляют 3, 9 и 28 см^{-1} для состояний (1, 1), (2, 1) и (3, 1) соответственно.

В случае же состояний ($v_t, 2$) волновые функции делокализованы в области конформеров I и III, поэтому, строго говоря, одномерное приближение становится неприменимым. Тем не менее, как видно из табл. 8, для уровней (1, 2) и (2, 2) согласие между дву- и одномерной моделями (в случае использования торсионных уровней конформера III) вполне удовлетворительное.

Таким образом, при $T_1 \leftarrow S_0$ -электронном возбуждении *цис*- и *гош*-конформеров ХЭ волчки поворачиваются, а карбонильные фрагменты ста-

новятся неплоскими. Вместо двух устойчивых конформеров в S_0 -состоянии ХЭ в T_1 -состоянии могут существовать шесть различных конформеров, причем положения соответствующих им минимумов на ППЭ практически не зависят от использованных методов расчета. Для молекулы ХЭ в T_1 -состоянии обнаружена связь торсионного и инверсионного движений.

При расчете низших инверсионно-торсионных колебательных уровней взаимозависимость движений наиболее ярко проявляется для состояний, отвечающих возбуждению обеих колебательных мод. Возбуждения лишь по одной из них хорошо передаются и одномерной моделью, если при этом учитывается криволинейность оптимального сечения ППЭ. Однако такое согласие сохраняется лишь до тех пор, пока колебательная волновая функция остается локализованной в ограниченной области ППЭ. Сколько-нибудь надежное описание более высоколежащих колебательных состояний требует учета многомерности задачи. В частности, это обстоятельство необходимо учитывать при попытке определения потенциального барьера на "пути" из одного минимума ППЭ в другой по экспериментальным данным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 96-15-97469, 98-03-33232а, 98-03-33232а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moule D.C., Walsh A.D. // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 1. P. 67.
2. Gordon R.D. // Int. Reviews in Phys. Chem. 1986. V. 5. № 2–3. P. 121.
3. Clouthier D.J., Moule D.C. // Topics in Current Chemistry. 1989. V. 150. P. 167.
4. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. С. 269.
5. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Аверина Е.Б. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. Т. 47. С. 294.
6. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1087.
7. Яковлев Н.Н., Михайлов М.Н., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 507.
8. Батаев В.А., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 1. С. 103.
9. Bataev V.A., Pupyshchev V.I., Godunov I.A. // J. Mol. Struct. 1999. V. 480–481. P. 263.
10. Батаев В.А., Пупышев В.И., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1614.
11. Merchán M., Roos B.O. // Theor. Chim. Acta. 1995. V. 92. P. 227.
12. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
13. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
14. Harthcock M.A., Laane J. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 91. № 2. P. 300.
15. Harthcock M.A., Laane J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 20. P. 4231.
16. Niño A., Muñoz-Caro C., Moule D.C. // Ibid. 1994. V. 98. № 6. P. 1519.
17. Liu H., Lim E.C., Muñoz-Caro C. et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 7. P. 2547.
18. Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1048.
19. Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 947.
20. Smeyers Y.G., Senent M.L., Peñalver F.Y.J., Moule D.C. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1993. V. 287. P. 117.
21. Muñoz-Caro C., Niño A., Moule D.C. // Chem. Phys. 1994. V. 186. P. 221.
22. Smeyers Y.G., Meléndez F.J., Senent M.L. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 5. P. 1709.

МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 548.31

АГРЕГАЦИЯ АТОМОВ ГАЛОГЕНА В ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ
КРИСТАЛЛАХ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ГАЛОГЕНА

© 2000 г. О. В. Гринева, П. М. Зоркий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Впервые проведено систематическое исследование особенностей образования Hal-агрегатов в кристаллических веществах в зависимости от природы галогена. Развита методика выделения Hal-агрегатов. На основании результатов анализа 258 галогенсодержащих углеводородов сделан вывод, что тенденция к образованию Hal-агрегатов усиливается при переходе от фтора к иоду.

Хотя история исследования межмолекулярных контактов Hal...Hal насчитывает не один десяток лет [1], лишь недавно [2] было предположено, что Hal-агрегация является важной чертой структуры вещества, т.е. атомы галогенов вовсе не стремятся рассредоточиться в пространстве, а напротив, образуют агрегаты, в которых каждый атом галогена имеет в своем ближайшем окружении один или несколько таких же атомов.

Первое упоминание об агрегации атомов хлора было сделано в работе [3] при анализе трех кристаллических модификаций *n*-дихлорбензола, но поскольку на протяжении многих лет в литературе не было рассмотрено других примеров Hal-агрегации, то можно было считать эти структуры некоторым частным случаем. По всей видимости, именно такой точки зрения придерживался автор [4], поскольку при анализе хлорароматических кристаллов он не отметил возможное существование разнообразных Cl-агрегатов. Только начиная с работы [5], в которой были рассмотрены хлорбензол и два изомера дихлорнафталина, исследование Cl-агрегации стало одной из основных задач кристаллохимического анализа хлорорганических кристаллов. В нашей работе [6] были рассмотрены проявления Cl-агрегации в кристаллах с высоким содержанием хлора в молекуле. В [7] на основании энергетических расчетов мы предположили, что одной из причин Cl-агрегации является хлорофобный эффект. Однако химические соединения, рассмотренные в [3, 5–7], были по существу однотипными (хлорпроизводные бензола и нафталина), к тому же общее число проанализированных структур оставалось незначительным.

Очевидно, что для выяснения вопроса о том, насколько характерна Hal-агрегация для галогенорганических кристаллов, требуется проведение статистического анализа большого числа кристаллических веществ, молекулы которых имеют разнообразное строение. Результаты такого исследования представлены в настоящей работе.

Здесь мы решили ограничиться рассмотрением веществ с малым или средним содержанием галогена в молекуле, так как склонность к Hal-агрегации (если такая склонность действительно существует) должна быть особенно заметна и наглядна именно в веществах этой группы. Понятно, что в веществах с большим содержанием галогена в молекуле общее число межмолекулярных контактов Hal...Hal выше, и Hal-агрегация становится совершенно обычным, практически неизбежным явлением, но однозначно описать Hal-агрегаты во многих случаях не удается.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
Hal-АГРЕГАТОВ

Формулируя критерии, позволяющие дать определение Hal-агрегатов, мы стремились к тому, чтобы они были достаточно общими, но не слишком формальными и могли адекватно отразить существование Hal-агрегатов в тех случаях, когда последние представляют собой важную особенность строения кристалла. Необходимо подчеркнуть, что мы не пытались заранее предугадать все возможные ситуации, а руководствовались методом последовательных приближений: по мере рассмотрения кристаллических структур вносили необходимые коррективы в правила и после этого опять анализировали структуры с учетом внешних изменений.

Hal-агрегатом мы называем совокупность контактирующих атомов галогена соседних молекул. Hal-агрегат можно представить в виде связанного графа, вершинами которого являются атомы галогена, а ребра соответствуют расстояниям Hal...Hal (только межмолекулярным или с учетом внутримолекулярным), не превосходящим некоторой величины $R_{\text{агр}}$. Существенно, что мы рассматриваем расстояния не только более короткие, чем $2R_{\text{в-д-в}}$, но и несколько более длинные. В настоящей работе мы ориентировались на систему ван-дер-ваальсовых радиусов ($R_{\text{в-д-в}}$) Зефирова–Зоркого [8–11],

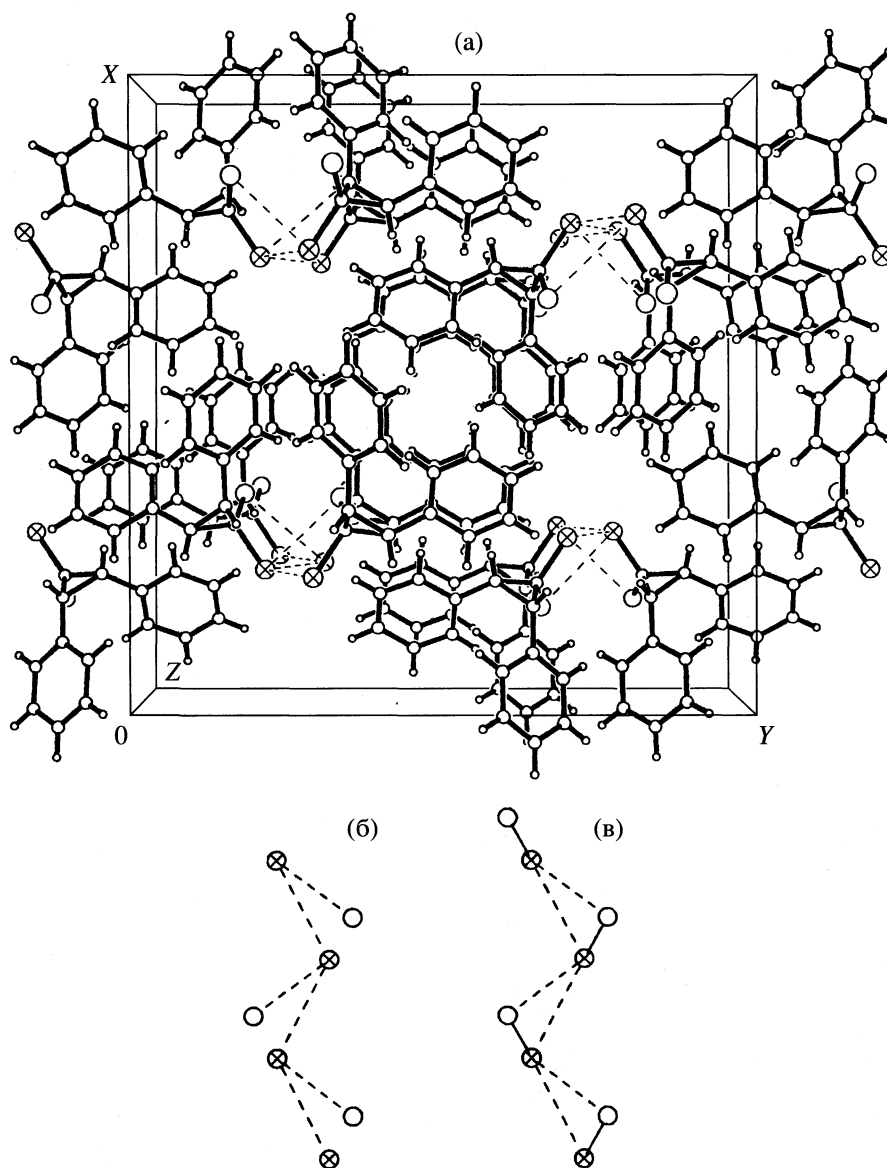


Рис. 1. Структура 1,1-дихлор-*цис*-2,3-дифенилциклопропана (ТАННЕР): вид вдоль оси Z (а), вид цепочечных Cl-агрегатов без учета (б) и с учетом внутримолекулярных расстояний Cl...Cl (в).

Здесь и далее при изображении Hal-агрегатов пунктирные линии обозначают межмолекулярные расстояния Hal...Hal, сплошные линии – внутримолекулярные расстояния Hal...Hal. Симметрически независимым атомам соответствуют разные обозначения.

которую считаем наиболее обоснованной, хотя она и не лишена некоторых недостатков (например, группы объектов, выбранные для определения $R_{в-д-в}$, были существенно различными с химической точки зрения для разных галогенов). Первоначально в качестве $R_{агр}$ было взято значение $2R_{в-д-в} + 0.5 \text{ \AA}$. Впоследствии оказалось, что этот выбор можно считать вполне удачным (предложенные в [8–11] величины $R_{в-д-в} = 1.4, 1.9, 1.97$ и $2.14 \text{ \AA}$ для F, Cl, Br и I соответственно приводят к $R_{агр} = 3.3, 4.3, 4.44$ и $4.78 \text{ \AA}$).

Подчеркнем: убедиться в том, что предлагаемое значение $R_{агр}$ во многих случаях оказывается подходящим для выделения агрегатов, можно только при рассмотрении конкретных кристаллических структур; не удастся выявить величину $R_{агр}$ на основании анализа совокупности межмолекулярных расстояний Hal...Hal во всех вместе взятых рассмотренных структурах, поскольку в такой совокупности между расстояниями, которые являются ребрами графов Hal-агрегатов, и прочими нет сколько-нибудь заметного разрыва.

Несколько забежав вперед, отметим, что иногда для обоснованного выделения Hal-агрегатов

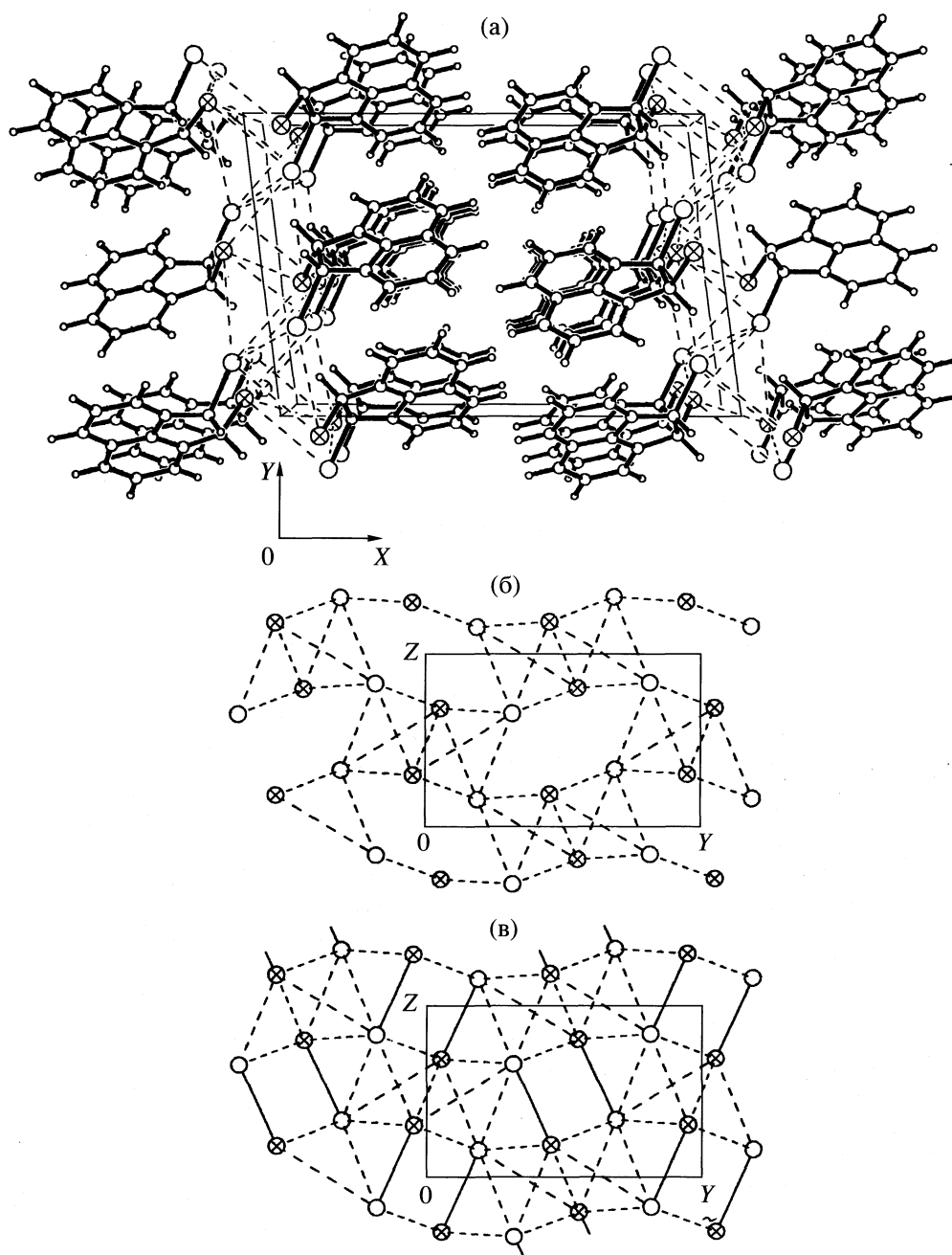


Рис. 2. Структура *цис*-1,2-дибромаценафта (FAFVUD): вид вдоль оси Z (а), вид слоистых Br-агрегатов без учета (б) и с учетом внутримолекулярных расстояний Br...Br (в).

использование стандартных геометрических характеристик оказывается недостаточным, и требуются или дополнительные пояснения или новые характеристики, однако, взгляд на кристаллическую структуру, как правило, упрощает принятие решения: в большинстве случаев существование Hal-агрегатов визуальное соответствует компактному расположению атомов галогенов.

Hal-агрегаты бывают конечными (finite), т.е. содержащими конечное число атомов Hal, и беско-

нечными (infinite); первые мы называем *f*-агрегатами, вторые – *i*-агрегатами. При этом существуют

i(1)-агрегаты – бесконечные в одном измерении (разнообразные цепи, ленты и стержни), в общем случае называемые цепочечными агрегатами;

i(2)-агрегаты – бесконечные в двух измерениях слоистого разнообразного строения (слоистые агрегаты);

i(3)-агрегаты – бесконечные в трех измерениях каркасные агрегаты.

Результаты выделения Hal-агрегатов (в скобках приведено число структур, для которых $r_v < R_{\text{арп}}$, N – число рассматриваемых веществ)

Hal	N	$\max k(\text{Hal}) \geq 2$			$\max k(\text{Hal}) = 1$	$k(\text{Hal}) = 0$	$k(\text{Hal}) = ?$
		$r_\mu < R_{\text{arp}}$	$r_\mu > R_{\text{arp}}(*)$	$r_\mu > R_{\text{arp}}(**)$			
1 atom Hal							
F	7	—	—	—	—	7	—
Cl	31	2	—	1	8	20	—
Br	46	5	—	—	12	28	1
I	4	1	—	—	—	3	—
2 atoms Hal							
F	12	—	2	—	1	8	1
Cl	71	25	3	2	20 (2)	19	2
Br	71	27	5	1	21 (1)	14 (2)	3
I	16	15 (2)	—	—	1	—	—

* Учет расстояний $r_i \geq R_{\text{арп}} - 0.1 \text{ \AA}$ изменяет вид (иногда тип) Hal-агрегатов.

** Все расстояния $r_i \geq R_{\text{арп}} - 0.1 \text{ \AA}$.

В качестве примеров рассмотрим кристаллические структуры 1,1-дихлор-*цис*-2,3-дифенилциклопропана (ТАННЕР) и *цис*-1,2-дибромаценафта (FAFVUD) (обозначения в скобках соответствуют кодам, присвоенным этим веществам в Кембриджской базе структурных данных [12]). Как видно из рис. 1, в первой присутствуют $i(1)$ -агрегаты, которые представляют собой зигзагообразные цепи с ответвлениями, если мы рассматриваем только межмолекулярные расстояния Cl...Cl (рис. 1б). В молекуле этого химического соединения есть два атома хлора, которые в кристалле симметрически независимы и имеют разное окружение. Атомы, помеченные крестом, образуют цепь, в которой длина ребра равна 3.763 Å, и при этом имеют еще по одному контакту (3.973 Å) с атомами хлора другого сорта. Учет короткого внутримолекулярного расстояния Cl...Cl (2.895 Å) не меняет тип Cl-агрегата, но, естественно, несколько меняет его вид (рис. 1в).

Вторая структура дает пример образования $i(2)$ -агрегатов (рис. 2). Хотя с химической точки зрения два атома брома, содержащиеся в молекуле, эквивалентны, в кристалле они, как и в предыдущем случае, симметрически независимы. Ребра Br-агрегата соответствуют расстояния от 3.615 до 4.423 Å. Как и в предыдущем случае, учет внутримолекулярного расстояния Br...Br (3.334 Å) не изменяет тип Br-агрегата (рис. 2в).

ВЫБОР ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Очевидно, что структура кристалла определяет всей совокупностью межмолекулярных взаимодействий: наличие более сильных взаимодействий должно заметно влиять на характер проявления более слабых, существует конкуренция между раз-

ными видами слабых взаимодействий. Поскольку настоящая работа является первым статистическим исследованием, посвященным выделению Hal-агрегатов, было решено ограничиться веществами с минимальным числом различных атом-атомных межмолекулярных взаимодействий. Поэтому были рассмотрены гомомолекулярные кристаллы галогенорганических соединений, содержащих только атомы углерода, водорода и один или два одноименных атома галогена в молекуле.

Выбор объектов, удовлетворяющих указанному условию, был осуществлен с помощью Кембриджской базы структурных данных (CSD) [12]. Затем были исключены производные метана, этана, этилена и ацетилен, которые мы относим к веществам с высоким содержанием галогена, а также вещества с неупорядоченным расположением всех или некоторых атомов галогена и углерода. В тех случаях, когда в CSD приведены результаты нескольких исследований данного вещества, мы отдавали предпочтение работам, выполненным при комнатной температуре, поскольку именно при такой температуре проведен рентгеноструктурный анализ большинства кристаллов. Из двух исследований, выполненных при одинаковой температуре, мы выбирали работу с более низким значением R -фактора. Из рассмотрения были исключены вещества, для которых сведения о кристаллической структуре, по всей видимости, ошибочны (рассчитанные нами наиболее короткие межмолекулярные расстояния оказались нереалистично короткими для этих веществ).

В итоге в отобранной группе оказалось 258 веществ. Полученные статистические результаты представлены в таблице, подробное описание которой приведено в двух следующих разделах.

МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ Hal-АГРЕГАТОВ

Важным аспектом настоящей работы является развитие методики выделения Hal-агрегатов, предложенной в [6]. Ранее эта методика была применена для исследования веществ с большим содержанием галогена; изучение новых объектов потребовало некоторых уточнений, однако, ее основные принципы остались неизменными.

Фактически, для выделения агрегата необходимо осуществить отбор расстояний Hal...Hal. Это удобно сделать в форме определения величины $k(\text{Hal})$ – координационного числа атома галогена по галогену. Понятно, что если в кристалле есть несколько симметрически независимых атомов галогена (иными словами, несколько сортов атомов галогена), то $k(\text{Hal})$ необходимо установить для каждого из них. В зависимости от задач исследования внутримолекулярные расстояния Hal...Hal можно либо учитывать, либо не учитывать при определении $k(\text{Hal})$, но поскольку короткие внутримолекулярные расстояния обычно существенно короче межмолекулярных, в излагаемой ниже методике под расстояниями Hal...Hal (r_i) подразумеваются только межмолекулярные расстояния. Очевидно, что если для всех атомов Hal, присутствующих в кристалле, $k(\text{Hal}) = 0$, явления Hal-агрегации нет.

Расположим расстояния r_i в порядке возрастания, во-первых, для всей структуры в целом, во-вторых, для каждого сорта атомов галогена. Обозначим в каждой последовательности через r_μ максимальное из расстояний, которые будут в дальнейшем считаться ребрами графа агрегата, а r_v – кратчайшее из расстояний, не являющихся ребрами. Понятно, что для однозначного определения $k(\text{Hal})$ необходимо, во-первых, чтобы в рассматриваемой последовательности разрыв Δ между r_μ и r_v был значительно больше, чем разрыв между $r_{\mu-1}$ и r_μ , и чтобы разрывы Δ для всех симметрически независимых атомов галогена соответствовали разрыву в общей последовательности расстояний (т.е. чтобы все r_μ для симметрически независимых атомов не превышали r_μ в общей последовательности, а r_v не были бы меньше). Однако этого недостаточно, поскольку существенное значение имеет величина r_μ . Именно поэтому необходимо предварительное определение ориентировочного значения $R_{\text{агр}}$. Схема, приведенная на рис. 3, иллюстрирует на примере 6,7-диодбидицикло[3.1.1]гептана (код CSD DICHEP) случай однозначного установления всех значений $k(\text{Hal})$.

Однако часто определение $k(\text{Hal})$ не столь очевидно, и требуется привлекать дополнительные соображения. Мы не будем подробно останавливаться на конкретных примерах, связанных с определением $k(\text{Hal})$, потому что они оказались весьма

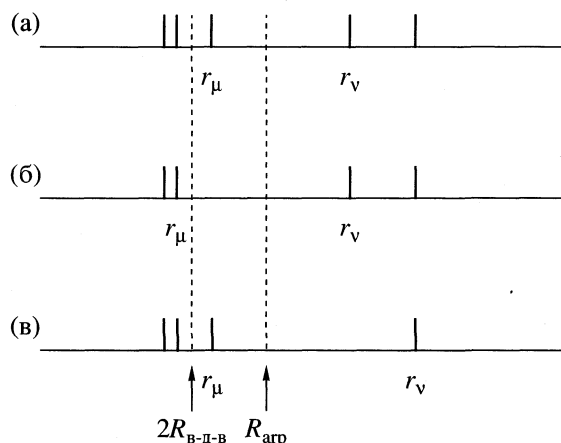


Рис. 3. Межмолекулярные расстояния Hal...Hal (r_i) в структуре 6,7-диодбидицикло[3.1.1]гептана (DICHEP): а – общая последовательность расстояний r_i ; б и в – последовательности расстояний r_i для двух симметрически независимых атомов I.

разнообразными. Ограничимся общим описанием основных ситуаций, которые нам встретились.

В кристалле есть одно или несколько расстояний, меньших чем $R_{\text{агр}}$, но невозможно использовать для определения $k(\text{Hal})$ величины разрывов между $r_{\mu-1}$, r_μ и r_v . Когда число сортов атомов галогена мало, это обычно соответствует одному из двух вариантов: во-первых, единственным более коротким расстоянием, чем $R_{\text{агр}}$, является r_μ ; во-вторых, поскольку интервал допустимых значений r_i составляет более 1 Å (приблизительно от $2R_{\text{в-д-в}} - 0.5$ Å до $2R_{\text{в-д-в}} + 0.5$ Å), разрыв между $r_{\mu-1}$ и r_μ (или каким-то r_i и r_{i+1}) может оказаться значительным и одного порядка с величиной разрыва Δ . Таким образом, возникает вопрос, какой именно должна быть величина Δ . На наш взгляд, точного ответа на него быть не может, поскольку это, например, зависит от общего числа и близости величин межмолекулярных расстояний r_i (если их несколько). В настоящей работе для однозначного определения $k(\text{Hal})$, как правило, оказывалось достаточно, чтобы значение Δ было больше 0.5 Å, если значение r_μ близко к $R_{\text{агр}}$, и больше 1 Å, если $r_\mu \approx 2R_{\text{в-д-в}}$.

Поскольку величину $R_{\text{агр}}$ мы вводим только как ориентировочную, довольно часто возникает вопрос о том, следует ли учитывать при определении $k(\text{Hal})$ расстояния, близкие к значению $R_{\text{агр}}$ и несколько превосходящие его (например, от $R_{\text{агр}} - 0.1$ Å до $R_{\text{агр}} + 0.25$ Å). Еще одна неопределенность возникает, если в последовательностях r_i для неэквивалентных атомов галогена есть достаточно заметные разрывы, а в общей последовательности расстояний разрыва нет. Именно при решении этих двух вопросов значитель-

ную помощь оказывает визуализация структуры. Мы принимаем, что в таких ситуациях существованию Hal-агрегатов соответствует компактное расположение атомов галогена (столбцы 4 и 5 в таблице).

В настоящей работе мы использовали понятие “компактность” только при рассмотрении достаточно длинных r_i , однако, очень длинные r_i (например, $r_i > 2R_{\text{в-д-в}} + 1 \text{ \AA}$) мы не принимали во внимание, несмотря на кажущуюся компактность в расположении атомов галогена. Возможно, что в последнем случае эффект Hal-агрегации также оказывает влияние на формирование структуры, но этот вопрос требует отдельного исследования.

Иногда в кристалле есть несколько достаточно коротких ($< R_{\text{агр}}$) расстояний Hal...Hal, но определить $k(\text{Hal})$ затруднительно, поскольку последовательность r_i хотя бы для одного сорта атомов такова, что $r_\mu \geq 2R_{\text{в-д-в}}$. Эти структуры отнесены к последнему столбцу таблицы. Иногда при выделении Hal-агрегатов оказалось целесообразно величину r_ν (число таких структур указано в таблице в скобках). Для структур с большим числом сортов атомов галогена и/или высоким содержанием галогена в молекуле трудности в определении $k(\text{Hal})$ встречаются очень часто, при этом обычно ясно, что $k(\text{Hal}) \geq 2$, т.е. существование Hal-агрегатов становится очевидным, однако, вид агрегатов определить затруднительно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из таблицы, доля структур, в которых максимальное значение $k(\text{Hal}) = 1$, остается практически одинаковой для веществ, молекулы которых содержат один атом галогена, и веществ, молекулы которых содержат два атома галогена (26–30% для хлор- и бромпроизводных). В то же время доля веществ, у которых $k(\text{Hal}) \geq 2$, значительно возрастает. Ниже более подробно описаны Hal-агрегаты, встречающиеся в кристаллах, которые относятся ко второй группе. Если молекула содержит только один атом галогена, а число атомов углерода составляет в среднем 15–20, то Hal-агрегаты с $k(\text{Hal}) \geq 2$ встречаются в кристаллах редко: для хлора и брома в ~10% случаев от общего числа исследованных структур (таблица). Для веществ, молекулы которых содержат два атома галогена, ситуация становится существенно иной: число кристаллических структур, в которых есть достаточно определенно выделяемые Hal-агрегаты с $k(\text{Hal}) \geq 2$, составляет 17% для фтор-, 42% для хлор-, 46% для бром- и 94% для иодпроизводных. На наш взгляд, это связано не только с увеличением концентрации галогена в молекуле, но даже в большей степени с тем, что

введение второго атома создает дополнительные возможности для формирования Hal-агрегатов.

Из таблицы следует, что тенденция к образованию Hal-агрегатов усиливается при переходе от фтора к иоду. Результаты для хлора и брома отличаются не очень заметно, но в целом они согласуются с такой тенденцией. Это проявляется как в некотором относительном увеличении числа структур, содержащих Hal-агрегаты, так и в том, например, что для брома число структур в столбце 4 заметно больше, чем в колонке 5, в то время как для хлора число структур в этих двух колонках почти одинаково (т.е. более длинные расстояния r_i в Br-агрегатах чаще являются “дополнительными”, а в хлорпроизводных они необходимы для выделения Cl-агрегатов). Примечательно, что для веществ, имеющих два атома фтора в молекуле, оказывается возможным формирование даже F-агрегатов, хотя согласно устойчивому мнению, фтор не образует коротких межмолекулярных расстояний F...F.

Отметим, что в настоящей работе у всех хлорпроизводных тип “межмолекулярного” агрегата, в котором максимальное значение $k(\text{Hal}) \geq 2$ (столбцы 3–5), при учете внутримолекулярных коротких расстояний Hal...Hal не изменяется, у всех иодпроизводных происходит увеличение размерности агрегата, например, переход от $i(1)$ - или f -агрегата к $i(2)$ -агрегату, а у бромпроизводных в равном соотношении реализуются оба варианта.

“Межмолекулярные” Hal-агрегаты в обсуждаемых веществах (столбцы 3–5) чаще всего являются $i(1)$ -агрегатами: по ~65% от общего числа для Cl-, Br- и I-агрегатов. Наиболее представительную группу среди них составляют цепи различного строения. Например, это может быть зигзагообразная цепь, в которой все ребра одинаковы (на рис. 1б цепь, соединяющая атомы хлора, отмеченные крестом), однако, ребра могут быть и разными (в настоящей работе максимальное число разных ребер в одной цепи составляет 4). Цепь может иметь разнообразные ответвления (например, Cl-агрегат на рис. 1б) или состоять из трансляционно эквивалентных атомов (линейная цепь). Часто $i(1)$ -агрегаты представляют собой ленты (которые могут быть плоскими или гофрированными) и иногда стержни (которые в отдельных случаях можно представить как объединение нескольких лент).

Прочие “межмолекулярные” Hal-агрегаты в хлорорганических веществах данной группы в основном представляют собой слои (есть только один конечный агрегат). В бром- и йодсодержащих кристаллах примерно в равном соотношении встречаются конечные и слоистые агрегаты. Агрегаты, обнаруженные во фторорганических веществах, являются слоями.

Как было отмечено выше, Hal-окружение атомов галогена как в целом в кристалле, так и составляющих один Hal-агрегат, может быть существенно различным. Нередки случаи, когда какие-то сорта атомов галогена, включаемые в Hal-агрегат, имеют только одно ребро или в кристалле наряду с существованием Hal-агрегата есть сорта атомов галогена, не входящие в Hal-агрегат. Например, в структуре 1,1-дихлор-*цис*-2,3-дифенилциклопропана (рис. 1) для атомов галогена, отмеченных крестом, $k(\text{Hal}) = 3$, для отмеченных полым кружком – 1, а в структуре *цис*-1,2-дибром-аценафтена (рис. 2) – 5 и 6 соответственно.

Как правило, в кристалле присутствуют агрегаты одного вида (хотя они могут быть симметрически неэквивалентны), и очень редко сосуществуют агрегаты разных видов или типов. Максимальное значение $k(\text{Hal})$ для агрегатов, рассмотренных в настоящей работе, оказалось большим: оно достигает шести (даже $6 + 1$ с учетом внутримолекулярного расстояния Hal...Hal); но наиболее типичными для агрегатов в столбцах 3–5 являются значения $k(\text{Hal}) = 2$ и 3.

Отметим, что в некоторых случаях Hal-агрегаты можно выделить по-разному (несмотря на учет всех дополнительных условий). С одной стороны, это зависит от поставленной задачи (например, при выделении Hal-агрегатов в рядах веществ), с другой – это может быть связано с экспериментальными структурными данными. Например, согласно нашей методике, выделение Cl-агрегатов в β -модификации *n*-дихлорбензола по данным [3] (DCLBEN05 и DCLBEN06) неоднозначно, хотя именно в указанной работе было введено понятие агрегации атомов хлора, а использование данных более ранней работы (DCLBEN02 [13]) приводит к весьма четкому выделению Cl-агрегатов. Отсюда следует, что в отдельных случаях на основании результатов разных работ могут быть сделаны несовпадающие выводы о наличии или виде Hal-агрегатов.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что даже при наличии лишь од-

ного атома галогена в молекуле Hal-агрегация наблюдается довольно часто, если иметь в виду двух-атомные агрегаты. А при наличии двух атомов галогена в молекуле образование в кристаллах Hal-агрегатов, включающих более двух атомов, становится весьма типичным явлением. Это дает основания предполагать, что и в других конденсированных фазах, в частности в жидкостях и жидких растворах, Hal-агрегаты встречаются достаточно часто и оказывают существенное влияние на свойства жидких фаз.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проект № 98-03-32171а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakurai T., Sundaralingam M., Jeffrey G.A. // Acta Cryst. 1963. V. 16. № 5. P. 354.
2. Зоркий П.М. // Рос. хим. журн. 1996. Т. 40. № 3. С. 5.
3. Wheeler G.L., Colson S.D. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 4. P. 1227.
4. Desiraju G.R. // Organic Solid State Chemistry / Ed. by G.R. Desiraju. Amsterdam; Oxford; N.Y.; Tokyo: Elsevier, 1987. P. 519.
5. Неретин И.С., Зоркая О.Н., Зоркий П.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 4. С. 235.
6. Гринева О.В., Зоркий П.М. // Кристаллография. В печати.
7. Гринева О. В., Зоркий П.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 714.
8. Зефилов Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 1. С. 118.
9. Зефилов Ю.В., Зоркий П.М. // Там же. 1976. Т. 17. № 4. С. 745.
10. Зефилов Ю.В., Порай-Кошиц М.А. // Там же. 1980. Т. 21. № 4. С. 150.
11. Зефилов Ю.В., Порай-Кошиц М.А. // Там же. 1986. Т. 27. № 2. С. 74.
12. Allen F.H., Davies J.E., Galloy J.J. et al. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1991. V. 31. № 2. P. 187.
13. Housty J., Clastre J. // Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 695.

МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 548.31

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МНОГООБРАЗИЯ
“КЕМБРИДЖСКИХ” СТРУКТУР

© 2000 г. П. М. Зоркий, П. Н. Олейников

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

На основе статистической обработки информации, содержащейся в Кембриджской структурной базе данных (CSD), проведена систематика кристаллических структур органических, металлоорганических и координационных соединений. Показано, что 181309 записей, представленных в версии CSD от апреля 1998 г., относятся к ~163 тысячам кристаллических веществ. Среди них – вещества, весьма различные по своей пространственной организации. Подавляющее большинство составляют молекулярные кристаллы, которые подразделяются на гомомолекулярные и гетеромолекулярные; последние в свою очередь делятся на молекулярные комплексы, соли, кристаллосольваты и кристаллогидраты. Гораздо реже встречаются полимерные (немолекулярные) кристаллы. Для кристаллических веществ, относящихся к различным классам, изучено распределение по сингониям. Обнаружены существенные различия таких распределений.

Кембриджская база структурных данных (Cambridge Structural Database, CSD) [1] – один из двух наиболее представительных источников информации о строении кристаллических веществ по данным дифракционных методов, в основном рентгеноструктурного анализа и нейтронографии. Второй, не менее известный, банк структурных данных – это база данных по неорганическим структурам (Inorganic Crystal Structural Database, ICSD) [2]. В настоящей работе использовалась версия CSD от апреля 1998 г.; в нее входят 181309 записей¹. В одной из последних версий ICSD (1997 г.) имеется ~40 тысяч записей.

Как известно, в CSD содержатся сведения о строении кристаллов органических, металлоорганических и координационных соединений с органическими лигандами; для краткости мы называем эти структуры “кембриджскими”. Заметим, что с 1996 г. в CSD включаются также протеины (они составляют Protein DataBank, PDB, 7157 записей). Однако при стандартном задании для поиска эти вещества не учитываются и не входят в указанное выше число записей.

Совокупность кристаллических веществ, представленная в CSD, имеет важную особенность: все они интерпретируются на основе традиционного для химии представления классической теории химического строения, т.е. модели химических связей, изображаемых валентными штрихами, иными словами, они изображаются в виде *графов*, описывающих систему направленных

(в основном ковалентных) химических связей². Разумеется, такие вещества во множестве имеются и в ICSD (например, сульфаты, карбонаты, нитраты переходных металлов), однако, для очень многих объектов, представленных в ICSD, “графовый” подход не является оптимальным или хотя бы приемлемым. Так, системой направленных связей вряд ли имеет смысл описывать строение кристаллических металлов и интерметаллидов и др.

Таким образом, обратившись к CSD, мы имеем дело с вполне определенным, хотя и неполным набором кристаллов, достаточно корректно описываемых на основе модели направленных связей. Вместе с тем, эти кристаллы весьма различны по своей пространственной организации. Представляет интерес провести статистический анализ многообразия кембриджских структур, опираясь на кристаллохимическую классификацию, в основе которой лежит понятие *динады* [3]. Динадой называется совокупность атомов, связанных наиболее “прочными” связями; она может представлять собой остров или цепь, или слой, или пространственный каркас. В частном случае динада может содержать один единственный атом (одноатомный катион или анион), но, разумеется, в кембриджских структурах имеются и многоатом-

¹ Стандартная запись (*entry*) содержит информацию об определенной кристаллической структуре, взятую из указанного литературного источника. Подробнее о содержании и способах формирования записей в CSD см. ниже.

² Исключением являются многоцентровые атомные системы (образованные многоцентровыми связями). В этом случае валентные штрихи теряют физический смысл, хотя для наглядности атомы, входящие в рассматриваемую систему, часто соединяют отрезками. Типичный пример – π -комплексы (ферроцен и его аналоги), в которых лишь часть связей адекватно изображается валентными штрихами (например, связи в цикlopентадиенильных фрагментах молекулы ферроцена).

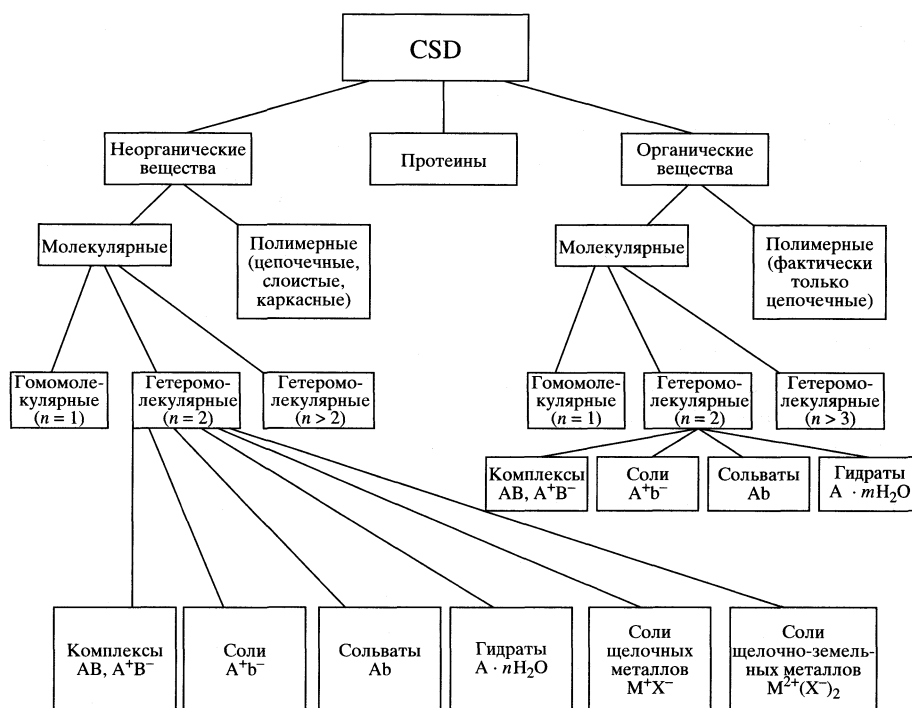


Рис. 1. Систематика кембридских структур.

ные динады. Присутствие динад данного типа определяет *характер* структуры, которая может быть островной (молекулярной), цепочечной, слоистой, каркасной. В соответствии с терминологией, принятой в описаниях CSD, структуры последних трех типов мы называем *полимерными*.

Статистический анализ распределения кембридских структур по различным группам и подгруппам позволяет выявить частотность вариантов организации кристаллического вещества. Если вещества, относимые к разным группам, различны по своим свойствам, данную систематику можно считать оправданной.

В настоящей работе мы ставили своей задачей распределить структуры, представленные в CSD, по кристаллохимическим рубрикам. В качестве свойства, указывающего на разнородность (или близость) структур, относящихся к разным классам, было выбрано их распределение по кристаллическим системам (сингониям). Ясно, что этот критерий, не связанный непосредственно с характером кристаллической структуры, не может в полной мере отражать различие или сходство кристаллических веществ, объединенных в том или ином классе. Однако явные различия в распределении веществ по сингониям, по-видимому, имеют существенные физические причины. Ско-

рее всего, в этом случае различия обнаружатся и в других структурных характеристиках.

РУБРИКАЦИЯ

Многолетний опыт кристаллохимического анализа разнообразных кристаллических веществ, накопленный в лаборатории кристаллохимии химического факультета МГУ, привел к удобной в практическом отношении систематике кембридских структур (рис. 1).

К числу органических мы относили, как было принято в работах [4–6], вещества, содержащие углерод и не содержащие иных элементов кроме H, B, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Te, I, At (за исключением неорганических карбидов, карбонатов, карбониллов и цианатов)³. Вещества, не соответствующие этому определению, мы называем “неорганическими”. Важно, однако, иметь в виду, что в настоящей работе речь идет лишь о структурах, записанных в CSD, и следовательно, эти “неорганические вещества” вовсе не представляют собой все многообразие объектов, с которыми имеет дело неорганическая химия. (Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, мы используем

³ В CSD к числу органических веществ (screen 57) относятся соли органических кислот со щелочными и щелочно-земельными металлами, однако, по многим свойствам эти вещества ближе к неорганическим.

термин “неорганические CSD-структуры”, а в англоязычных текстах – “nonorganic”).

Как видно из рис. 1, и органические, и неорганические вещества мы подразделяли на полимеры⁴ и молекулярные кристаллы. Последние, в свою очередь, можно классифицировать по числу (n) присутствующих в таком кристалле сортов островных динад. В случае $n = 1$ мы имеем дело с гомомолекулярными кристаллами, при $n \geq 2$ – с гетеромолекулярными. Среди веществ с $n = 2$ мы выделяем несколько групп веществ:

1) соли содержат частицы с зарядами разных знаков, причем частицы одного или обоих сортов имеют в своем составе не более 9 атомов (иначе заряд будет “размазан” по частице, и ее нельзя будет рассматривать как несущую локализованный заряд);

2) молекулярные комплексы – вещества, в которых каждая островная динада содержит более 9 атомов (динады могут иметь заряд);

3) сольваты обязательно имеют в своем составе островные динады с числом атомов не более 9 (кроме воды);

4) кристаллогидраты содержат молекулы воды.

В подгруппах неорганических и органических солей представляется целесообразным выделить соли аммония (NH_4^+X^- , соли вида A^+Hal^- , где Hal^- – галогенид-ион (Cl, Br, I), а также соли щелочных и щелочно-земельных металлов.

Разбиение на подгруппы кристаллических веществ, имеющих $n > 2$, не проводилось. Такие соединения достаточно редки, и статистический анализ химического многообразия гетеромолекулярных кристаллов имеет смысл проводить лишь для случая $n = 2$.

Изложенное выше позволяет конкретизировать понятие кристаллохимического класса. К числу таких классов мы относим органические гомомолекулярные кристаллы, CSD-неорганические гомомолекулярные кристаллы, затем кристаллогидраты, молекулярные комплексы, кристалло-сольваты, соли, причем каждый из названных классов объединяет в себе органические или CSD-неорганические вещества и т.п. Такая рубрика, как тримолекулярные кристаллы, объединяет в себе целый ряд кристаллохимических классов, но в рамках настоящей работы выделять их не имело смысла ввиду недостаточности статистических данных.

МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Элементарным блоком информации в CSD является запись (entry), содержащая сведения об источнике информации (авторы исследования, журнальная ссылка), о названии вещества, его химической формуле, сингонии, пространственной группе симметрии и т.д. Более 99% записей содержат информацию о параметрах элементарной ячейки, количестве формульных единиц в ячейке, и данные о химических связях между атомами; ~85% записей включают в себя данные о координатах атомов.

Каждая запись обозначается шестибуквенным кодом, к которому иногда добавляются две цифры; таким образом формируется “рефкод” (refcode). Цифровая часть рефкода присутствует в тех случаях, когда кристаллы данного химического вещества изучены не в первый раз или когда предметом исследования стала новая (альтернативная) полиморфная модификация химического соединения, ранее изученного в виде другого (исходного) полиморфа. В итоге записи с одинаковой буквенной частью соответствуют одному химическому соединению.

В значительной мере задача кристаллохимической классификации облегчается тем, что химическая формула всех полимерных кристаллических структур имеет общий вид “ $(\dots)_n$ ”, кристаллогидраты имеют обязательный фрагмент “ $m\text{H}_2\text{O}$ ”. Все частицы, входящие в состав структуры, в CSD разделяются запятыми, например, “ $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2, 2(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6)$ ”, таким образом, можно разделить все вещества, представленные в CSD, на гомомолекулярные, гетеромолекулярные и немалекулярные (полимерные).

Как было отмечено выше, использованная нами версия CSD содержит 181 309 записей. Однако эта цифра отнюдь не совпадает с числом кристаллических веществ (и химических соединений), о которых имеются сведения в CSD. Поскольку каждая запись, содержащаяся в CSD, фактически соответствует определенному рентгеноструктурному исследованию, часто бывает, что одно и то же вещество изучалось несколько раз (разными авторами, или в разное время, или при разных условиях), число веществ, о которых дает сведения CSD, существенно меньше, чем число записей. При статистических исследованиях, разумеется, необходимо иметь дело не с числом записей, а с числом веществ, и возникает нелегкая задача выявить и сделать доступными для статистического анализа именно вещества (кристаллохимические индивидуумы)⁴. Естественный шаг, который позволяет приблизиться к этой цели (но, к сожалению, еще не позволяет достичь ее), состоит в том, что записи с одинаковой буквенной частью рефкода объединяются в один статистический объект, соответствующий химическому соединению.

⁴ В CSD встречаются объекты, содержащие до 31 записи с одинаковой буквенной частью рефкода. Так, для дигидрата щавелевой кислоты, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеются записи с рефкодами OXACDH, OXACDH03–OXACDH09, OXACDH11–OXACDH19, OXACDH21–OXACDH34, причем записи OXACDH276, OXACDH29 и OXACDH30 относятся к β -форме, остальные – к α -форме.

Таблица 1. Распределение органических веществ по кристаллохимическим классам (N – число записей, N_1 – число объектов)

Рубрика	N	N_1	$\delta_1, \%$
Органические вещества	78556	68829	100.00
Молекулярные	78334	69642	99.73
гомомолекулярные	58502	52114	74.63
димолекулярные	15291	13611	19.49
гидраты ($A \cdot nH_2O$)	3036	2671	3.83
комплексы (AB, A^+B^-)	5319	4748	6.80
сольваты (Ab)	2012	1819	2.60
соли (A^+b^-)	4924	4373	6.26
A^+Cl^-	1417	1235	1.77
A^+Br^-	794	733	1.05
A^+I^-	756	667	0.96
$NH_4^+ X^-$	109	94	0.13
остальные	1848	1644	2.35
тримолекулярные	4066	3489	5.00
тетрамолекулярные	422	381	0.55
пентамолекулярные	41	36	0.05
гексамолекулярные	11	10	0.01
гептамолекулярные	1	1	<0.01
Полимерные	222	187	0.27

Таблица 2. Распределение неорганических веществ по кристаллохимическим классам

Рубрика	N	N_1	$\delta_1, \%$
Неорганические вещества	102753	92213	100.00
Молекулярные	97112	87238	94.60
гомомолекулярные	47902	42912	46.54
димолекулярные	30849	27906	30.26
гидраты ($A \cdot nH_2O$)	2449	2199	2.38
комплексы (AB, A^+B^-)	11307	10294	11.16
сольваты (Ab)	4374	4012	4.35
соли (A^+b^-)	10322	9196	9.97
A^+Cl^-	464	419	0.45
A^+Br^-	192	178	0.19
A^+I^-	370	320	0.35
$NH_4^+ X^-$	49	42	0.05
остальные	9247	8237	8.93
соли (M^+X^-)	1646	1520	1.65
соли ($M^{2+}(X^-)_2$)	751	685	0.74
тримолекулярные	13032	11776	12.77
тетрамолекулярные	2784	2296	2.49
пентамолекулярные	129	123	0.13
гексамолекулярные	18	17	0.02
гептамолекулярные	2	2	<0.01
октамолекулярные	1	1	<0.01
Полимерные	5641	4975	5.40

Таблица 3. Распределение органических веществ по сингониям, % (1 – триклинная, 2 – моноклинная, 3 – ромбическая (ортогональная), 4 – тетрагональная, 5 – гексагональная, 6 – ромбоэдрическая, 7 – кубическая)

Рубрика	1	2	3	4	5	6	7
Молекулярные	17.13	52.72	26.25	1.81	0.96	0.67	0.26
гомомолекулярные	15.75	53.91	27.34	1.52	0.78	0.54	0.17
димолекулярные	19.51	50.06	24.75	2.45	1.57	1.19	0.47
гидраты ($A \cdot nH_2O$)	12.89	48.59	33.07	2.25	1.84	0.79	0.56
комплексы (AB, A^+B^-)	28.59	50.05	16.05	2.01	1.86	1.14	0.30
сольваты (Ab)	23.37	48.23	20.00	2.32	2.21	3.43	0.44
соли (A^+b^-)	12.03	51.75	31.13	3.10	0.81	0.56	0.62
A^+Cl^-	10.54	53.51	32.84	1.96	0.57	0.33	0.25
A^+Br^-	10.17	48.89	36.07	3.06	0.97	0.70	0.14
A^+I^-	8.59	48.47	36.96	3.83	1.38	0.31	0.46
$NH_4^+ X^-$	11.70	50.00	34.04	4.26	0.00	0.00	0.00
остальные	15.37	53.09	25.17	3.61	0.73	0.80	1.22
тримолекулярные	25.94	46.27	21.58	3.70	1.24	0.58	0.69
Полимерные	15.59	33.33	36.56	10.22	1.61	2.69	0.00

Согласно [1], в CSD представлено 162042 химических соединения, что на 12% меньше, чем число записей. Остается, однако, неизвестным число химических веществ, поскольку различные

полиморфные модификации одного соединения, т.е. разные вещества, включаются в совокупность записей, соответствующих одному объекту. К сожалению, представляется делом весьма

Таблица 4. Распределение неорганических веществ по сингониям, %

Рубрика	1	2	3	4	5	6	7
Молекулярные	24.65	53.05	16.48	2.67	1.27	1.25	0.63
гомомолекулярные	22.90	55.80	17.03	2.18	0.78	0.97	0.36
димолекулярные	25.53	51.94	15.58	2.99	1.59	1.54	0.83
гидраты ($A \cdot nH_2O$)	22.34	52.39	17.69	3.01	1.96	1.78	0.82
комплексы (AB, A^+B^-)	30.72	51.17	12.08	2.73	1.35	1.29	0.66
сольваты (Ab)	31.71	50.26	12.85	2.30	1.38	1.20	0.30
соли (A^+b^-)	18.02	53.00	20.31	3.55	2.07	1.77	1.28
$NH_4^+ X^-$	9.52	47.62	16.67	4.76	11.90	4.76	4.76
A^+Cl^-	16.51	51.91	22.25	2.63	2.39	2.15	2.15
A^+Br^-	8.99	47.75	26.97	7.30	2.81	1.69	4.49
A^+I^-	16.61	54.23	19.75	4.70	0.94	2.82	0.94
остальные	18.40	53.15	20.10	3.47	2.03	1.70	1.16
соли (M^+X^-)	24.31	54.74	14.03	3.16	0.86	2.04	0.86
соли ($M^{2+}(X^-)_2$)	24.85	51.61	17.54	2.78	0.44	2.34	0.44
тримолекулярные	28.08	48.84	15.82	3.43	1.60	1.32	0.91
Полимерные	16.98	51.49	22.65	4.99	1.85	0.93	1.13

Примечание. Обозначения сингоний см. табл. 3.

трудоемким точно подсчитать число включенных в CSD полиморфов. Казалось бы, полиморфы во многих случаях (но далеко не всегда!) имеют разную пространственную группу симметрии и различаются значениями параметров решетки. Но это еще не позволяет уверенно выявить все полиморфы, поскольку нередко параметры решетки, соответствующие одному веществу, даются в различных установках, т.е. приводятся для разного выбора осей координат. Поэтому точная идентификация полиморфов требует специального исследования нескольких тысяч записей, что является весьма громоздкой задачей. В рамках настоящей работы мы не имели такой возможности и оценивали число альтернативных полиморфов ориентировочно. Это позволило нам заключить, что истинное число различных кристаллических веществ, фигурирующих в CSD-98, близко к 163 тысячам.

Полученные статистические результаты представлены в табл. 1–4. В этих таблицах приводятся данные как о числе записей, относящихся к той или иной рубрике, так и о числе объектов. Если бы в роли этих объектов выступали не химические соединения, а химические вещества, данные таблиц изменились бы незначительно, поскольку число альтернативных полиморфов относительно невелико ($\sim 10^3$). Во всяком случае такие поправки не могут повлиять на сделанные выводы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 и 2 видно, что в CSD содержится информация о ~ 70 тыс. органических и 90 тыс. неорганических веществ⁵. Как и следовало ожидать, подавляющее большинство органических веществ (99.73%), представленных в CSD, – это молекулярные кристаллы; мы обнаружили лишь 186 органических полимеров. Среди неорганических веществ вклад молекулярных кристаллов заметно меньше. Однако и обнаруженная нами доля (94.59%) представляется неожиданно большой. Казалось бы, органические лиганды могли бы достаточно часто выступать в роли мостиковых, что приводило бы к полимерным кристаллам. Оказывается, однако, что присоединение бидентатных, тридентатных и т.п. лигандов всеми способными к координации группами к одному атому металла происходит гораздо чаще.

Обращает на себя внимание весьма значительная доля (74.83%) органических гомомолекулярных кристаллов. В случае неорганических веществ доля гомомолекулярных кристаллов равна 49.19%, т.е. явно меньше.

Гетеромолекулярные кристаллы (число сортов частиц $n > 1$) подразделяются на бимолекулярные ($n = 2$), тримолекулярные ($n = 3$) и т.д. Выраженное в процентах распределение рассмотренных

⁵ Если к числу органических веществ отнести соли органических кислот со щелочными и щелочно-земельными металлами (их $\sim 2 \times 10^3$), это соотношение по существу не изменится.

органических и неорганических веществ по значениям n приведено ниже:

n	1	2	3	4	5
Органические	74.83	19.54	5.01	0.55	0.05
Неорганические	49.19	31.99	13.50	2.60	0.16

Более высокие значения n встречаются исключительно редко: вклад каждого из них не превышает 0.01%. Максимальное значение n , которое удалось обнаружить в CSD: $n = 7$ для органических веществ и $n = 8$ для неорганических⁶.

Среди органических бимолекулярных кристаллов наиболее весомый вклад дают молекулярные комплексы (34.9% от общего числа органических структур с $n = 2$) и соли (34.1%). В числе последних преобладают гидрогалогениды; незначительным оказался вклад солей аммония. Примечательно, что распределение “неорганических” бимолекулярных кембриджских структур по кристаллохимическим классам оказалось очень похожим. Наиболее заметное отличие заключается в том, что здесь кристаллогидратов приблизительно вдвое меньше, и уменьшение их доли компенсируется вкладом солей щелочных и щелочно-земельных металлов.

Как уже указывалось, в качестве индикатора структурных различий (точнее, различий в принципах структурной организации) названных выше кристаллохимических классов мы выбрали распределение CSD-структур по сингониям. Результаты анализа этого распределения представлены в табл. 3 и 4. Прежде всего интересно сравнить распределение по сингониям органических и неорганических CSD-структур. Обращает на себя внимание важное отличие этих двух распределений: среди неорганических CSD-кристаллов гораздо больше триклинных и меньше ортогональных (ромбических), чем среди органических. При этом вклад моноклинных структур практически одинаков в обоих распределениях. Интересный (и неожиданный) результат заключается в том, что распределение неорганических полимеров (в отличие от неорганических молекулярных кристаллов) по трем нижним сингониям оказалось очень близким к наблюдаемому для органических молекулярных кристаллов.

Следует отметить, что кристаллы средней и высшей категорий среди CSD-неорганических веществ (как молекулярных, так и полимерных) по сравнению с органическими встречаются значи-

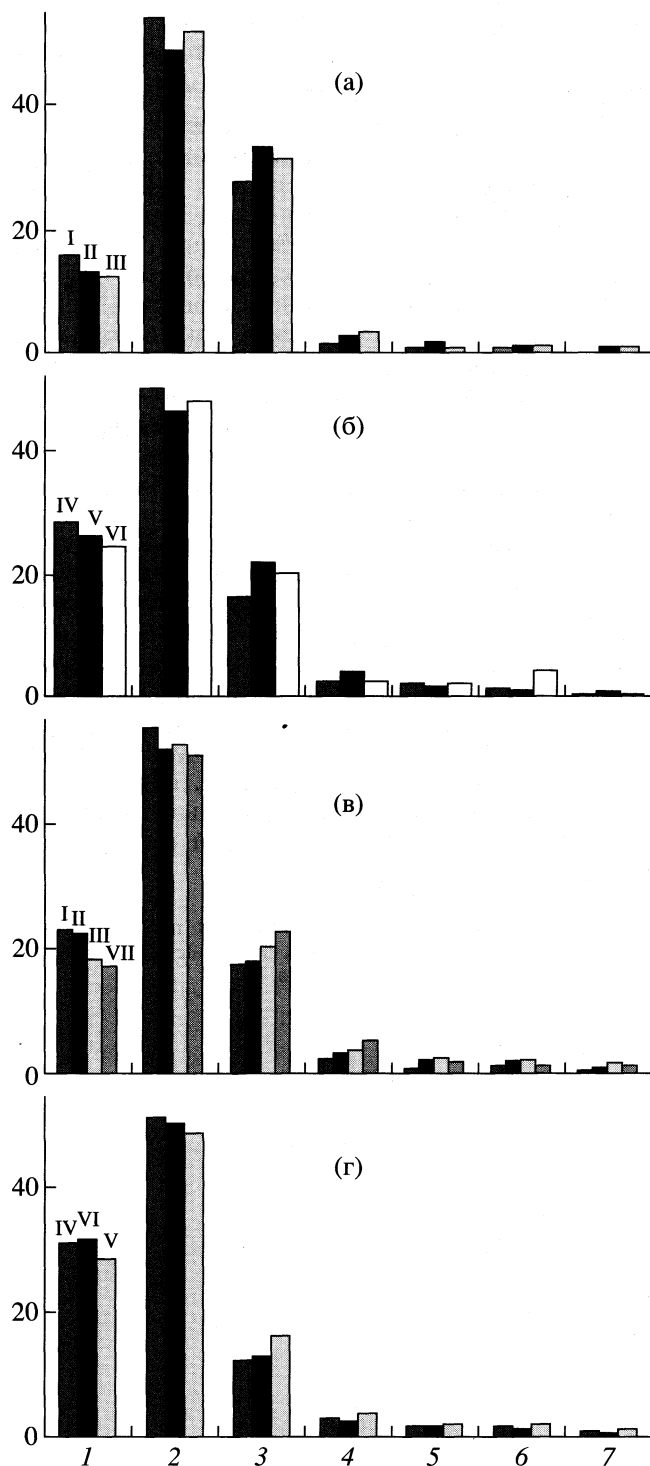


Рис. 2. Распределение структур, относящихся к различным кристаллохимическим классам (а, б – органические вещества; в, г – CSD – неорганические) по сингониям: 1 – триклинная, 2 – моноклинная, 3 – ромбическая (ортогональная), 4 – тетрагональная, 5 – гексагональная, 6 – ромбоэдрическая, 7 – кубическая. По оси ординат отложен вклад данной сингонии, выраженный в процентах; I – $n = 1$, II – гидраты, III – соли, IV – молекулярные комплексы, V – $n = 3$, VI – сольваты, VII – полимеры.

⁶ Веществами с максимальными значениями n оказались TOPQOE: $C_{24}H_{32}O_8$, $C_{24}H_{32}O_8$, $C_{28}H_{40}O_{10}$, $(C_{40}H_{42}N_4)^{4+}$, $4(F_6P^-)$, $3(C_3H_6O)$, H_2O ($n = 7$) и YUBRES: $C_6H_{16}N^+$, $2(C_4H_{12}N^+)$, Na^+ , $3Rb^+$, N_3^- , $10H_2O$, $2(C_3H_7NO)$, $C_{48}H_{44}O_{50}P_8V_{14}^{6-}$ ($n = 8$).

тельно чаще (кроме тетрагональной сингонии в случае неорганических полимеров), хотя вклад их, разумеется, невелик (суммарно <5%)⁷.

Различия в распределении структур по сингониям для отдельных кристаллохимических классов наглядно представлены на рис. 2. Видно, что во всех классах доминирует вклад моноклинной сингонии, составляющий ~50%. Однако величина и соотношение вкладов триклинных и ортогональных (ромбических) кристаллов сильно различаются. Среди органических гомомолекулярных кристаллов, гидратов $A \cdot mH_2O$ и солей A^+B^- триклинные кристаллы составляют 10–15%, а ортогональные – ~30%. В случае органических молекулярных комплексов AB, сольватов Ab и тримолекулярных кристаллов ($n = 3$) соотношение обратное: вклад триклинных структур близок к 25%, а ортогональных – к 20%. Еще более ярко выражен этот тип распределения в аналогичных классах (молекулярных комплексах, сольватах и тримолекулярных кристаллах) CSD-неорганических структур: здесь вклад триклинных структур близок к 30%, а доля ортогональных кристаллов – не многим более 10%. Наконец, в прочих классах CSD-неорганических веществ (гомомолекулярных кристаллах, гидратах, солях, полимерах) триклинные и ортогональные кристаллы дают приблизительно одинаковый вклад, близкий к 20%.

⁷ Естественно, во многих других классах неорганических веществ, не попадающих в CSD, доля высокосимметричных кристаллов еще более велика.

Таким образом, нами проведена систематика “кембриджских” кристаллических структур; изучено их распределение по кристаллохимическим классам, часто существенно различающимся по своим структурным особенностям. Специфические особенности распределения кристаллических веществ по сингониям, обнаруженные в ряде весьма широких кристаллохимических классов, показывают, что нередко встречающийся в литературе тотальный подход к данному вопросу (обсуждается распределение по сингониям всех кристаллических веществ или всех органических/неорганических) неправилен, поскольку при этом усредняются функции, весьма различные по своему виду и своей природе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Интернет [http://www.ccdc.cam.ac.uk\(CSD\)](http://www.ccdc.cam.ac.uk(CSD)).
2. Интернет [http://www.rhrz.um-bonn.de\(ICSD\)](http://www.rhrz.um-bonn.de(ICSD)).
3. Weissenberg K. // Z. Kristall. 1925. V. 62. S. 13, 52, 612; 1926. B. 63. S. 221.
4. Кутайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований: 1929–1970. М.: Наука, 1980. 648 с.; Данные структурных исследований: 1971–1973. М.: Наука, 1982. 512 с.
5. Zorky P.M. // J. Mol. Struct. 1996. V. 374. P. 9.
6. Belsky V.K., Zorkaya O.N., Zorky P.M. // Acta. Cryst. 1995. V. A51. P. 473.

**МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

УДК 535.36+534.4

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БОЛЬШИХ КЛАСТЕРОВ
И КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ БЕНЗОЛА,
ИМИТИРУЮЩИХ СТРУКТУРУ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

© 2000 г. П. М. Зоркий*, Е. В. Соколов*, Г. Г. Маленков**, Л. В. Ланшина*

* *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

** *Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

Разработан алгоритм построения начального приближения для моделирования структуры жидкого бензола методами Монте-Карло и молекулярной динамики. Созданы программы для построения больших кластеров и квазипериодических моделей бензола.

Как правило, даже при изучении структуры жидкостей, состоящих из молекул простейшей формы, типа Ar , CCl_4 , CS_2 , дифракционные и численные методы дают информацию лишь о ближайшем окружении молекул (локальная структура); обсуждаются лишь некоторые парные функции корреляции на расстояниях не более 15 Å. Пока нет ни экспериментальных, ни численных возможностей определить тотальную структуру [1], т.е. найти особенности пространственного расположения молекул в жидкостях, распространяющиеся на весь объем. Однако существование таких особенностей было отмечено еще Дж. Берналом и Р. Фаулером [2] при исследовании жидкой воды.

Жидкий бензол вызывает особый интерес у физикохимиков: уникальная форма молекулы бензола, представляющая собой правильный гексагон, приводит к нескольким выгодным межмолекулярным ориентациям различного типа [3, 4], и именно эта особенность, по-видимому, определяет структуру жидкой фазы. Дифракционными методами жидкий бензол изучался неоднократно [5–7]. Однако радиальная функция распределения, характеризующая локальную структуру, получается неодинаковой у разных авторов. Компьютерные эксперименты [8–14] также не дали надежных сведений даже о локальной структуре жидкого бензола.

В нашей работе мы попытались улучшить методику компьютерного моделирования структуры жидкого бензола, чтобы иметь возможность изучать не только локальную, но и тотальную структуру. Для отработки методики воссоздания систем, состоящих из взаимодействующих молекул, мы начали с построения кластеров, содержащих несколько десятков или сотен молекул, хотя кластер (даже очень большой) не может дать правильного представления о структуре объемной

жидкой фазы. Потом перешли к построению квазипериодической модели жидкого бензола. В нашу задачу входило на примере бензола создать такую методику моделирования кластеров и объемной жидкой фазы, которая была бы приемлемой для широкого класса органических жидкостей. Были сформулированы два требования.

1. Построенная модель считается приемлемой, если она согласуется с принципом плотной упаковки: молекулы, моделируемые внешней поверхностью пересекающихся ван-дер-ваальсовых сфер, не проникают друг в друга и не висят в пустоте.

2. Модель считается хорошей, если: а) плотность системы приближается к экспериментальной величине или разумному значению, полученному иным путем; б) потенциальная энергия системы, вычисляемая с помощью атом-атомных потенциалов, имеет разумное значение, сопоставимое с энтальпией испарения.

ПОСТРОЕНИЕ СТАРТОВОЙ МОДЕЛИ

В [15] мы описали методику конструирования нерегулярных агломератов молекул, основанную на построении ван-дер-ваальсовых касаний с использованием генератора случайных чисел. Сначала алгоритм был реализован в виде компьютерной программы 3D Rand-1, строящей квазисферические кластеры молекул бензола. Работа этой программы сводится к последовательной пристройке новых молекул к исходной (“нулевой”) молекуле или к какому-либо уже построенному агломерату. При этом реализуются следующие действия (рис. 1):

1) к нулевой молекуле пристраивается первая так, чтобы осуществлялось касание хотя бы одной пары атомов (рис. 1а), положение пристраиваемой молекулы относительно нулевой определяется генератором случайных чисел;

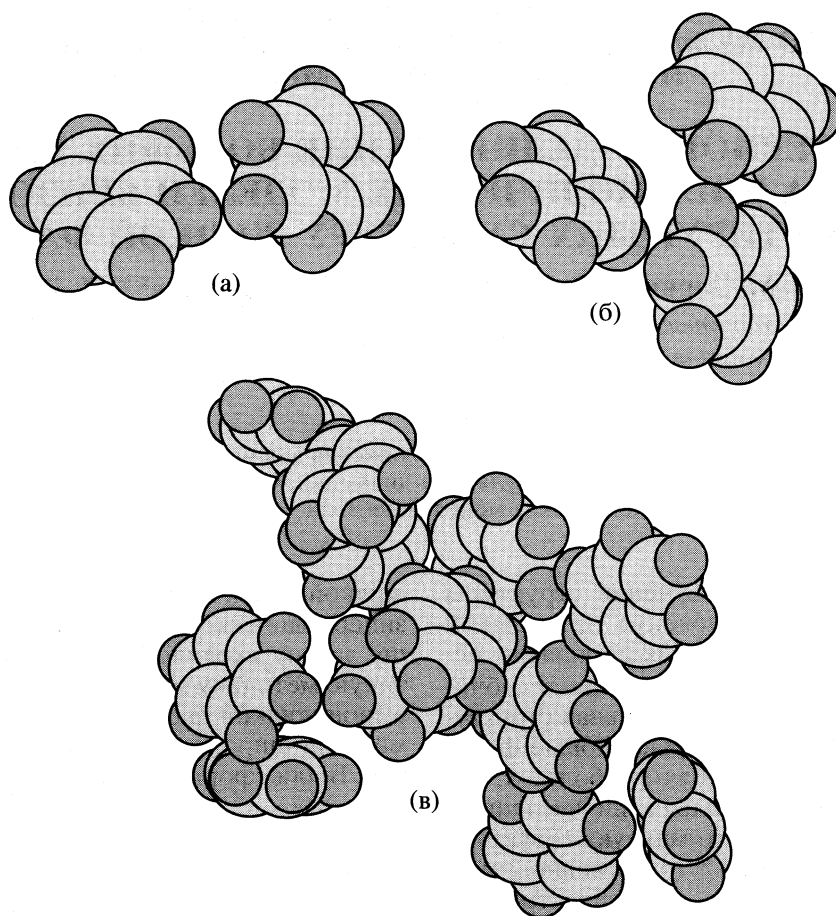


Рис. 1. Иллюстрация работы программы построения молекулярных агломератов.

2) к одной из этих двух молекул (к какой именно, выбирается случайно) пристраивается третья (рис. 1б);

3) ... и т.д. до заданного числа пристроенных молекул N , очередная молекула не должна перекрываться с какой-либо из предыдущих (рис. 1в);

4) далее программа уплотняет полученный "остов" новыми пристройками молекул с соблюдением дополнительного условия увеличения плотности ρ . Плотность вычисляется как отношение текущего числа молекул N к объему сферы, описанной вокруг системы из ее центра масс:

$$\rho = N \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)^{-1},$$

где R – расстояние от центра кластера до наиболее удаленного атома плюс ван-дер-ваальсов радиус этого атома. Если в результате пристройки плотность не увеличилась, новая молекула отбрасывается.

Молекулы, к которым будут пристраиваться новые, на этапе уплотнения перебираются в порядке уменьшения числа соседей (молекулярное координационное число, МКЧ). Процесс завер-

шается, когда перебраны все молекулы системы, построенной к этому моменту. В качестве примера на рис. 2 приведено изображение кластера, содержащего 219 молекул.

ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ QMC

Для оптимизации полученных агломератов методом Монте-Карло была разработана программа QUICK MONTE-CARLO (QMC), реализующая алгоритм Метрополиса.

Шаг 1. У случайно выбранной молекулы изменяется один из шести параметров (T_x , T_y , T_z , ϕ , θ , ψ), задающих ее положение и ориентацию в системе координат:

$$T_i^{(N+1)} = T_i^{(N)} + \Delta_T \Theta \quad \text{или} \quad \Phi_i^{(N+1)} = \Phi_i^{(N)} + \Delta_\Phi \Theta,$$

где i – случайно выбранный индекс из $\{1, 2, 3\}$, N – номер итерации Монте-Карло, $T_i^{(K)}$ означает одну из компонент вектора $\mathbf{T}$, $\Phi_i^{(K)}$ – один из трех углов Эйлера ϕ , θ , ψ ; Δ_T и Δ_Φ – заданные амплитуды смещений координат и углов, $\Theta \in [-1, 1]$ – случайное число.

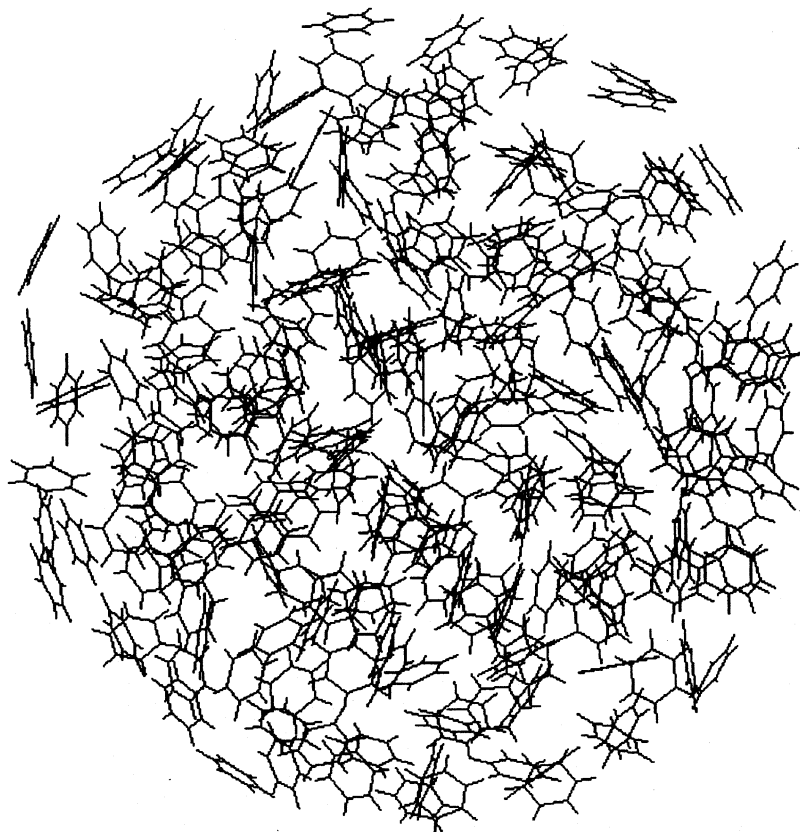


Рис. 2. Вид кластера, содержащего 219 молекул.

Шаг 2. Для системы с измененным положением выбранной молекулы вычисляется энергия $E^{(N+1)}$. Если $\Delta E = E^{(N+1)} - E^{(N)} \leq 0$, т.е. изменение положения молекулы не повысило энергию системы, новая конфигурация системы принимается как исходная для следующего шага 1 (в итерации $N+2$), иначе предпринимается шаг 3.

Шаг 3. Вычисляется величина $W = \exp(-\Delta E/kT)$, имеющая смысл вероятности принятия рассматриваемой конфигурации, и сравнивается со случайным числом $\eta \in [0, 1]$. Если $\eta \leq W$, конфигурация принимается, и происходят переход к шагу 1 (в итерации $N+2$), иначе система возвращается к конфигурации (в итерации N) и снова реализуется шаг 1, вообще говоря, для другой молекулы и другого ее параметра.

Значения амплитуд Δ_T и Δ_Φ настраиваются так, чтобы принималась примерно половина построенных конфигураций (0.5 Å и 0.7 радиана).

В качестве модельного потенциала для метода Монте-Карло был выбран потенциал Леннарда-Джонса с добавленным кулоновским потенциалом:

$$U_{ij} = U(r_{ij}) = e_i e_j r_{ij}^{-1} - A_{ij} r^{-6} + B_{ij} r^{-12},$$

где r_{ij} — межатомное расстояние, e_k — заряд на атоме k ; константы A_{ij} и B_{ij} зависят от природы взаимодействующих атомов i и j . Значения этих констант для взаимодействий С–С, С–Н и Н–Н взяты из работы [16]. Заряды на атомах в молекуле бензола были оценены на основе данных по измерению квадрупольного момента бензола [17] и составили $+0.075e$ (Н), $-0.075e$ (С). Для расчета энергии системы вычисляются и однократно суммируются энергии всех парных взаимодействий атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПТИМИЗАЦИИ КЛАСТЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММЫ QMC

Для оптимизации методом Монте-Карло с использованием 3D Rand-1 был создан ряд из 10 кластеров молекул бензола с последовательно увеличивающимся числом молекул (от $N = 16$ до $N = 219$). Число итераций Монте-Карло в программе QMC задавалось от 150 до 400 тысяч в зависимости от размера кластера. Формировались значения энергии, усредненные по 500 конфигурациям. Оптимизация считалась законченной, если последовательность усредненных значений энергии переставала монотонно меняться и ос-

Значения энергий E и E_1 (ккал/моль) для кластеров, состоящих из N молекул

N	$-E$	$-E_1$	N	$-E$	$-E_1$	N	$-E$	$-E_1$	N	$-E$	$-E_1$
16	28.2	1.8	45	122.3	2.7	108	440.0	4.1	161	775.5	4.8
26	53.0	2.0	72	245.5	3.4	132	578.5	4.4	186	903.7	4.9
38	99.2	2.6	97	364.1	3.8	147	674.2	4.6	219	1175.7	5.4

циллировала около некоторого значения энергии E на протяжении ~100 тысяч итераций. В результате расчета получены значения энергии кластера E (сумма взаимодействий молекула–молекула в пределах кластера) и энергии $E_1 = E/N$ (средняя энергия, приходящаяся на молекулу в данном кластере), приведенные в таблице. Оценка радиусов кластеров, проведенная по описанной выше методике, показала, что при оптимизации кластеры уплотнялись в 1.2–1.3 раза. Значения энергии E_1 по мере увеличения кластеров приближаются к теплоте испарения жидкого бензола, составляющей 7.5 ккал/моль [18].

ПОСТРОЕНИЕ КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Рассматривается периодическая по всем трем измерениям система с кубической ячейкой (мы полагали ребро ячейки $a = 50 \text{ \AA}$). Молекулы, находящиеся в ячейке, называются *наблюдаемыми*. В процессе построения модели необходимо обеспечить отсутствие перекрытий наблюдаемых

молекул не только между собой, но и с молекулами из других ячеек. Разработанный алгоритм был реализован в программе 3D Rand-2. Работу программы можно разделить на два этапа. На первом этапе, когда агломерат имеет малые размеры и все его молекулы далеки от стенок ячейки, действия программы в точности соответствуют методике построения остова кластера, описанной выше. Второй этап начинается, когда центр очередной пристроенной молекулы оказывается близко к стенке ячейки. Если он вышел за пределы ячейки, то молекула помещается в ячейке с противоположной стороны, т.е. берется трансляционно эквивалентная молекула. Начиная с этого момента, осуществляется проверка отсутствия перекрытий не только между наблюдаемыми молекулами, но и с молекулами смежных ячеек. В результате работы программы 3D Rand-2 получено несколько моделей с $N \approx 515$, что соответствует плотности $4.1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ (плотность жидкого бензола при комнатной температуре равна $6.67 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$).

Для повышения плотности конструируемых моделей разработан метод достройки агломерата, основанный на том, что при оптимизации ансамбля наблюдаемых молекул методом Монте-Карло как кластера (без учета взаимодействий с другими ячейками) с дополнительным запретом выхода молекул за пределы ячейки система становится более компактной. Образовавшиеся в ячейке свободные места заполняются с помощью программы 3D Rand-2.

Процедуру “Оптимизация + Достройка” можно повторять несколько раз. Описанный метод позволил существенно повысить плотность одной из моделей:

N	512	547	574	594	608
$\rho \times 10^{-3}, \text{ \AA}^{-3}$	4.1	4.4	4.6	4.8	4.9

В качестве примера на рис. 3 показана ячейка квазипериодической структуры, содержащая ~600 молекул.

Как уже было отмечено при обсуждении структуры сложной жидкости, мы не считаем корреляционные функции достаточно информативными. Тем не менее усреднением по 200 конфигурациям нами была построена парная радиально-угловая корреляционная функция $F(r, \phi)$, представляющая собой распределение относи-

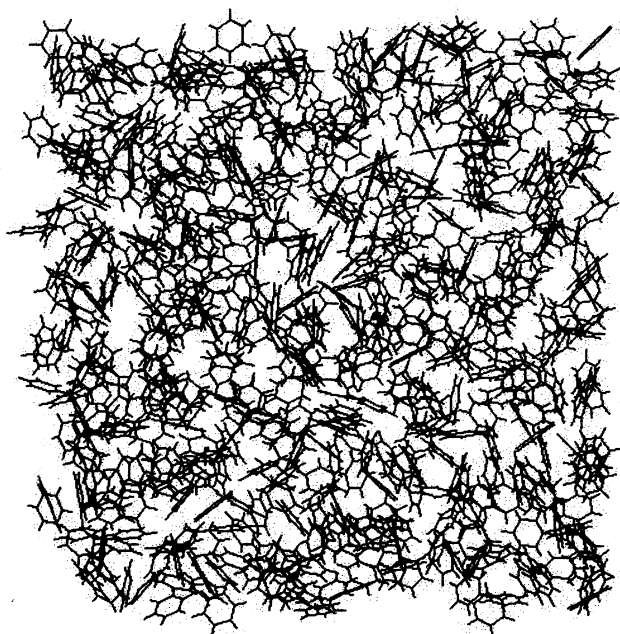


Рис. 3. Квазипериодическая модель, имитирующая структуру жидкого бензола. Ячейка содержит 608 молекул.

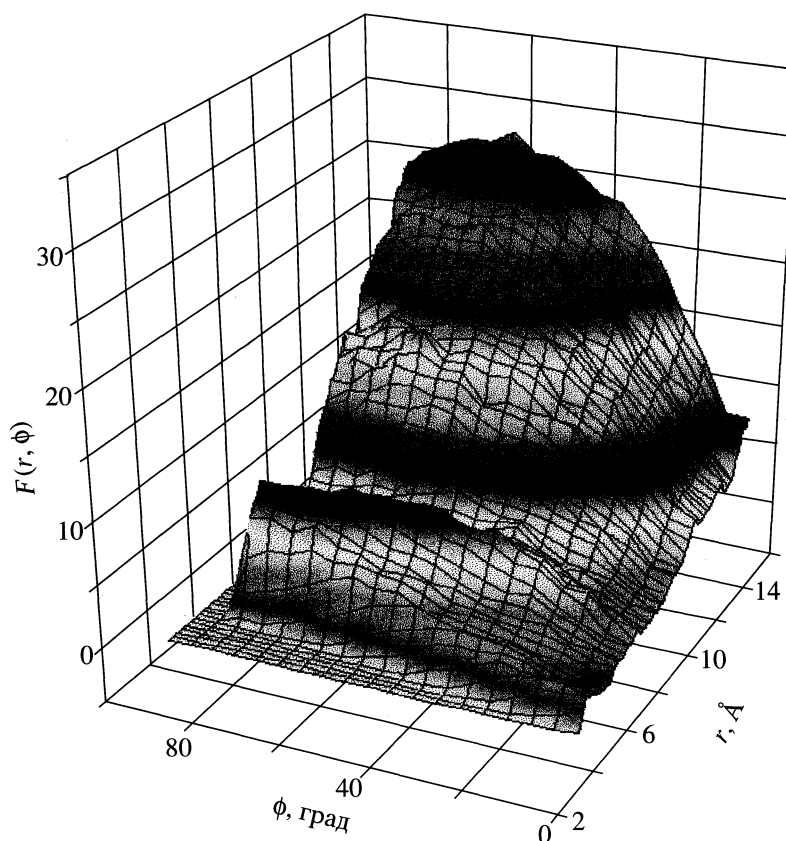


Рис. 4. Парная радиально-угловая корреляционная функция $F(r, \phi)$, иллюстрирующая распределение относительных ориентаций молекул.

тельных ориентаций молекул, где ϕ – угол между плоскостями двух молекул, центры которых находятся на расстоянии r (рис. 4). Эта функция показывает, что на небольших расстояниях (3–4 Å), как и следовало ожидать, преобладает параллельная ориентация ($\phi \sim 0$). При увеличении расстояния до 6 Å начинают преобладать ориентации с углами $\phi \approx 90^\circ$. Это преобладание проявляется и на дальних расстояниях, что ставит под сомнение встречающиеся в литературе сообщения [10] об исчезновении ориентационных корреляций на расстояниях, больших 8.5 Å.

ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Принципиально важной (и отнюдь не тривиальной) является задача адекватного описания структуры молекулярной жидкости. Обычно для характеристики структуры жидкости, исследуемой экспериментально или с помощью компьютерного моделирования, используют разного рода функции распределения. Мы также используем эти функции, однако, считаем, что они малочувствительны к структуре, в особенности к тотальной структуре жидкой фазы. Ближайшая задача

состоит в создании системы характеристик вещества (геометрических и топологических) и расчетных методик, позволяющих выявить существенные общие черты и особенности расположения и движения молекул в жидком веществе. Вероятно, эффективным средством окажется выявление молекулярных агломератов и их динамики.

Разработанная нами методика построения квазипериодических молекулярных агломератов пока не обеспечивает однородности системы: локальная плотность модели уменьшается по мере удаления от центра ячейки. С помощью перемещения начала координат (и границ ячейки) легко убедиться в существовании разряженных областей между плотными кубическими участками. Появление этих областей объясняется тем, что рост агломерата начинается из центра ячейки, так что близкие к этому центру области пространства оказываются в выигрышном положении по сравнению с удаленными областями. Как показали предварительные расчеты, устранить эти неоднородности можно, используя метод Монте-Карло с периодическими условиями, когда для каждой наблюдаемой молекулы рассчитываются взаимодействия с ближайшим окружением.

В ходе дальнейшей работы будет проведен поиск потенциала, наиболее адекватно описывающего взаимодействия в исследуемой модели. Потенциал Леннарда-Джонса, использованный в настоящей работе, мы рассматриваем как стартовую позицию ("первое приближение").

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32171а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зоркий П.М., Ланишина Л.В., Кораблева Е.Ю. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 32. С. 121.
2. Бернал Д., Фаулер Р. // Успехи физ. наук. 1934. Т. 14. С. 586.
3. Зоркий П.М., Зоркая О.Н., Ланишина Л.В. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. С. 175.
4. Zorky P.M., Zorkaya O.N. // Adv. Mol. Struct. Res. 1997. V. 3. P. 147.
5. Narten A.N. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 1630; 1977. V. 67. P. 2102.
6. Bartsch E., Bertagnolli H., Schulz G. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1985. B. 89. S. 147.
7. Cabaco M.I., Danten I., Besnard M. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6977.
8. Evans D.J., Watts R.O. // Mol. Phys. 1976. V. 32. P. 93.
9. Steinhauser O. // Chem. Phys. 1982. V. 73. P. 155.
10. Claessen M., Ferrario M., Ryckaert J.-P. // J. Mol. Struct. 1983. V. 50. P. 217.
11. Per Linse // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5425.
12. Andersen J., Ullo J.J., Uip S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 4078.
13. Felici R., Cilloso F., Bosi P. // Mol. Phys. 1990. V. 70. P. 455.
14. Misava M., Fukunada T. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 3495.
15. Зоркий П.М., Соколов Е.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 3. С. 169.
16. Журкин В.Б., Полтев В.И., Флоренский В.И. // Мол. биология. 1980. Т. 14. С. 1116.
17. Battaglia M.R. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 78. P. 421.
18. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 268.

МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 540.1:532.7

ВОДА В КОМПЬЮТЕРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ: ПРОТИВОРЕЧИЕ В ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ПОТЕНЦИАЛОВ

© 2000 г. В. Е. Петренко, М. Л. Дубова, Ю. М. Кесслер, М. Ю. Перова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Рассмотрены собственные и литературные результаты вычисления функций радиального распределения и внутренней энергии воды при 298 К, полученные методами молекулярной динамики и Монте-Карло для 40 жестких, гибких, поляризуемых и ab initio-моделей. Показано, что ни одна из рассмотренных потенциальных функций парного взаимодействия не позволяет добиться согласия результатов расчета одновременно с экспериментальными функциями радиального распределения и величиной внутренней энергии.

Среди многочисленных работ, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию жидкой воды [1] в последние годы особое место занимает применение методов компьютерного эксперимента [2, 3], что привело к созданию большого количества потенциальных функций $U(r)$ парного взаимодействия вода–вода [4]. Однако до сих пор не решена проблема взаимосвязи между видом потенциала $U(r)$ и структурными характеристиками жидкости, например функциями радиального распределения $g_{ij}(r)$, где $i, j = O$ или H [5, 6].

Эмпирические и полуэмпирические функции потенциальной энергии парного взаимодействия молекул воды в вакууме, построенные для какой-либо модели ее молекулы, параметризуются с использованием для этой цели одного или нескольких свойств воды. В неявной форме параметризуются и потенциалы ab initio. Так, для потенциалов МСУ [7, 8] и NEMO [9] подбирались величины эффективных зарядов и способ их размещения в молекуле, для потенциала ASP [10] – вид демпфирующих функций. Наиболее часто для параметризации используют экспериментальное значение внутренней энергии ($U_{\text{вн}}$) воды и экспериментальную функцию $g_{OO}(r)$ [11–14]. Полученные функции $U(r)$ используют в компьютерном эксперименте (КЭ) и о возможностях их использования для описания разнообразных свойств “компьютерной” воды судят, как правило, в первую очередь по совпадению рассчитанных функций $g_{ij}(r)$ с экспериментальными, определенными дифракционными методами по рассеянию рентгеновских лучей, нейтронов и электронов [2, 15–18].

Такая практика требует внимательного рассмотрения имеющихся данных по $g_{ij}(r)$ воды (табл. 1). Обращают на себя внимание большие расхождения в значениях $g_{ij}(r)$, приводимых разными авторами. Среднее значение высот первого

максимума, вычисленное по табл. 1, составляет $g_{OO}^{1m} = 2.41$. Именно это значение 20 лет назад считалось наиболее вероятным. В частности, для ab initio-потенциала МСУ [7] было получено $g_{OO}^{1m} = 2.46$ [8], что считалось хорошим совпадением с экспериментом. В 1986 г. признанные специалисты в области структуры воды, Сопер и Филлипс [16], опубликовали тщательный анализ имеющихся в литературе и собственных дифракционных данных и табулировали значения $g_{OO}(r)$ с шагом $\Delta r = 0.05 \text{ \AA}$ и $g_{OH}(r)$ и $g_{HH}(r)$ – с шагом $\Delta r = 0.1 \text{ \AA}$.

По этим данным (табл. 1) величина $g_{OO}^{1m} = 3.092$. Их результаты были восприняты исследователями с большим доверием и стали использоваться в КЭ как опорные. Так, при работе с усовершенствованным потенциалом ab initio МСУ с учетом гибкости и поляризуемости молекулы было найдено $g_{OO}^{1m} = 3.12$ [26], а для потенциала ab initio NEMO функции, описывающие энергию дисперсионного взаимодействия, были выбраны так, чтобы получить $g_{OO}^{1m} = 2.99$ [9]. Аналогично обстояло дело и при параметризации эмпирических функций $U(r)$ ($g_{OO}^{1m} = 3.0$ [11]).

Однако в 1994 г. Сопер [18] пересмотрел свой анализ и пришел к выводу, что величина g_{OO}^{1m} лежит в пределах 2.3–2.5 (табл. 1). Этот же результат он подтвердил в 1997 г.: $g_{OO}^{1m} \leq 2.3$ [17]. При этом было отмечено, что высоты максимумов $g_{ij}(r)$ нельзя определить с ошибкой менее 14%. Суммируя все изложенное, опираясь на данные табл. 1 и анализируя их надежность, мы можем, по-видимому, с достаточной уверенностью заключить, что для реальной воды справедливы соотноше-

Таблица 1. Функции радиального распределения воды при 298 К, полученные методами дифракционного эксперимента

$r_{\text{OO}}^{\text{1m}}$	$g_{\text{OO}}^{\text{1m}}$	$r_{\text{OH}}^{\text{1m}}$	$g_{\text{OH}}^{\text{1m}}$	$r_{\text{HH}}^{\text{1m}}$	$g_{\text{HH}}^{\text{1m}}$	$r_{\text{OO}}^{\text{2m}}$	$g_{\text{OO}}^{\text{2m}}$	$r_{\text{OH}}^{\text{2m}}$	$g_{\text{OH}}^{\text{2m}}$	$r_{\text{HH}}^{\text{2m}}$	$g_{\text{HH}}^{\text{2m}}$	Лите- ратура
1 максимум						2 максимум						
2.875	3.092	1.850	1.385	2.450	1.256	4.50	1.140	3.350	1.596	3.850	1.168	[16]
2.830	2.330					4.655	1.120					[19]
2.850	1.960	1.970	1.190	2.400	1.420	4.400	1.240	3.000	1.780	3.500	1.500	[15]
2.900	2.350					4.600	1.130					[20]
2.850	2.500	1.860	1.200	2.290	2.500	4.500	1.100	3.200	1.300	2.900	1.200	[21]
		1.950	1.180	2.450	1.410			2.950	1.780	3.450	1.500	[22]
				2.300	1.350					3.900	1.200	[23]
2.350		1.850	0.800	2.400	1.040			3.300	1.670	4.000	1.080	[24]
	2.3–2.5											[17, 18]
2.85	2.118	1.47	1.15									[25]

Таблица 2. Параметры жестких эмпирических моделей воды

№	Модель	r_{OH}	$\angle \text{HOH}$	q_{H}	σ	ϵ	№	Модель	r_{OH}	$\angle \text{HOH}$	q_{H}	σ	ϵ
1	SPCb	1.0000	104.52	0.4100	3.1660	0.6502	8	TIPSt	0.9572	104.52	0.4000	3.1506	0.6364
2	SPCc	0.9572	104.52	0.4100	3.1660	0.6502	9	TIPStg	0.9772	106.52	0.4000	3.3210	0.4979
3	SPCf	0.9772	106.52	0.4100	3.1660	0.6502	10	TIPSh	0.9572	104.52	0.4100	3.1000	0.4979
4	TIPSa	0.9572	104.52	0.4100	3.2150	0.4979	11	SPC2a	1.0000	109.47	0.4170	3.1660	0.4979
5	TIPStb	0.9572	104.52	0.4170	3.1506	0.4979	12	SPC2b	1.0000	109.47	0.4238	3.1660	0.4979
6	TIPStc	0.9572	104.52	0.4170	3.2150	0.6364	13	SPC2c	1.0000	102.12	0.4238	3.1660	0.6502
7	TIPStd	0.9572	104.52	0.4100	3.1506	0.4979	14	SPC2d	1.0000	102.12	0.4238	3.1660	0.4979

Обозначения: r_{OH} – длина связи, Å; $\angle \text{HOH}$ – валентный угол, град; q_{H} – эффективный заряд на атоме Н в долях заряда электрона; σ (Å) и ϵ (кДж/моль) – параметры потенциала ЛД.

ния: $g_{\text{OO}}^{\text{1m}} \leq 2.5$, $P_1 \equiv g_{\text{OH}}^{\text{1m}}/g_{\text{OH}}^{\text{2m}} < 1$, $P_2 \equiv g_{\text{HH}}^{\text{1m}}/g_{\text{HH}}^{\text{2m}} > 1$. Возникает естественный вопрос, как эта информация может быть использована при параметризации функций $U(r)$ и что из нее следует для уже существующих моделей.

Для ответа на этот вопрос мы рассмотрели 40 потенциалов. В их число входят эмпирические потенциалы с одним, двумя и тремя центрами некулоновского взаимодействия и потенциалы ab initio. Нами были сконструированы 14 эмпирических функций $U(r)$ с потенциалом Леннарда-Джонса (ЛД) взаимодействия $\text{O} \dots \text{O}$ при использовании метода расчета условных коэффициентов чувствительности, описанного ранее [5]. Их параметры приведены в табл. 2. Функции радиального распределения и величины $U_{\text{вн}}$ для них были рассчитаны методом молекулярной динамики [5]. Кроме того, мы пересчитали литературные данные для моделей TIP3P [12] (модель 15), SPC2 [2] (модель 16) и SRWK2 [27] (модель 17). Результа-

ты наших расчетов приведены в табл. 3. Данные по функциям $g_{ij}(r)$ и $U_{\text{вн}}$ остальных потенциалов были взяты из литературы: 18 – Watts [15], 19 – RWK1 [15], 20 – RWK2 [15], 21 – RWL [15], 22 – BNS [15], 23 – ST2 [15], 24 – HF [15], 25 – MCY [15], 26 – HF/D [15], 27 – МП [28], 28 – ДМ [29], 29 – TIPS [30–32], 30 – ST4 [13], 31 – Wallqvist [11], 32 – SPC [12], 33 – TIP4P [12], 34 – TIPS2 [12], 35 – BF [12], 36 – NEMO [9], 37 – Wallqvist-P [11], 38 – MCY-F [33], 39 – RWK2-F [34], 40 – WK [27, 35].

Анализ рассчитанных $g_{ij}(r)$ (табл. 3) показал, что для всех моделей $P_2 > 1$. Напротив, $P_1 < 1$ только для ~50% моделей, а для остальных – $P_1 > 1$. Корреляция между P_1 и P_2 полностью отсутствует. Это можно объяснить тем, что увеличение вероятности нахождения атомов кислорода в первой координационной сфере приводит к увеличению вероятности пребывания атомов водорода в этой координационной сфере. Отсюда возникает

Таблица 3. Функции радиального распределения воды при 298 К, рассчитанные методом МД

Модель	$r_{\text{OO}}^{1\text{m}}$	$g_{\text{OO}}^{1\text{m}}$	$r_{\text{OH}}^{1\text{m}}$	$g_{\text{OH}}^{1\text{m}}$	$r_{\text{HH}}^{1\text{m}}$	$g_{\text{HH}}^{1\text{m}}$	$r_{\text{OO}}^{2\text{m}}$	$g_{\text{OO}}^{2\text{m}}$	$r_{\text{OH}}^{2\text{m}}$	$g_{\text{OH}}^{2\text{m}}$	$r_{\text{HH}}^{2\text{m}}$	$g_{\text{HH}}^{2\text{m}}$
	1 максимум						2 максимум					
1	2.768	2.91	1.778	1.47	2.430	1.29	4.433	1.05	3.240	1.49	3.870	1.14
2	2.813	2.54	1.868	1.12	2.520	1.22	—	—	3.240	1.45	3.780	1.12
3	2.790	2.65	1.845	1.25	2.498	1.24	—	—	3.263	1.49	3.825	1.13
4	2.790	2.64	1.845	1.23	2.475	1.25	4.200	1.00	3.218	1.46	3.758	1.13
5	2.700	2.96	1.760	1.48	2.380	1.33	4.300	1.08	3.150	1.47	3.735	1.13
6	2.858	2.48	1.935	1.05	2.588	1.21	—	—	3.285	1.46	3.825	1.12
7	2.723	2.69	1.800	1.29	2.430	1.26	4.433	1.02	3.195	1.44	3.735	1.12
8	2.813	2.49	1.868	1.10	2.520	1.21	—	—	3.240	1.43	3.760	1.12
9	2.948	2.36	1.980	0.91	2.678	1.19	5.985	1.11	3.353	1.46	3.848	1.11
10	2.655	3.18	1.710	1.65	2.363	1.42	4.343	1.12	3.105	1.49	3.713	1.14
11	2.678	3.37	1.710	1.85	2.320	1.48	4.343	1.20	3.195	1.62	3.850	1.19
12	2.678	3.57	1.688	1.98	2.295	1.53	4.388	1.24	3.173	1.65	3.803	1.20
13	2.745	3.18	1.755	1.67	2.408	1.36	4.343	1.10	3.195	1.47	3.803	1.15
14	2.678	3.70	1.688	2.08	2.318	1.55	4.320	1.21	3.105	1.52	3.735	1.16
15	2.768	2.69	1.845	1.26	2.475	1.25	—	—	3.128	1.46	3.758	1.13
16	2.745	3.07	1.778	1.60	2.363	1.36	4.433	1.11	3.240	1.59	3.870	1.17
17	2.767	3.03	1.814	1.52	2.232	1.18	4.464	1.11	3.185	1.51	3.697	1.18

корреляция $g_{\text{OO}}^{1\text{m}} - P_1$, показанная на рис. 1. Из табл. 1 видно, что значение P_1 изменяется в пределах от 0.67 до 0.87 (работа [21] явно содержит очень большую ошибку в $g_{\text{OH}}^{1\text{m}}$ и во внимание не принята). На рис. 1 этому интервалу для P_1 отвечает интервал $g_{\text{OO}}^{1\text{m}} = 2.3-2.7$. Значит, выбирая подходящую функцию $U(r)$, мы можем без труда согласовать результаты молекулярно-динамического эксперимента по $g_{\text{OO}}^{1\text{m}}$ и P_1 с известными из опыта.

Однако существует еще одна величина, с которой результат расчета по методу молекулярной динамики должен быть согласован, — это внутренняя энергия, давно и достаточно точно известная и равная -9.97 ккал/моль [1]. В силу стандартного уравнения статистической механики,

$$U_{\text{вн}} = (N/2V) \int_0^{\infty} U(r) g(r) r^2 dr,$$

(N — число частиц, V — объем системы) должна существовать определенная связь между $U_{\text{вн}}$ и $g_{\text{OO}}^{1\text{m}}$. Она оказалась достаточно выразительной (рис. 2). Так как второй максимум $g_{\text{OO}}(r)$ тоже должен да-

вать ощутимый вклад в $U_{\text{вн}}$, мы рассмотрели еще зависимость между $U_{\text{вн}}$ и $S = g_{\text{OO}}^{1\text{m}} + g_{\text{OO}}^{2\text{m}}$ (рис. 3). Наконец, для большей наглядности мы использовали еще и зависимость $P_1 - U_{\text{вн}}$ (рис. 4). Теперь, чтобы не иметь дела с интервалами допустимых экспериментальных значений $g_{\text{OO}}^{1\text{m}}$, P_1 и S , мы рассчитали их средние значения по данным табл. 1:

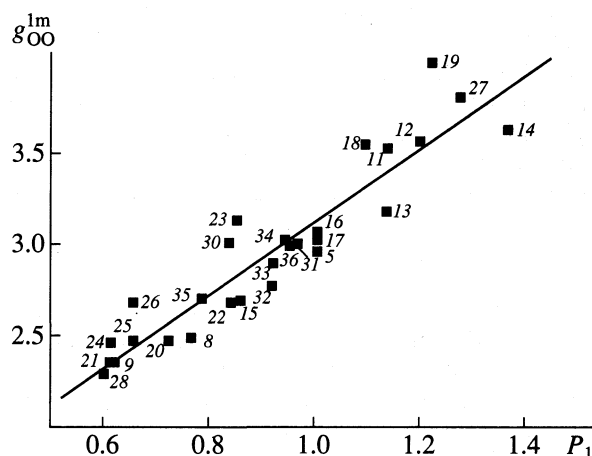


Рис. 1. Взаимосвязь $g_{\text{OO}}^{1\text{m}}$ с P_1 ; коэффициент корреляции 0.93, цифры — номера моделей.

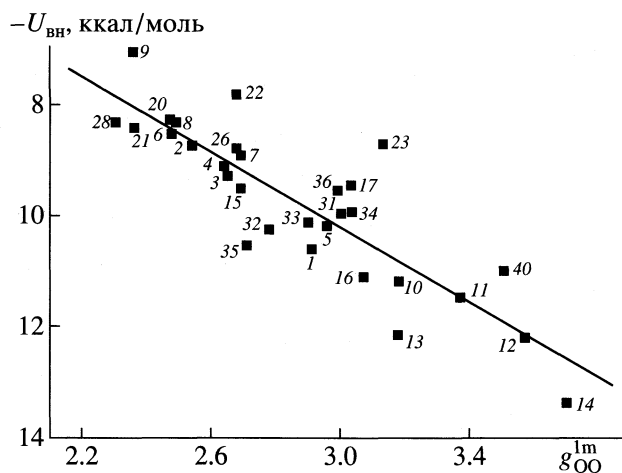


Рис. 2. Связь g_{OO}^{1m} с $U_{вн}$; коэффициент корреляции 0.57. Без учета сильно отклоняющихся моделей 18, 19, 24, 27 коэффициент корреляции 0.87.

$(g_{OO}^{1m})_{cp} = 2.41$ и $(P_1)_{cp} = 0.67$, которые хорошо соответствуют оценкам, сделанным выше. Значение $(g_{OO}^{2m})_{cp} = 1.16$, откуда $S_{cp} = 3.57$.

Из рис. 2–4 следует, что экспериментальное значение $U_{вн}$ может быть достигнуто только при условии выбора достаточно высоких значений g_{OO}^{1m} , S или P_1 . Но в силу корреляции $g_{OO}^{1m} - P_1$ (рис. 1) выбор одной из этих величин автоматически определяет значение и другой. Таким образом, мы приходим к чрезвычайно важному выводу о том, что потенциальные функции $U(r)$ не могут быть параметризованы непротиворечивым образом, т.е. с экспериментом будут находиться в противоречии либо функции $g_{ij}(r)$, либо $U_{вн}$. Это обстоятельство никем не было замечено раньше, по-видимому, потому, что каждый исследователь старался улучшать параметры своей функции $U(r)$, не уделяя внимания общей ситуации. В настоящее время мы можем предполагать одну из двух причин этого противоречия или обе: 1) экспериментальные значения функций $g_{ij}(r)$ воды настолько не точны, что требуют нового измерения; 2) аналитическая форма функций $U(r)$ должна быть изменена.

Вероятно, полученные нами результаты привлекут внимание как экспериментаторов, так и теоретиков. В настоящее время мы пытаемся выяснить, насколько существенна вторая причина, имея в виду, что глубина потенциальной ямы U_m функции $U(r)$ не играет определяющей роли. Как видно из рис. 5, значение $U_{вн} = -10$ ккал/моль может быть получено в самом широком диапазоне значений U_m (от -3.5 до -7.5 ккал/моль). В то же

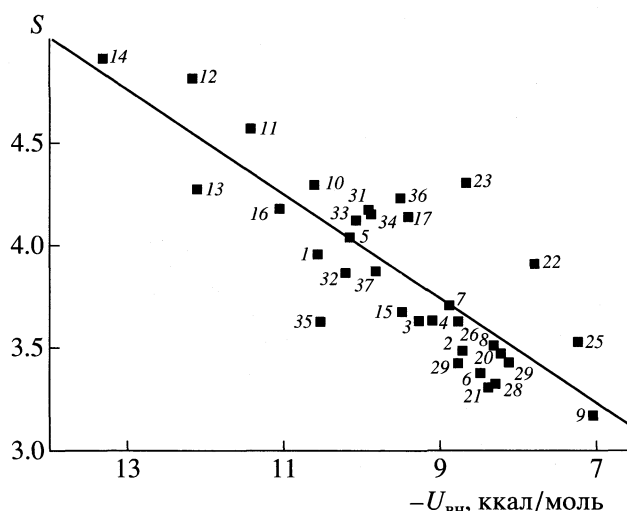


Рис. 3. Связь $U_{вн}$ с S ; коэффициент корреляции 0.61. Без учета сильно отклоняющихся моделей 8, 19, 24, 27 коэффициент корреляции 0.84.

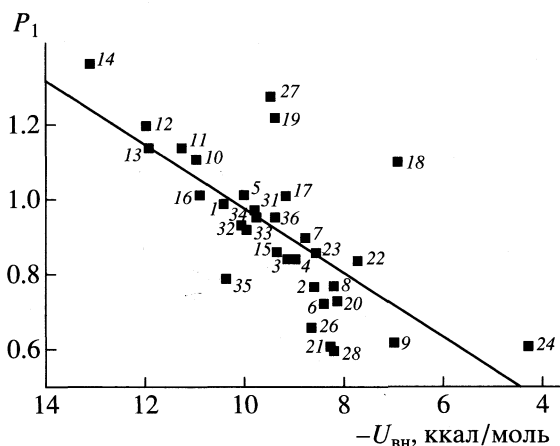


Рис. 4. Связь $U_{вн}$ с P_1 ; коэффициент корреляции 0.72. Без учета сильно отклоняющихся моделей 18, 19, 24, 27 коэффициент корреляции 0.90.

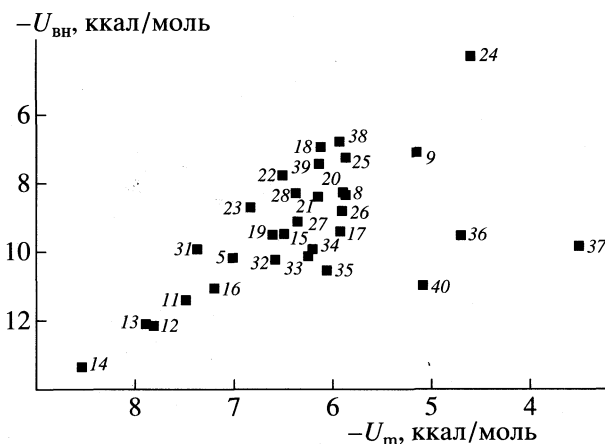


Рис. 5. Связь глубины минимума U_m функции $U(r)$ со значениями $U_{вн}$, рассчитанными с этими функциями.

время мы умеем получать заданное значение U_m при очень различных аналитических формах функции $U(r)$. Работая в этом направлении, мы имеем некоторую надежду на успех.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32064).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
2. Zhu S.-B., Singh S., Robinson G.W. // Adv. Chem. Phys. 1993. V. 85. P. 627.
3. Kessler Y.M., Puhovski Y.P., Kiselev M.G., Vaisman I.I. Computer simulations of liquid systems: Possibilities and principal results, in Chemistry of Nonaqueous Solutions. Current Progress / Ed. by G. Mamontov, A. I. Popov. N.Y.: VCH Publisher, 1994. Ch. 6. P. 307–373.
4. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Дубова М.Л. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 439.
5. Петренко В.Е., Кесслер Ю.М., Дубова М.Л., Пуховский Ю.П. // Там же. 1999. Т. 73. № 12. С. 2191.
6. Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М., Перова М.Ю. // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 662.
7. Matsuoka O., Clementi E., Yoshimine M. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 4. P. 1351.
8. Lie G.C., Clementi E., Yoshimine M. // Ibid. 1976. V. 64. № 6. P. 2314.
9. Astrand P.O., Wallqvist A., Karlstrom G. // Ibid. 1994. V. 100. № 2. P. 1262.
10. Millot C., Stone A.J. // Mol. Phys. 1992. V. 77. № 3. P. 439.
11. Wallqvist A., Berne P.J. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 51. P. 13841.
12. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
13. Head-Gordon T., Stillinger F.H. // Ibid. 1993. V. 98. № 4. P. 3313.
14. Soper A.K. // Chem. Phys. 1996. V. 202. № 2/3. P. 395.
15. Reimers J.R., Watts R.O., Klein M.L. // Ibid. 1982. V. 64. № 1. P. 95.
16. Soper A.K., Phillips M.G. // Ibid. 1986. V. 107. № 1. P. 47.
17. Soper A.K., Bruni F., Ricci M.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 1. P. 247.
18. Soper A.K. // Ibid. 1994. V. 101. № 8. P. 6888.
19. Narten A.H., Levy H.A. // Ibid. 1971. V. 55. № 5. P. 2263.
20. Klose M., Naberuchin J.I. Wasser. Struktur und Dynamik. B.: Akademieverlag, 1986. 176 S.
21. Narten A.H., Thiessen W.E., Blum L. // Sci. 1982. V. 217. P. 1033.
22. Palinkas G., Kalman E., Kovacz P. // Mol. Phys. 1977. V. 34. № 2. P. 525.
23. Soper A.K., Silver R.N. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 2. P. 471.
24. Narten A.H., Levy H.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 10. P. 5681.
25. Okhulkov A.V., Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.M. // Ibid. 1994. V. 100. № 2. P. 1578.
26. Gorongiu G., Clementi E. // Ibid. 1992. V. 97. № 3. P. 2030.
27. Sprik M. // Ibid. 1991. V. 95. № 9. P. 6762.
28. Poltev V.I., Grokhilina T.I., Malenkov G.G. // J. Biomol. Struc. and Dynam. 1984. V. 2. № 2. P. 413.
29. Дьконова Л.П., Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 5. С. 854.
30. Jorgensen W.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 2. P. 335.
31. Provost M., D. Van Belle, Lippens G., Wodak S. // Mol. Phys. 1990. V. 71. № 3. P. 587.
32. Pettit B.M., Rossky P.J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
33. Lie G., Clementi E. // Phys. Rev. 1986. V. A33. № 4. P. 26789.
34. Reimers J.R., Watts R.O. // Chem. Phys. 1984. V. 91. № 2. P. 201.
35. Watanabe K., Klein M.L. // Ibid. 1989. V. 131. № 2/3. P. 157.

МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 537.226:547.42

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЛАБОАССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: АЦЕТОНИТРИЛ

© 2000 г. Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, А. А. Новожилов, В. К. Матвеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Данные о дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ ацетонитрила в широком диапазоне частот (1 МГц–75 ГГц) в интервале существования жидкой фазы (233–343 К) проанализированы в рамках кластерной модели Диссато–Хилла. Определены температурные зависимости параметров n и m , характеризующих внутри- и межкластерную корреляцию. В области температур 233–273 К по модели Диссато–Хилла рассчитаны средние дипольные моменты кластеров μ_c (7.76–5.89D), средние числа молекул в кластерах (5.5–2.9). Показано, что выше 273 К вследствие высокого содержания мономеров (более 50%) эта модель не может быть использована без выделения области дисперсии, обусловленной переориентацией мономеров.

Дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ жидкостей, в том числе и таких слабоассоциированных, как ацетонитрил (АН) [1, 2], описывается разными формами эмпирического уравнения Гаврильяка–Негами [2]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta, \quad (1)$$

где параметры α и β характеризуют функцию распределения времен релаксации τ , ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ – высокочастотный предел области дисперсии. При $\alpha = 0$, $\beta = 1$ уравнение (1) переходит в уравнение Дебая (D) [2], при $\beta = 1$, $0 \leq \alpha < 1$ – в уравнение Коула–Коула (CC) [2], при $\alpha = 0$ и $0 < \beta \leq 1$ – в уравнение Дэвидсона–Коула (DC) [2].

Основная задача этих исследований – установление связи релаксационных параметров α , β и τ эмпирического уравнения (1) с параметрами кластерной модели структуры жидкости, разработанной Диссато и Хиллом [3–7]. Согласно теории Диссато–Хилла [3–7], в чистых жидкостях образуются области с локально упорядоченной структурой – кластеры. Кластеры могут различаться как ориентацией дипольных моментов, так и общим числом молекул в кластере. Но можно определить основные, типичные кластеры, наиболее часто встречающиеся в данной жидкости и поэтому характеризующие ее строение в первом приближении.

Для кластерной модели Диссато–Хилла дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ АН описывается уравнением [7]:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty DH}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty DH}} = \left(\frac{1 + i\omega}{\omega_p} \right)^{n-1} \times \\ \times {}_2F_1 \left[1 - n, 1 - m; 2 - n; \left(\frac{1 + i\omega}{\omega_p} \right)^{-1} \right] / [{}_2F_1(1 - n, \\ 1 - m; 2 - m; 1)],$$

где $\epsilon_{\infty DH}$ – высокочастотный предел области дисперсии, ${}_2F_1[\dots]$ – гауссовские гипергеометрические функции [8]. Параметр корреляции $0 \leq n \leq 1$ характеризует кооперативность процессов внутрикластерных перестроек, параметр корреляции $0 \leq m \leq 1$ – кооперативность процессов синхронного обмена молекулами между соседними кластерами [3–7]. Благодаря таким процессам может происходить изменение размеров и формы кластеров [9]. Параметр ω_p совпадает с частотой максимума диэлектрических потерь $2\pi f_{\max}$ только при $n = m$ [9].

Уравнение (2) соответствует уравнению Дебая при $n = 0$, $m = 1$, $\omega_p = \tau_D^{-1}$; уравнению Коула–Коула при $m = 1 - \alpha_{CC}$, $n = \alpha_{CC}$, $\omega_p = \tau_{CC}^{-1}$; уравнению Дэвидсона–Коула при $m = 1$, $1 - n = \beta_{DC}$, $\omega_p = \tau_{DC}^{-1}$; уравнению Гаврильяка–Негами при $m = 1 - \alpha_{HN}$, $1 - n = \beta_{HN}(1 - \alpha_{HN})$, $\omega_p = \tau_{HN}^{-1}$ [9].

Средний квадрат дипольного момента кластера μ_c^2 может быть рассчитан по уравнению [4]

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}} = \left(\frac{\omega_p}{\zeta}\right)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \frac{N_A}{V_M} \mu_c^2 \frac{(1 - M_e^2)}{kT} \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_e^2) \right\}^{-1} \frac{\Gamma(1-n)}{m}, \quad (3)$$

где $\Gamma(1-n)$ – гауссовская функция, T_c – характеристическая температура. Продольная компонента M_e единичного вектора среднего дипольного момента кластера μ_c рассчитывается по уравнению [3–5]

$$M_e = \text{th}\left(\frac{B + kT_c M_e}{kT}\right). \quad (4)$$

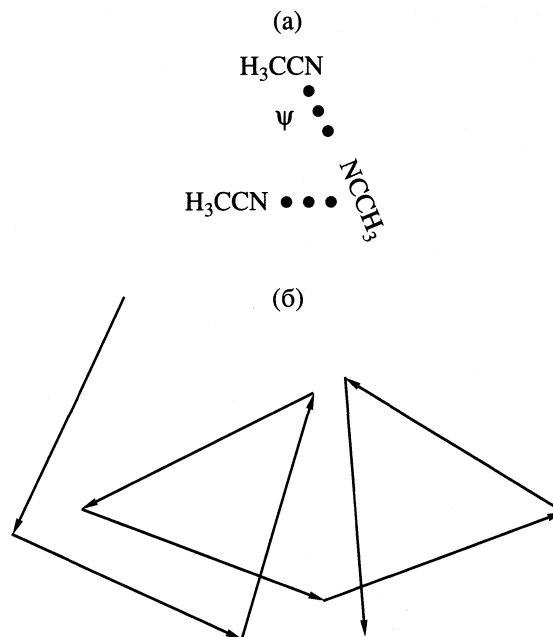
Значение $(B + kT_c M_e)$ определяет высоту барьера, который преодолевается при либрации осей молекул внутри кластера. Средняя частота либраций ζ равна [6]

$$\zeta = (kT/I_r)^{1/2}, \quad (5)$$

где I_r – средний момент инерции молекулы.

К сожалению, в теории Диссадо–Хилла [3–6] средний квадрат дипольного момента кластера μ_c^2 не связан явно с конкретной молекулярной моделью структуры кластеров, но зависит от параметра n , характеризующего долю молекул, переориентация дипольных моментов которых внутри кластера скоррелирована. Ранее на примере цепочечной ассоциации алканолов [10, 11] было показано, что существует корреляция между параметром n и средним числом молекул $\bar{p}$ в ассоциате (кластере), найденным при анализе равновесных диэлектрических свойств. На основании этого можно предположить, что должны совпадать средние дипольные моменты кластеров μ_c и ассоциатов μ_p . Для проверки справедливости такого предположения был выбран ацетонитрил (АН), модель цепочечной ассоциации которого [12] проще, чем в случае алканолов. Образование связей C...C между молекулами АН (рисунок) подтверждается такими методами как криоскопия [13], ИК- [14] и рамановская спектроскопия [15].

Молекула АН является симметричным волчком. При структурных параметрах молекулы [16] $R(\text{C-H}) = 1.112 \text{ \AA}$, $R(\text{C-C}) = 1.4583 \text{ \AA}$, $R(\text{C-N}) = 1.1572 \text{ \AA}$, $\angle\text{HCC} = 109^\circ 40'$, $\angle\text{CCN} = 180^\circ$ координаты центра масс молекулы АН практически являются координатами атома углерода (0.17, 0, 0) группы CN. Дипольный момент молекулы АН μ_v направлен по ее оси симметрии и совпадает с дипольным моментом каждого i -того звена цепочки μ_{vi} (рисунок, б).



Модель структуры ацетонитрила: а – модель тримера ацетонитрила, $\psi > \pi/2$ – угол между направлениями дипольных моментов молекул μ_v (или звеньев цепочки μ_{vi}) АН; б – схема средней статистической конфигурации цепочки ацетонитрила в пространстве.

Дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ ацетонитрила (АН) изучена в широком интервале частот от 1 МГц до 89 ГГц, включая дальнюю ИК-область до 250 см^{-1} [1, 2, 12, 17–21]. Она описывается разными формами эмпирического уравнения (1) Гаврильяка–Негами [2].

Нами были проанализированы данные о дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ АН, изученные в диапазоне частот от 1 МГц до 75 ГГц в интервале температур от 233 ($T_{\text{пл}} = 228.2 \text{ К}$) до 343 К ($T_{\text{кип}} = 354.7 \text{ К}$) и описанные с помощью эмпирического уравнения Дэвидсона–Коула [12].

При анализе данных [12] релаксационные параметры n , m , $\omega_{p\text{DH}}$, $\epsilon_{\infty\text{DH}}$ уравнения (2) подбирались для каждой температуры. Для определения этих параметров был выбран метод наименьших квадратов, использующий алгоритм минимизации Брента [22]. При выборе начального приближения $\epsilon_{\infty\text{DH}} = \epsilon_{\infty\text{деф}} + \Delta\epsilon$ по модели Диссадо–Хилла учитывалось, что в далекой ИК-области от 0.1 до 250 см^{-1} в жидком АН при 298 К наблюдалась полоса поглощения с максимумом при 93 см^{-1} [20, 21], обусловленная вращательными качаниями молекул АН [23, 24]. Вклад данного процесса ($\Delta\epsilon$) в дисперсию $\epsilon^*(\omega)$ АН можно оценить по формуле [23, 24]

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\infty\text{DH}} - \epsilon_{\infty\text{деф}} = 8\pi\mu_v^2 N_A \rho / 3\omega_0^2 I_r M, \quad (6)$$

Таблица 1. Параметры уравнений Дебая ($\epsilon_{\infty D}$, τ_D), Дэвидсона–Коула ($\epsilon_{\infty DC}$, τ_{DC} , β_{DC}) и Диссадо–Хилла ($\epsilon_{\infty DH}$, $\tau_{DH} = \omega_p^{-1}$, n , m)

T, K	ϵ_s	$\epsilon_{\infty \text{деф}}$	ϵ_D	$\tau_D, \text{пс}$	ϵ_{DC}	$\tau_{DC}, \text{пс}$	β_{DC}	ϵ_{DH}	$\tau_{DH}, \text{пс}$	n	m
233	47.1	1.91	4.34	7.76	2.81	8.7	0.89	2.63	8.51	0.113	0.983
243	45.1	1.90	3.81	6.60	2.55	7.32	0.906	2.58	7.12	0.074	0.985
253	43.3	1.88	3.44	5.80	2.48	6.24	0.92	2.56	6.06	0.064	0.988
263	41.6	1.87	3.12	4.99	2.42	5.32	0.934	2.54	5.25	0.061	0.991
273	40.0	1.85	2.76	4.36	2.40	4.71	0.93	2.40	4.58	0.050	0.992
283	38.8	1.84	2.48	3.91	2.35	4.12	0.956	2.30	4.04	0.043	0.993
293	36.8	1.82	2.18	3.46	2.30	3.59	0.965	2.20	3.60	0.040	0.997
303	35.8	1.81	2.04	3.09	2.26	3.22	0.972	2.13	3.24	0.033	0.998
313	33.8	1.80	1.95	2.83	2.17	2.92	0.979	2.10	2.93	0.021	0.999
323	32.4	1.78	1.89	2.59	2.008	2.66	0.982	2.08	2.67	0.018	1.0
333	31.0	1.77	1.88	2.34	1.94	2.46	0.987	1.94	2.44	0.013	1.0
343	29.8	1.75	1.87	2.19	1.90	2.26	0.992	1.90	2.25	0.008	1.0

где $\epsilon_{\infty DH}$ – высокочастотный предел области дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ АН, описываемой уравнением (2), $\epsilon_{\infty \text{деф}}$ – диэлектрическая проницаемость, обусловленная деформационной поляризацией, $\mu_v = 3.91D$ – дипольный момент молекулы АН [25], M – молекулярная масса, ρ – плотность АН [12], N_A – число Авогадро, I_r – средний момент инерции молекулы АН, ω_0 – средняя частота вращательных качаний молекулы АН.

Согласно [26], величину I_r молекулы следует определять по формуле

$$I_r^{-1} = (u_b^2 + u_c^2)I_a^{-1} + (u_c^2 + u_a^2)I_b^{-1} + (u_a^2 + u_b^2)I_c^{-1}, \quad (7)$$

где u_a , u_b , u_c – проекции единичного вектора дипольного момента молекулы на главные оси инерции молекулы, I_a , I_b , I_c – главные центральные моменты инерции молекулы. Для приведенных выше структурных параметров молекулы АН рассчитанные нами главные моменты инерции $I_a = 5.50 \times 10^{-40}$ и $I_b = I_c = 9.123 \times 10^{-39}$ г см² получились такими же, как и в [16, 27]. В соответствии с уравнением (7), приведенный момент инерции АН равен $I_r = I_b/2 = 4.56 \times 10^{-39}$ г см².

Зависимость величины $\epsilon_{\infty \text{деф}}$ от температуры рассчитывалась по уравнению Клаузиуса–Моссотти [28] в изученном интервале температур

$$\epsilon_{\infty \text{деф}} = (V_m + 2P_{\infty})/(V_m - P_{\infty}), \quad (8)$$

где V_m – молярный объем АН. Деформационная поляризация P_{∞} АН определялась по формуле [28]

$$\begin{aligned} P_{\infty} &= 3P_{\infty}(\text{C-H}) + P_{\infty}(\text{C-C}) + P_{\infty}(\text{C}\equiv\text{N}) = \\ &= 12.02 \text{ см}^3/\text{моль}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $P_{\infty}(\text{C-H}) = 1.70 \text{ см}^3/\text{моль}$, $P_{\infty}(\text{C-C}) = 1.22 \text{ см}^3/\text{моль}$, $P_{\infty}(\text{C}\equiv\text{N}) = 5.7 \text{ см}^3/\text{моль}$ [28]. Значения $\epsilon_{\infty \text{деф}}$ приведены в табл. 1. Без учета температурной зависимости частоты ω_0 рассчитанная по формуле (6) величина $\Delta\epsilon$ изменялась от 1.25 при 233 К до 1.07 при 343 К. После выбора начального приближения проводилось от 10 до 30 циклов минимизации искомых параметров. Оптимальные значения параметров получали в результате минимизации функционала

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\epsilon'_{ie} - \epsilon'_{it}}{\epsilon'_{ie}} \right)^2 + \left(\frac{\epsilon''_{ie} - \epsilon''_{it}}{\epsilon''_{ie}} \right)^2 \right\}. \quad (10)$$

Чтобы показать преимущество описания дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ АН уравнением Диссадо–Хилла, в табл. 1 приведены параметры эмпирических уравнений Дебая и Дэвидсона–Коула.

Хотя дисперсия $\epsilon^*(\omega)$ АН описывается достаточно точно уравнением Дебая, но при температурах ниже 253 К значения $\epsilon_{\infty D}$ получаются завышенными (табл. 1). Поэтому вклад высокочастотного процесса ($\epsilon_{\infty D} - \epsilon_{\infty \text{деф}}$), обусловленного вращательными качаниями, в 1.5–2 раза превышает возможную величину $\Delta\epsilon$, рассчитанную по формуле (6). В связи с этим дисперсию $\epsilon^*(\omega)$ следует описывать уравнениями или Дэвидсона–Коула, или Диссадо–Хилла. Сравним эти два способа описания. При температурах выше 323 К параметр $m = 1$, поэтому, как отмечалось выше, оба способа описания адекватны. Уменьшение параметра m с понижением температуры приводит к увеличению различий между их релаксационными параметрами (табл. 1).

Найденные нами при 298 К значения $\tau_{DH} = \omega_p^{-1} = 3.42 \text{ пс}$ и $n = 0.036$ близки к величинам

Таблица 2. Дипольные моменты кластера μ_c при $T_c = 228$ К, $B/kT_c = 0.07$ и ассоциата μ_p при $\psi = 113^\circ$, средние степени ассоциации кластеров $\bar{p}_c$ и $\bar{p}$, относительные концентрации моно- (c_1), ди- (c_2), три- (c_3), тетра- (c_4) и пентамеров (c_5) и фактор корреляции g_s ацетонитрила

$T, \text{ К}$	$\mu_c, \text{ Д (8)}$	$\bar{p}_c \text{ (11)}$	$\mu_p, \text{ Д (11)}$	$\bar{p} \text{ (12)}$	$c_1, \% \text{ (12)}$	$c_2, \% \text{ (12)}$	$c_3, \% \text{ (12)}$	$c_4, \% \text{ (12)}$	$c_5, \% \text{ (12)}$	$g_s \text{ (13)}$
233	7.76	5.48	7.11	4.51	22.2	17.3	13.4	10.4	8.1	0.73
243	6.72	3.95	6.68	3.90	25.6	19.1	14.2	10.5	7.8	0.744
253	6.23	3.30	6.30	3.40	29.4	20.8	14.7	10.3	7.3	0.758
263	6.00	3.02	6.00	3.01	33.2	22.2	14.8	9.9	6.6	0.773
273	5.89	2.88	5.73	2.70	37.0	23.3	14.7	9.3	5.8	0.787
283	5.89		5.57	2.52	39.8	24.0	14.4	8.7	5.2	0.797
293	6.01		5.41	2.34	42.8	24.5	14.0	8.0	4.6	0.808
303	6.12		5.30	2.22	45.1	24.8	13.6	7.5	4.1	0.817
313	6.22		5.17	2.09	48.0	25.0	13.0	6.8	3.5	0.827
323	6.37		5.08	1.99	50.2	25.0	12.5	6.2	3.08	0.836
333	6.51		5.02	1.93	51.9	25.0	12.0	5.8	2.8	0.841
343	6.66		4.92	1.83	54.5	24.8	11.3	5.1	2.3	0.851

$\tau_{cc} = 3.21$ пс и $\alpha_{cc} = 0.028$ [2], а также к временам релаксации $\tau = 3.3$ пс [15], полученным при анализе рамановских спектров. Причиной завышенных значений $\tau_{cc} = 3.8\text{--}3.1$ пс и $\alpha_{cc} = 0.14\text{--}0.08$ в интервале температур от 303 до 323 К [1] является ограниченный диапазон частот (10–32 МГц).

В соответствии с изложенным ранее, отличие параметров n от 0 и m от 1 (табл. 1) свидетельствует о возможности образования кластеров в ацетонитриле. Средний квадрат дипольного момента кластера μ_c^2 рассчитывался по уравнению (3). Характеристическая температура T_c выбиралась равной температуре перехода из твердого состояния в жидкое, т.е. $T_{пл} = 228$ К [4]. Выбор отношения B/kT_c , от которого зависит продольная компонента M_e , обсуждается ниже.

При 243 К сравнение параметров АН ($n = 0.074$ и $m = 0.985$) с параметрами глицерина ($n = 0.4$ и $m = 0.97$ [29]), основу структуры которого составляют сетчатые кластеры [30], свидетельствует о том, что структура кластеров АН менее упорядочена вследствие более слабых межмолекулярных связей C–N...C (рисунок).

Малые значения n (табл. 1) дают основания предположить возможность свободного вращения молекул АН вокруг связи CN...C. В этом случае, согласно теории Эйринга [31], квадрат дипольного момента ассоциата μ_p^2 , образованного p молекулами АН, угол ψ между направлениями μ_{vi} которых больше $\pi/2$, равен

$$\mu_p^2 = p\mu_{vi}^2 \left[1 - \frac{2\gamma}{1-\gamma} \left(1 + \frac{1(\gamma p - 1)}{p(1-\gamma)} \right) \right], \quad (11)$$

где $\gamma = \cos^2\psi$. Среднестатистический фактор корреляции g_T для данной модели ассоциатов АН оп-

ределяется уравнением [28]

$$g_T = \frac{\sum_{p=1}^{\infty} c_p \mu_p^2}{c_0 \mu_v^2} = \frac{1-3\gamma}{1-\gamma} - \frac{2\gamma^2 \alpha}{(1-\gamma)^2 [1-\gamma(1-\alpha^{1/2})]} + \frac{2\gamma \alpha^{1/2}}{(1-\gamma)^2}, \quad (12)$$

где $c_p = c_0 \alpha (1 - \alpha^{1/2})^{p-1}$ – концентрация p -ассоциата, моль/л; c_0 – общее число молекул в единице объема; $\alpha = c_1/c_0$ – относительная концентрация мономеров.

На основании данных о статической диэлектрической проницаемости ϵ_s АН (табл. 1) можно рассчитать экспериментальное значение фактора корреляции g_s (табл. 2) по формуле Онсагера–Кирквуда–Фрелиха [23, 24]:

$$g_s = \frac{9V_m kT (\epsilon_s - \epsilon_{\infty \text{деф}}) (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty \text{деф}})}{4\pi N_A \mu_v^2 \epsilon_s (\epsilon_{\infty \text{деф}} + 2)^2}. \quad (13)$$

Подставив в уравнение (12) $g_T = g_s$, можно определить среднюю степень ассоциации АН по формуле (12): $\bar{p} = 1/\alpha^{1/2}$.

При расчете по уравнению (3) средний квадрат дипольного момента кластера μ_c^2 АН зависит от отношения B/kT_c . Его величина подбиралась таким образом, чтобы значения μ_c^2 были близки к величинам μ_p^2 , рассчитанным по уравнению (11) при заданном угле ψ . Как видно из табл. 2, если выбрать $B/kT_c = 0.07$ и $\psi = 113^\circ$, то значения μ_c и μ_p близки в интервале температур от 233 до 273 К, где средняя степень ассоциации АН $\bar{p}$ уменьшается от 4.5 до 2.7. Такое же поведение степени ассоциации АН в

интервале температур от 250 до 315 К наблюдалось при изучении ЯМР- [32] и ИК-спектров [14], но без количественной оценки. В то же время известно, что вблизи $T_{пл} = 228$ К в твердой β -фазе АН [33] координационное число равно 4. Это согласуется с величиной $\bar{p}$ (233 К), равной 4.5 в жидкой фазе.

Выше 273 К значения μ_p уменьшаются, а значения μ_c – растут. Такое различие в поведении μ_p и μ_c объясняется следующими причинами. С ростом температуры происходит разрушение p -ассоциатов, что приводит к увеличению концентрации мономеров c_1 и соответственно фактора корреляции g (табл. 2). Однако даже при 343 К величина g не равна 1, что соответствовало бы хаотическому распределению ориентаций молекул АН, так как концентрация мономеров c_1 не превышает 55%, а 45% составляют ассоциаты, содержащие две и более молекул.

Поэтому выше 273 К при описании дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ АН кроме низкочастотной области дисперсии, обусловленной процессами перестройки структуры кластеров и описываемой уравнением (2) Диссадо–Хилла, необходимо выделять вторую высокочастотную область, обусловленную вращением мономеров и описываемую уравнением Дебая. Поскольку указанное обстоятельство не учитывалось нами при обработке данных, то используемая при расчетах μ_c по уравнению (3) завышенная величина амплитуды области дисперсии приводила к завышенным значениям μ_c .

Этот вывод согласуется с интерпретацией данных, полученных другими спектроскопическими методами. Например, общая высокая концентрация мономеров и димеров АН при 298 К (70%) и низкие концентрации ассоциатов более высокого порядка (табл. 2) позволяли описывать ИК- [14], рамановские [15] и диэлектрические [19] спектры, ограничиваясь равновесием мономер–димер с антипараллельной ориентацией μ_{vi} . Для описания рассеяния нейтронов [34] предлагалось даже шесть конфигураций димеров с различной ориентацией μ_{vi} в димере, составляющих 72% от общего числа молекул.

Таким образом, кластеры в теории Диссадо–Хилла можно идентифицировать с ассоциатами АН в теории Эйринга только в интервале температур от 233 до 273 К. При более высоких температурах вследствие ослабления внутри- и межкластерной корреляции необходимо учитывать уменьшение вклада процессов перестройки структуры кластеров в дисперсию диэлектрической проницаемости ацетонитрила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
2. Bartel J., Bachhuber K., Buchner R. et al. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 167. № 1–2. P. 62.
3. Dissado L.A., Hill R.M. // Nature. 1979. V. 279. P. 685.
4. Dissado L.A., Hill R.M. // Philos. Mag. Part B. 1980. V. 41. P. 625.
5. Dissado L.A., Hill R.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1982. V. 78. P. 81.
6. Dissado L.A. // Chem. Phys. 1984. V. 91. № 2. P. 183.
7. Forsman H. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1989. V. 22. P. 1528.
8. Справочник по специальным функциям. / Под ред. М.А. Абрамовича, И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 370.
9. Tamarit J. Ll., Perez-Jubindo M.A., Fuente M.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 5469.
10. Усачева Т.М., Журавлев В.И., Лифанова Н.В. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 7. С. 116.
11. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 637.
12. Петросян В.Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1973.
13. Murray F.E., Schneider W.G. // Canad. J. Chem. 1955. V. 33. P. 797.
14. Freedman T., Nixon E. // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. P. 1375.
15. Whittenburg S.L., Wang C.H. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4255.
16. Englert G., Saupe A. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1969. V. 8. P. 233.
17. Eloranta J.K., Kadaba P.K. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 817.
18. Mansingh K. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 3. P. 827.
19. Dannhauser W., Fluekinger A.F. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 1814.
20. Bulkin B.J. // Helvetica Chim. Acta. 1969. V. 52. Fasc. 5. P. 1348.
21. Arnold K.E., Yarwood J. // Mol. Phys. 1983. V. 48. № 3. P. 451.
22. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. С. 197.
23. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
24. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
25. Steiner P.A., Gordy W. // J. Mol. Spectroscopy. 1966. V. 21. P. 291.
26. Reid C.J., Evans M.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1980. V. 76. № 1–3. P. 286.
27. Townes C.H., Schawlow A.L. Microwave Spectroscopy. N.Y.; Toronto; L.: McGraw-Hill, 1955. P. 56.
28. Левин В.В. // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.
29. Forsman H., Andersson P., Backstrom G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1986. V. 82. P. 857.
30. Дуров В.А., Рабичев Э.О., Шахпаронов М.И. // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1980. Т. 12. С. 180.
31. Eyring G. // Phys. Rev. 1932. V. 39. P. 746.
32. Tokuhiro T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1988. V. 84. P. 1793.
33. Yamawaki H., Aoki K., Kakudate Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 169. № 1–2. P. 77.
34. Fries P.H., Kunz W., Calmettes P. et al. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 1. P. 554.

МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 532.783:537.226.4

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ,
СОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1R,4R-*n*-МЕНТАН-3-ОНА
В КАЧЕСТВЕ ХИРАЛЬНЫХ ДОБАВОК

© 2000 г. Е. В. Попова, А. П. Федоряко, В. В. Ващенко, Л. А. Кутуля

Национальная академия наук Украины, Институт монокристаллов, Харьков

Исследованы жидкокристаллические системы с индуцированной смектической C^* -фазой, состоящие из ахиральной матрицы (двухкомпонентной эвтектической смеси сложных эфиров, производных фенолбензоата) и некоторых 2-арилиденпроизводных 1R,4R-*n*-ментан-3-она с варьируемой терминальной алкилоксигруппой (число атомов углерода в алкильной цепи $n = 1, 4-8$) в качестве хиральной добавки. Проанализировано влияние длины терминального алкильного заместителя на основные параметры индуцированной хиральной смектической C^* -фазы (спонтанную поляризацию, вращательную вязкость и угол наклона молекул в смектических слоях). Обнаружено, что вращательная вязкость достигает минимального, а угол θ – максимального значения для системы, включающей хиральную добавку с $n = 6$. Установлено, что экстремальные точки не соответствуют условиям соизмеримости длин молекул компонентов. Показано, что в исследуемых сегнетоэлектрических композициях объемный дипольный момент образуется по аддитивному механизму из эффективных дипольных моментов добавки.

Одним из путей создания новых сегнетоэлектрических жидких кристаллов (СЖК) с заданным комплексом свойств является получение смесей ахирального смектического С-мезогена и хиральной добавки (ХД). В этом случае температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы определяется главным образом свойствами ахирального смектического кристалла. Важнейшие параметры жидкокристаллического (ЖК) сегнетоэлектрика – спонтанная поляризация (P_s), вращательная вязкость (γ_ϕ) и угол наклона молекул в смектических слоях (θ) – зависят от свойств компонентов, его составляющих. Установлено, что на величину P_s влияет поперечный дипольный момент ХД, структурные свойства молекул смектика С и угол θ [1]. Экспериментально исследовано влияние структуры жесткого остова молекул ХД на величину P_s , γ_ϕ и θ [2–5]. Показано, что важнейшими факторами являются: расстояние между полярной группировкой и хиральным центром и подвижность хирального фрагмента.

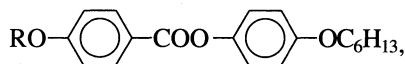
Согласно молекулярной модели, для индуцированной SmC^* -фазы [1, 6] можно выделить два типа молекул ХД. Их различие заключается во взаимном расположении хирального центра и поперечного диполя. В молекулах первого типа хиральный центр и поперечный диполь локализованы на гибкой цепочке и могут сравнительно свободно вращаться по отношению к жесткому остову. В молекулах второго типа они включены в жесткий остов. Величина P_s , индуцированная молекулами первого типа, определяется главным

образом взаимодействием между диполем и квадруполем ХД и усредненной поляризуемостью соседних молекул. Результирующая поляризация P_s не зависит практически от природы матрицы, так как усредненная поляризуемость не чувствительна к деталям молекулярной структуры. Спонтанная поляризация, индуцированная молекулами ХД второго типа, чувствительна к упорядочению жестких остовов и поэтому сильно зависит от взаимодействия между молекулами ахиральной ЖК-матрицы и ХД.

О влиянии структуры терминальной гибкой цепочки в молекулах ХД второго типа на параметры сегнетоэлектрической ЖК-фазы сведения в литературе отсутствуют. В данной работе представлены результаты исследования гомологического ряда ХД второго типа как компонентов СЖК. Исследования гомологического ряда ХД позволяют зафиксировать величину поперечной компоненты дипольного момента молекул, и все изменения P_s , γ_ϕ и θ будут определяться длиной терминального алкильного заместителя и его конформационной подвижностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ахиральной смектической матрицы использовали эвтектическую 50%-ную смесь производных фенолбензоата:



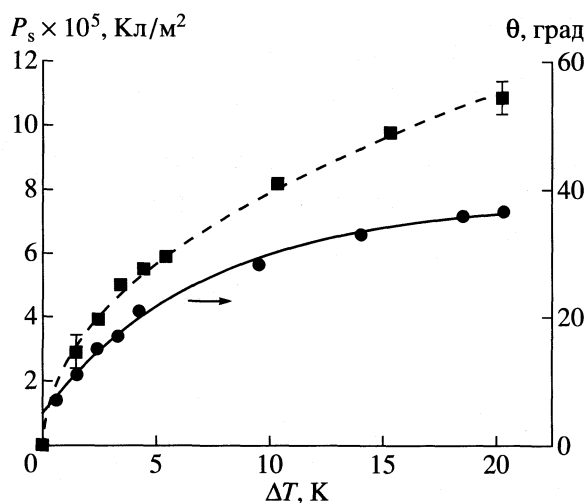
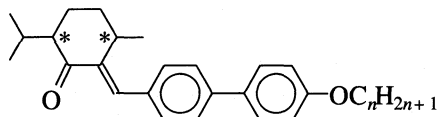


Рис. 1. Температурные зависимости P_s и θ для композиции с ХД Ig (10 мол. %).

где $R = C_8H_{17}$ и $C_{10}H_{21}$. Такая смесь имеет широкий температурный интервал существования смектической C -фазы и фазовый переход $SmA \rightarrow SmC$ второго рода. Последовательность и температуры фазовых переходов матрицы представлены в табл. 1.

В качестве ХД исследовали гомологический ряд 2-(4-алкилоксибензилден)- n -ментан-3-онов ($n = 1, 4-8$):



$n = 1$ (Ia), 4 (Iб), 5 (Iв), 6 (Iг), 7 (Iд), 8 (Iе)

Эти добавки могут быть отнесены к добавкам второго типа согласно классификации [1]. Исследуемые ЖК-композиции помещали в заклеенные стеклянные ячейки с прозрачными электродами из SnO_2 . Толщина ячеек составляет 7–10 мкм. В ячейке создавали планарные граничные условия. Для получения монокристаллического образца ячейку медленно охлаждали из смектической A - в смектическую C -фазу во внешнем электрическом поле. Угол θ измеряли электрооптическим

методом [7]. Для измерения P_s и γ применяли импульсный метод исследования переполаризации [8]. Значения P_s и γ_ϕ измеряли при температуре $\Delta T = 20$ К (где $\Delta T = T(SmA \rightarrow SmC^*) - T$, T – температура измерения), так как при этой температуре они входят в насыщение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование температурных зависимостей P_s и θ для СЖК-композиции с ХД Ig (рис. 1) показало, что изменение угла наклона молекул не испытывает скачка при переходе в SmC^* -фазу. Поскольку угол наклона молекул является параметром порядка, то можно заключить, что исследуемые ЖК-системы обладают фазовым переходом второго рода. Температурные зависимости P_s и θ аппроксимировали функциями, описывающими фазовый переход $SmA \rightarrow SmC$ [9]

$$\theta = a(\Delta T)^\alpha, \quad P_s = b(\Delta T)^\beta.$$

Полученные параметры α , β , равные 0.45 и 0.48 соответственно, согласуются с теорией среднего полевого приближения. Следовательно, дальнейшие результаты можно обсуждать в рамках этого приближения.

При изменении концентрации ХД, как показано на примере композиции с ХД Ig (табл. 1), существенно изменяется не только P_s , но и θ . Поскольку угол θ является параметром порядка, то на концентрационную зависимость P_s влияет как изменение концентрации хиральных молекул, имеющих диполи, так и величина угла θ .

В SmC^* -фазе вектор поляризации тесно связан с нормалью слоя z и директором n :

$$P_s = P_0(z \times n), \quad (1)$$

где P_0 – параметр, который в собственном СЖК зависит от молекулярных диполей и стерического эффекта. Поскольку угол наклона θ в SmC^* -фазе – это угол между нормалью слоя и директором, то абсолютное значение спонтанной поляризации можно представить в виде

$$P_s = P_0 \sin \theta. \quad (2)$$

Таблица 1. Температуры фазовых переходов ($^{\circ}C$), значения θ и P_s для СЖК-композиций с различной концентрацией ХД Ig

c , мол. %	$I \rightarrow N(N^*)$	$N \rightarrow SmA$, $^{\circ}C$	$SmA \rightarrow SmC(SmC^*)$	$\theta \pm 1$ град	$P_s \times 10^5$, Кл/м ²
0	89.5	76	70	–	
2.6	84.5	71.3	64.3	27	2.7 ± 0.5
5.3	86.3	71.2	66.3	35	5.2 ± 0.4
8.4	84.2	69	62.5	35	9.5 ± 0.3
10	84.6	68.4	60.7	36	10.9 ± 0.1

Таблица 2. Температуры фазовых переходов ($^{\circ}\text{C}$), значения θ , P_s , γ_ϕ для композиций с различными ХД

ХД	$I \rightarrow N^*$	$N \rightarrow SmA$	$SmA \rightarrow SmC^*$	θ , град	$P_s \times 10^5$, Кл/м ²	γ_ϕ , Н с/м ²
Ia	85.5	68	52	16 ± 2	9 ± 0.4	3 ± 0.2
Iб	87	69	61	18 ± 2	9.4 ± 0.5	2.5 ± 0.5
Iв	86.5	68	62	29 ± 2	10.5 ± 0.9	2.7 ± 0.8
Iг	85.5	75	64	35 ± 1	9.5 ± 0.4	1.5 ± 0.7
Ид	85	70	62	23 ± 2	9.0 ± 0.9	2 ± 0.5
Ie	88	74	66.5	—	7.9 ± 0.3	2.4 ± 0.3

В индуцированной SmC^* -фазе величины P_s и θ зависят от концентрации ХД (c) и выражение (2) принимает вид

$$P_s(c) = P_0(c) \sin \theta(c). \quad (3)$$

Здесь P_0 отражает свойства ХД и не зависит от угла наклона используемой ахиральной матрицы.

В рассматриваемом СЖК зависимость $P_0(c)$ линейна в хорошем приближении ($r = 0.994$), что указывает на аддитивный механизм образования объемного дипольного момента из эффективных дипольных моментов молекул добавки. Тангенс угла наклона $P_0(c)$ представляет собой поляризующую мощность ХД, которая введена в работе [9]. Для наиболее подробно изученной ХД Iг эта величина составляет 185×10^{-5} Кл/м² (экстраполяция до 100%).

Поскольку экспериментально показана справедливость среднеполевого приближения, то можно предположить следующую модель межмолекулярного взаимодействия в композиции. На каждую молекулу ХД действует среднее внутреннее поле, которое не зависит от каких-либо локальных вариаций или от ближнего порядка. Это локальное поле приводит к торможению вращательного движения молекул ХД вокруг длинной оси, что способствует образованию объемного дипольного момента:

$$P_s = \rho_0 c \langle \mu_{\perp} \rangle, \quad (4)$$

где ρ_0 — усредненная плотность молекул, c — мольная концентрация молекул ХД, $\mu_{\perp}$ — поперечный дипольный момент молекулы ХД. В пределах исследуемых концентраций увеличение числа молекул ХД не приводит к взаимодействию между их диполями.

Время переключения электрооптических устройств связано с параметрами СЖК материала следующим соотношением:

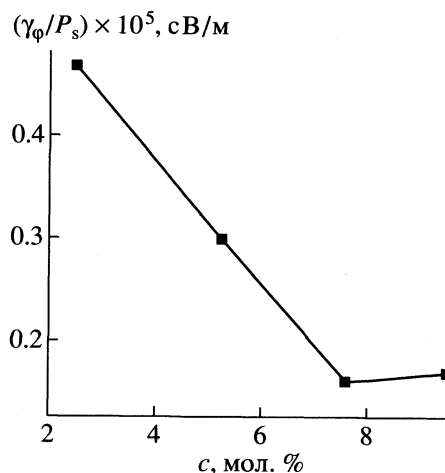
$$\Delta \tau = \gamma_\phi / P_s E, \quad (5)$$

где E — напряженность внешнего электрического поля. Отношение γ_ϕ / P_s , определяющее время оптического переключения СЖК, в исследуемой композиции с ХД Iг достигает минимального значения при концентрации добавки $c = 7.5$ мол. %

(рис. 2). Поэтому исследования для других ХД проводили при концентрации ≈ 8 мол. %.

Как видно из табл. 2, с ростом длины алкильного заместителя в молекуле ХД величина спонтанной поляризации сначала незначительно растет, достигая максимума в случае ХД Iв, а потом уменьшается. Следует отметить, что величина угла наклона молекул θ в SmC^* -слоях возрастает сильнее, особенно при переходе от бутил- (Iб) к пентилоксизамещенной ХД (Iв), достигая максимума для Iг. При дальнейшем удлинении терминального алкильного заместителя ($n = 7$) значение θ снова уменьшается. Учитывая, что для получения изображений с высокой контрастностью оптимальным признано значение $\theta = 22.5^{\circ}$ [9], лучшей (в этом отношении) в ряду исследованных можно считать ХД с $n = 7$. Для композиции с этой добавкой получено и достаточно большое значение P_s . Однако вращательная вязкость γ_ϕ в этом случае несколько выше, чем для системы, содержащей добавку Iг.

Сравнительная характеристика γ_ϕ / P_s для рассматриваемых ХД представлена на рис. 3, откуда видно, что как и в случае вращательной вязкости, значение данного соотношения минимально для композиции с ХД Iг.

**Рис. 2.** Зависимость γ_ϕ / P_s от концентрации добавки для системы с ХД Iг.

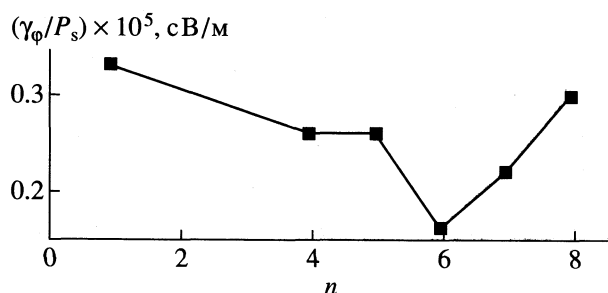


Рис. 3. Зависимость γ_ϕ/P_s от длины алкильной группы.

Ранее обнаружено [9], что максимум для θ и минимум для γ_ϕ наблюдаются в бинарных SmC^* -системах при близких длинах молекул матрицы и ХД. В связи с этим с помощью молекулярного моделирования нами были оценены длины молекул матрицы (29.6 и 32.1 Å) и длины молекул добавок. Экстремальные точки для γ_ϕ и θ наблюдаются для композиции с ХД Ig (24.7 Å), а не для композиции с самой длинной добавкой (27.5 Å). Таким образом, соизмеримость длин молекул ХД и матрицы нельзя рассматривать как фактор, определяющий величины γ_ϕ и θ .

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что для получения оптимального значения θ при заданной спонтанной поляризации целесообразно использовать несколько ХД из одного гомологического ряда. Так как спонтанная поляризация в гомологическом ряду изменяется незначительно, то оптимальный угол θ композиции можно получить путем подбора смеси нескольких добавок из ряда, задавая требуемую величину спонтанной поляризации суммарной концентрацией этих добавок.

Полученные нами системы обладают относительно невысокой спонтанной поляризацией и малой вращательной вязкостью. Они имеют хорошее быстродействие (для добавки Ig время переполаризации составляет 4×10^{-5} с при $E = 5.6 \times 10^5$ В/м).

Таким образом, в исследуемых сегнетоэлектрических композициях объемный дипольный момент образуется по аддитивному механизму из эффективных дипольных моментов добавки. Длина терминального алкильного заместителя влияет на важнейшие параметры сегнетоэлектрических жидких кристаллов (P_s , γ_ϕ и θ).

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант INTAS-1997 № 1730).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Osipov M.A., Stegemeyer H., Sprick A. // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. № 6. P. 6587.
2. Sugita S., Toda S., Yamashita T., Teraji T. // Chem. Soc. 1993. V. 66. № 2. P. 568.
3. Taniguchi H., Ozaki M., Nakao K. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. № 4. P. 452.
4. Furukawa K., Terashima K., Ichihachi M. et al. // Ferroelectrics. 1988. V. 85. № 1. P. 451.
5. Nakauchi J., Kageyama Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. P. 2573.
6. Stegemeyer H., Meister R., Hoffmann U. et al. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. № 12. P. 2183.
7. Pelzl C. // Cryst. Res. Technol. 1988. V. 23. № 6. P. 763.
8. Skarp K. // Ferroelectrics. 1987. V. 84. P. 119.
9. Лосева М.В., Пожидаев Е.П., Рабинович А.З. и др. // Итоги науки и техники. Сер. Физ. химия. ВИНТИ, 1990. Т. 3. С. 190.

**МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

УДК 532.6:541.18

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СТРУКТУРА
И СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОМЕТРОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ**

© 2000 г. В. М. Самсонов, С. Д. Муравьев, А. Н. Базулев

Тверской государственный университет

Нанометровые микрокапли простого леннард-джонсовского флюида, полимерные микрочастицы и микрокапли расплава алюминия исследованы на основе термодинамической теории возмущений и методов компьютерного моделирования. Установлено, что при радиусах $R < 1.5$ нм микрокапля простой жидкости нестабильна, а при $R > 1.5$ нм поверхностное натяжение мало отличается от макроскопического значения, отвечающего плоской границе раздела. Показано, что металлические микрокапли при температуре плавления и полимерные микрочастицы при комнатной температуре стабильны вплоть до $R = 0.5$ нм. Различие объяснено более высокой энергией связи в металлах и полимерных системах. Установлено, что в области малых размеров зависимость поверхностного натяжения полимерных и металлических микрочастиц от R хорошо описывается линейной формулой, полученной ранее А.И. Русановым. Проанализирована также размерная зависимость плотности микрочастиц.

В последние годы по ряду причин, в частности в связи с развитием нанотехнологии, существенно возрастает интерес к структуре и свойствам малых частиц. Так, М. Антониетти развивает концепцию В. Оствальда о том, что особые свойства малых частиц позволяют отнести коллоиды к особому – четвертому состоянию вещества [1]. Несомненно, проблема особых свойств ультрадисперсных систем представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Однако, как будет показано в данной работе, вывод об особых свойствах нанометровых частиц не является универсальным, поскольку эффект существенно зависит от того, какие именно свойства имеются в виду (см. также монографию [2]) и от природы межмолекулярного взаимодействия в рассматриваемой малой частице.

В данной работе термин “микрочастица” относится ко всем исследованным нами системам: микрокаплям леннард-джонсовского флюида при приведенной температуре $T^* = kT/\epsilon = 0.73$ (окрестность температуры плавления); полимерным микрочастицам при той же приведенной температуре и микрокаплям расплава алюминия при температуре плавления. Здесь T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, ϵ – энергетический параметр парного потенциала. Обычно понятие “частица” ассоциируется с твердым состоянием вещества. Однако при переходе к нанометровому диапазону размеров четкая дифференциация твердого и жидкого состояний не всегда возможна. Так, температура плавления существенно уменьшается с уменьшением размеров микрочастиц [3], и есть основания полагать, что текучесть проявляется даже при низких температурах. Об-

суждение этой достаточно дискуссионной проблемы выходит за рамки данной работы (см. также весьма дискуссионную, но достаточно интересную монографию [4]).

До сих пор остается открытой и проблема применимости термодинамики поверхностных фаз Гиббса [5] к ультрадисперсным системам. Развивая свою концепцию капиллярных эффектов II рода, Л.М. Щербаков [6, 7] исходил из того, что уже при размерах микрокапель ~ 0.01 мкм термодинамика Гиббса становится неприменимой. В то же время, начиная еще с 60-х гг., академик А.И. Русанов [8] вполне аргументировано придерживается точки зрения, согласно которой рассмотрение малой частицы как части микрогетерогенной системы снимает все проблемы, связанные с применимостью термодинамики Гиббса.

Вопрос о влиянии кривизны поверхности разрыва на величину поверхностного натяжения занимает одно из центральных мест в термодинамике искривленных межфазных поверхностей. Начало изучению данной проблемы было положено еще Дж. В. Гиббсом [5], который пришел к заключению, что поверхностное натяжение γ и радиус кривизны границы раздела R изменяются в одном и том же направлении. В развитие подхода, намеченного Гиббсом, Р. Толмен [9, 10] вывел свое известное уравнение

$$\gamma/\gamma_\infty = 1/(1 + 2\delta/R_s). \quad (1)$$

Здесь γ_∞ – значение поверхностного натяжения для плоской поверхности, R_s – радиус поверхности натяжения, параметр $\delta > 0$ называют толменной длиной, которая в теории самого

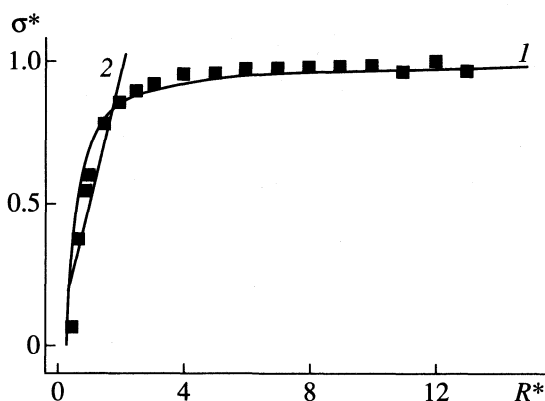


Рис. 1. Результаты расчета приведенного поверхностного натяжения микрокапли молекулярного флюида на основе ТТВ: 1 – формула (6), 2 – линейная зависимость (3).

Толмена отождествляется с расстоянием между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы раздела.

Вывод формулы (1) предполагает, что $R \gg \delta$. При этом условии зависимость $\gamma(R)$ можно, разложив в ряд, представить в виде

$$\gamma/\gamma_\infty = 1 - 2\delta/R + \dots, \quad (2)$$

соответствующем более употребимой форме соотношения Толмена.

А.И. Русанов [8] получил асимптотическую линейную зависимость для поверхностного натяжения

$$\gamma = KR, \quad (3)$$

отвечающую малым R . Здесь K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава жидкой фазы.

В работе [7] Л.М. Щербаков предложил производить оценку избыточной энергии Гиббса малых объектов с помощью термодинамической теории возмущений [11, 12]. После ряда упрощающих допущений, необходимых для аналитического решения задачи, для приведенной удельной поверхностной энергии Гиббса $\sigma^* = \sigma/\sigma_\infty$ было найдено простое биномиальное соотношение

$$\sigma^* = 1 - 1/R^*. \quad (4)$$

Здесь $R^* = R/a$ – приведенный радиус капли (a – эффективный диаметр молекулы).

К проблеме размерной зависимости поверхностного натяжения обращались в дальнейшем неоднократно как теоретики, так и экспериментаторы, хотя количество работ, посвященных этой проблеме, сравнительно невелико. Можно выделить следующие основные направления теоретических исследований: развитие и усовершенствование теории Толмена [13], компьютерное моде-

лирование [14], для расплавов металлов – метод функционала электронной плотности, дающий, согласно [15], противоречивые результаты. Эксперименты в этой области довольно сложны: существуют методы, основывающиеся на наблюдении испарения микрокапель [16], а также связанные с исследованиями гидродинамики жидкостей в пористых средах [17].

С учетом изложенного выше можно сделать вывод о том, что применительно к малым системам проблема экспериментального и теоретического исследования размерной зависимости поверхностного натяжения сохраняет свою актуальность. Мы исходим из того, что усовершенствования теории Толмена, а также нахождение поверхностного натяжения малых объектов через анизотропию тензора давлений (квазигидростатика) – подходы, не адекватные малым объектам. С этой точки зрения, развитая Л.М. Щербаковым [6] концепция капиллярных эффектов второго рода представляется, на наш взгляд, наиболее адекватной для решения проблемы размерной зависимости поверхностных характеристик. В рамках этой концепции вместо непосредственного нахождения поверхностного натяжения находятся энергетические характеристики системы: прежде всего, избыток энергии Гиббса Ψ (или другой характеристической функции) по сравнению с тем же числом молекул массивной фазы. При таком подходе конкретизация радиуса микрокапли R позволяет легко найти эффективную удельную энергию Гиббса $\sigma(R) = \Psi/4\pi R^2$, совпадающую для эквимолекулярной разделяющей поверхности с $\gamma(R)$.

В данной работе представлены результаты, связанные с дальнейшим развитием концепции капиллярных эффектов второго рода с привлечением идей и методов термодинамической теории возмущений (ТТВ), термодинамической теории подобия, а также компьютерного моделирования (методов Монте-Карло и молекулярной динамики).

Подход, основывающийся на применении ТТВ к нахождению избыточной энергии Гиббса малых объектов рассмотрен в работах [7, 18, 19]. Размерная зависимость поверхностного натяжения молекулярного флюида, найденная на основе ТТВ, представлена на рис. 1. Видно, что расчетные точки хорошо соответствуют формуле

$$\gamma_c/\gamma_\infty = 1/(1 + 2\delta_0/R_c),$$

отвечающей формуле Толмена (1), переписанной, однако, для эквимолекулярной разделяющей поверхности. Значение введенного нами линейного параметра $\delta_0^* = 0.15$ в ~2 раза меньше, чем толменовская длина δ , определяемая как разность между радиусами эквимолекулярной разделяющей поверхности и поверхностью натяжения. По методике, изложенной в [9], мы перешли к за-

висимости $\sigma_s(R_s)$ и определили толменовскую длину δ . Оказалось, что $\delta_0^* \approx \delta^* = 0.13$.

Таким образом, зависимости $\sigma_s(R_s)$ и $\sigma_e(R_e)$ практически совпадают. Примечательно, что величина σ^* выходит на асимптотическое значение, равное единице, при $R^* \geq 3$ в согласии как с нашими молекулярно-динамическими расчетами, так и с теорией Шмельцера (рис. 2). Однако, как и следовало ожидать, результат Шмельцера ($\sigma_e^* \rightarrow \infty$ при $R \rightarrow 0$) является, очевидно, физически неадекватным и вытекает из того, что несмотря на уточнения теория Толмена не адекватна рассмотрению микрокапель с радиусом $R^* \leq 3$. Представленная на рис. 1 зависимость, в частности выход на асимптоту при $R^* \sim 4$ хорошо согласуется с зависимостью $\sigma^*(R_e^*)$, найденной в работе [20] на основе метода функционала плотности. Это дополнительно подтверждает неадекватность зависимости $\gamma_e^*(R_e^*)$, полученной Шмельцером.

Жидкие и аморфные металлы также могут быть описаны эффективными парными потенциалами, которые однако отличаются от потенциала Леннарда-Джонса наличием фриделевских осцилляций [21]. Кроме того, в принципе парные потенциалы, полученные для массивной фазы расплава, не применимы к описанию взаимодействия в малой частице. Однако именно применительно к металлическим микрочастицам проявляется еще одно преимущество ТТВ, позволяющей находить энергию Гиббса металлической микрокапли, используя парный потенциал соответствующей массивной фазы. Точками на рис. 3 представлены результаты расчетов поверхностного натяжения микрочастиц алюминия при температуре плавления с использованием потенциала Шиффа Φ_5 [22, 23]. По сравнению с леннард-джонсовской системой наблюдается менее четкий выход на асимптотику, причем вплоть до $R^* = 5$ хорошо выполняется линейная формула Русанова [3]. Следует отметить, что для молекулярных жидкостей с малой степенью асферичности молекул (типа бензола, гексана) $a \approx 0.5$ нм, а для алюминия эффективный диаметр ионов $a \approx 0.3$ нм. Следовательно, значения $R^* = 3$ для молекулярных систем и $R^* = 5$ для металлического расплава отвечают одному и тому же размерному значению радиуса микрочастиц $R \approx 1.5$ нм.

При малых R^* , особенно в области выполнимости линейной формулы (3), возникает еще одна проблема принципиального характера – стабильности рассматриваемых нами малых частиц. Ниже будет показано, что в некоторых случаях результаты, найденные нами на основе ТТВ, а также полученные в [20] на основе метода функционала плотности, носят лишь умозрительный характер, поскольку частицы столь малых разме-

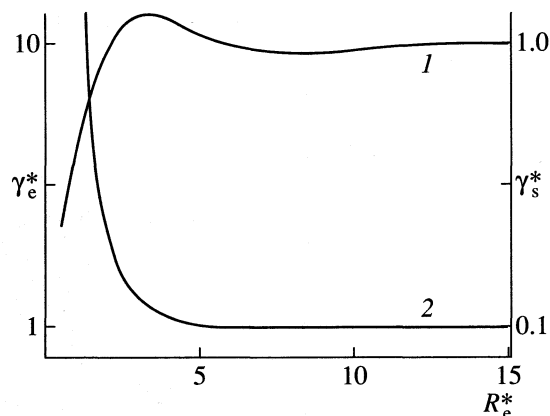


Рис. 2. Значения поверхностного натяжения как функции радиуса эквивалентной поверхности по данным термодинамических расчетов Шмельцера [13]: 1 – γ_s^* , 2 – γ_e^* .

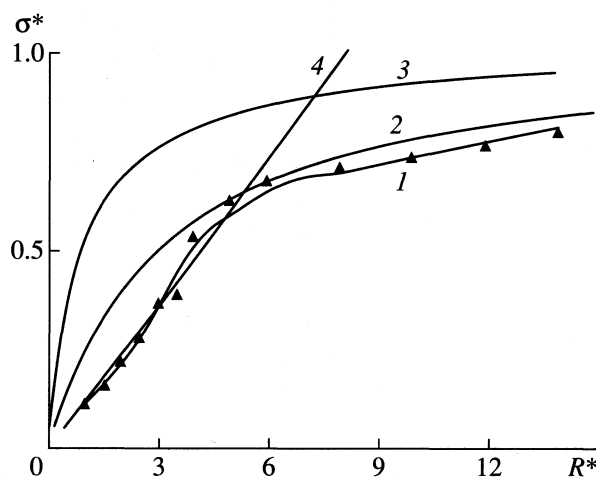


Рис. 3. Зависимость $\sigma^*(R^*)$ для микрокапель алюминия при температуре плавления: 1 – результаты компьютерных расчетов, 2 – формула Толмена (1), 3 – формула (4), 4 – линейная зависимость (3).

ров нестабильны даже в течение долей пикосекунды. Более реалистические, с этой точки зрения, данные о поверхностных характеристиках, структуре и стабильности наночастиц могут быть получены на основе методов компьютерного моделирования. С этой целью исследовалась эволюция (до формирования равновесной конфигурации) микрочастицы, помещенной в “ящик” (рис. 4), т.е. эволюция закрытой системы микрочастица–пар. В процессе исследований выяснилось, что метод Монте-Карло приводит к несколько заниженным значениям средней плотности микрочастицы и, как следствие, к завышенному значению поверхностного натяжения. В связи с этим представленные в данной работе результа-

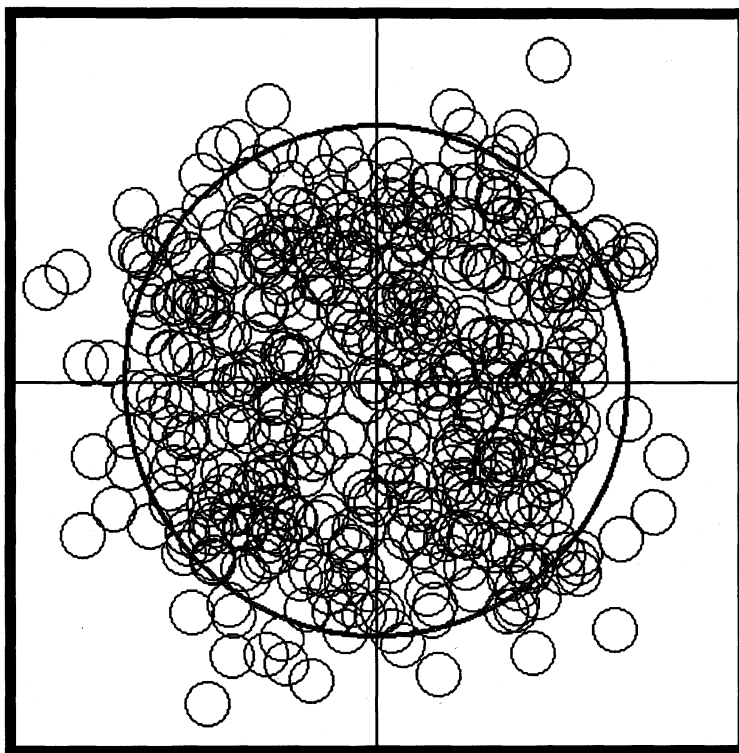


Рис. 4. Закрытая система “микрокапля леннард-джонсовского флюида–пар”. Конфигурация получена в результате молекулярно-динамического моделирования. Окружность отвечает эквимолекулярной разделяющей поверхности.

ты получены с использованием изотермической молекулярной динамики.

При исследовании микрочастиц наиболее адекватный выбор разделяющей поверхности отвечает аналогу эквимолекулярной поверхности Гиббса, т.е. условию равенства нулю избыточного числа частиц по сравнению с их числом в массивных невозмущенных фазах. Используя далее соображения подобия и термодинамическое соотношение Гиббса–Гельмгольца, нетрудно показать, что приведенное поверхностное натяжение $\gamma^* = \gamma(R)/\gamma_\infty$ совпадает с приведенной удельной поверхностной энергией Гиббса $\sigma^* = \sigma^*(R)/\sigma_\infty$, а также с приведенной удельной полной поверхностной энергией $w^* = w^*(R)/w_\infty$. Нахождение w^* значительно проще как на основе статистической термодинамики, так и при использовании методов компьютерного моделирования.

Для расчета поверхностных характеристик моделируемой системы необходимо знать точное положение эквимолекулярной разделяющей поверхности. Ее радиус R_e нетрудно определить из соотношения

$$R_e = \left[(N - n_v a^3 V) / \frac{4}{3} \pi (n_l - n_v) a^3 \right]^{1/3},$$

где n_l – концентрация молекул в массивной жидкой фазе, n_v – концентрация молекул в невозмущенном паре, N – общее число частиц в “ящике”,

V – его объем. Избыточная удельная полная поверхностная энергия определяется по следующей формуле:

$$w(R) = (U - 6kT - u'_\infty N_l - u''_\infty N_v) / 4\pi R^2,$$

отвечающей развитию метода Гиббса с учетом концепции капиллярных эффектов второго рода. Здесь U – энергия всей моделируемой системы, u'_∞ и u''_∞ – удельные энергии (в расчете на одну молекулу) массивной жидкости и пара, N_l и N_v – число молекул в жидкости и паре соответственно. Поправка $-6kT$ учитывает уменьшение числа степеней свободы при переходе от сферического объема в составе массивной фазы к малой сферической частице [2].

При расчетах использовались приведенные величины: $w_r = wa^2/kT$ и $\sigma_r = \sigma a^2/kT$. Результаты моделирования оказались довольно неожиданными: для простого леннард-джонсовского флюида уже при приведенных радиусах $R^* = 3-4$ удельная поверхностная энергия выходит на асимптотическое значение 3.4 (рис. 5), согласующееся с экспериментальными значениями приведенной поверхностной энергии для нормальных жидкостей (типа пентана, гексана и бензола). Таким образом, можно сделать вывод о том, что для леннард-джонсовского флюида не выполняются ни формула Толмена (1), ни биномиальное соотношение (4),

а при $R^* < 3$ микрокапли распадаются, и соответственно понятие поверхностного натяжения теряет физический смысл.

Однако компьютерное моделирование микрочастиц расплавов алюминия и натрия показало, что они остаются стабильными вплоть до $R^* = 1.5$, хотя при очень малых радиусах форма частиц не является сферической. Таким образом, формула Толмена (1) и линейная формула Русанова (3) более адекватны электронным расплавам, чем простым леннард-джонсовским флюидам. Однако можно ожидать, что стабильность леннард-джонсовской системы будет возрастать при переходе к полимерным микрочастицам. Для проверки этой гипотезы мы моделировали эволюцию микрочастиц, представленных цепными молекулами (система взаимодействующих центров).

Результаты расчета приведенной поверхностной энергии для микрочастиц, представленных цепями со степенью полимеризации $p = 5$ также показаны на рис. 5. Видно, что при $R^* > 3$ результаты характеризуются гораздо большим разбросом, чем для простого флюида. В связи с этим зависимость $w_r(R^*)$ целесообразно аппроксимировать не непрерывной кривой, а двумя линейными участками, один из которых соответствует асимптотическому значению $w_r^{(\infty)}$. Отметим, что все точки на рис. 5 отвечают стабильно существующим частицам и найдены усреднением результатов пяти компьютерных экспериментов. Примечательно также, что область стабильности начинается с $R^* \approx 1.5$, как и у микрочастиц расплава алюминия. Таким образом, стабильное существование микрочастиц в области, где выполняется линейная формула (3), определяется не столько специфическими деталями межмолекулярного взаимодействия, например, фриделевскими осцилляциями потенциалов металлов, сколько более высокими значениями энергии связи по сравнению с простым леннард-джонсовским флюидом.

Нами исследовались также размерные зависимости средней приведенной плотности микрочастиц $na^3 = N/V$ (объем V отвечает радиусу эквивалентной молекулярной поверхности) и плотность $n_c a^3$ в центральной части микрочастицы. При рассмотрении полимерных систем n – средняя концентрация взаимодействующих центров в сфере радиуса R_c , а параметр a интерпретировался как эффективный размер повторяющегося звена. Результаты расчетов na^3 представлены на рис. 6. Видно, что для простого леннард-джонсовского флюида зависимость от R^* является более выраженной, но асимптотическое значение $na^3 = 0.9$ (при больших R^*) отвечает плотности массивной жидкости в окрестности температуры плавления. Плотность na^3 обращается в нуль при $R^* \approx 2.5$, что соответствует границе области стабильного существования микрочастиц.

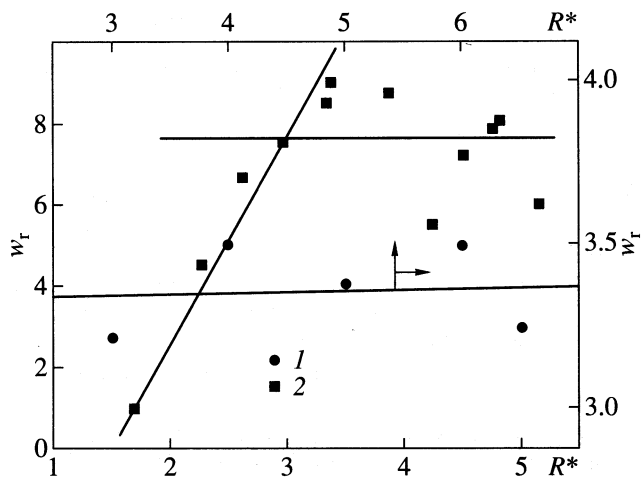


Рис. 5. Результаты молекулярно-динамических расчетов приведенной удельной полной поверхностной энергии w_r для микрокапли простой жидкости (1) и для микрочастиц, представленных цепными ($p = 5$) молекулами (2).

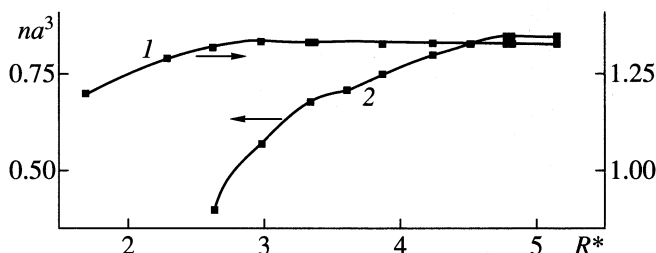


Рис. 6. Зависимость средней приведенной плотности микрочастицы от ее приведенного радиуса R^* при приведенной температуре $T^* = 0.73$, 1 и 2 – см. рис. 5.

Для полимерных микрочастиц при той же приведенной температуре $T^* = 0.73$ наблюдается асимптотическое значение плотности $na^3 \approx 1.4$, хорошо согласующееся с экспериментальными данными для многих линейных полимеров [24]. Найденное значение приведенной плотности указывает на то, что состояние полимерных микрочастиц при $T^* = 0.73$ можно интерпретировать как твердое. В центральной части как полимерных микрочастиц, так и микрокапель простого флюида наблюдалось высокое значение плотности ($n_c a^3 \geq na^3$), т.е. структура микрочастиц в радиальном направлении не является однородной.

Авторы выражают признательность Л.М. Щербакову и П.М. Зоркому за ценные замечания, учтенные при подготовке окончательного варианта работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32002а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antonietti M. // Chem.-Ing.-Techn. 1996. В. 68. № 5. S. 518.
2. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
3. Дик А.А., Скоков В.Н., Коверда В.П. // Термодинамические свойства метастабильных систем. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. С. 27.
4. Павлов В.В. О "кризисе" кинетической теории жидкости и затвердевания. Екатеринбург: Уральск. гос. горно-геол. академия, 1997.
5. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.; Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 303.
6. Щербаков Л.М. // Исследования в области поверхностных сил. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 28.
7. Щербаков Л.М. // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1969. С. 17.
8. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
9. Tolman R.S. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 2. P. 333.
10. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1995. С. 117.
12. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1978.
13. Schmelzer J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. P. 1421.
14. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of liquids. Oxford: Clarendon press, 1990. P. 286.
15. Погосов В.В., Манько В.К. // Поверхность. 1992. № 12. С. 102.
16. Витоль Э.Н. // Коллоидн. журн. 1992. Т. 54. № 3. С. 21.
17. Уингрейв А., Шехтер Р.С., Уэйд В.Х. // Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С. 244.
18. Щербаков Л.М., Самсонов В.М., Лебедев А.В. // Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков частиц с твердыми телами. Нальчик: Изд-во Кабардино-Балкарск. гос. ун-та, 1998. С. 11.
19. Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V. // Colloids and Surfaces. 1999. V. 160. P. 117.
20. Быков Т.Е., Щекин А.К. // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 164.
21. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985.
22. Schiff D. // Phys. Rev. 1969. V. 186. № 1. P. 151.
23. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. С. 228–231.
24. Слонимский Г.М., Аскадский А.А., Китайгородский А.И. // Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. № 3. С. 494.

**МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

УДК 532.6:546.22

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭВОЛЮЦИИ НАНОМЕТРОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОЧАСТИЦ
В ПОЛЕ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

© 2000 г. В. М. Самсонов, С. Д. Муравьев

Тверской государственный университет

Эволюция полимерных микрочастиц в поле низко- и высокоэнергетической твердой поверхности осуществлена моделированием на основе изотермической молекулярной динамики (метод термостата Берендсена); кроме полимерных цепей микрочастицы содержали небольшое количество (10%) низкомолекулярного компонента (мономеров). Установлено, что растекание полимерных микрокапель демонстрирует ряд специфических закономерностей по сравнению со случаем простой леннард-джонсовской жидкости. Исследовано влияние энергии подложки, степени полимеризации, жесткости цепей и размера микрочастиц на процесс их эволюции.

Проблема закономерностей и механизмов эволюции нанометровых микрочастиц в поле твердой поверхности, в частности растекания нанометровых микрокапель, имеет ряд фундаментальных и прикладных аспектов. В 90-х гг. интерес к проблеме растекания микрокапель существенно возрос в связи с примечательными результатами лабораторных экспериментов А.М. Казабат и сотр. [1–6], выявивших ряд специфических особенностей растекания полимерных микрокапель. В частности было обнаружено явление динамического расслоения капель на высокоэнергетических подложках.

Поскольку результаты лабораторных, а также последовавших за ними компьютерных экспериментов обсуждались нами [7, 8], остановимся здесь лишь на работах, посвященных компьютерному моделированию полимерных систем. В [9] исследовалось растекание смесей мономеров (т.е. не связанных атомов) и димеров, интерпретируемых как простейшая модель полимерной цепи. Работа [10] посвящена молекулярно-динамическому моделированию растекания микрокапель, представленных тетрамерами, а также смесями мономеров и тетрамеров. Те же авторы [11] проанализировали особенности эволюции микрочастиц в зависимости от степени полимеризации p составляющих их цепей ($p = 2, 4, 8$). Наиболее длинные цепочки ($p = 16$) рассмотрены в [12].

В работе [7] нами рассмотрены результаты моделирования растекания микрокапель простого леннард-джонсовского флюида на основе динамического варианта метода Монте-Карло, т.е. альтернативного молекулярной динамике подхода. В [8] представлены также результаты моделирования двумерных полимерных микрочастиц. К настоящему времени нами разработаны более совершенные программы, позволяющие моделировать микрокапли простой жидкости, содержащие до

5000 молекул, а также эволюцию полимерных частиц ($p \leq 100$) в поле твердой поверхности на основе методов изотермической молекулярной динамики и динамического варианта метода Монте-Карло. Это открывает новые возможности для изучения закономерностей и механизмов указанного процесса. В данной работе представлены результаты молекулярно-динамических исследований эволюции полимерных микрочастиц, представленных смесями цепных молекул и мономеров.

Ниже будет показано, что четкая дифференциация между жидким и твердым состояниями нанометровых объектов становится затруднительной. В данной работе эволюция микрокапель исследовалась в основном при приведенной температуре $T^* = kT/\epsilon_1 = 0.73$, отвечающей жидкому состоянию при комнатной температуре молекулярных жидкостей со сравнительно малой степенью асферичности (n -гексан, бензол). Взаимодействие таких молекул достаточно адекватно описывается потенциалом Леннард-Джонса. Здесь T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана, ϵ_1 – энергетический параметр парного потенциала для микрочастицы. Полимерные молекулы с заданной степенью полимеризации моделируются цепочками взаимодействующих центров. При этом энергетический параметр ϵ_1 отвечает невалентным взаимодействиям. “Валентные” взаимодействия описываются параболическим потенциалом $K_r(r - r_0)^2$, где K_r – коэффициент, r – расстояния между взаимодействующими центрами, r_0 – его равновесное значение. Программа моделирования допускает также варьирование как равновесного значения валентного угла α между соседними частицами цепи, так и коэффициента ее жесткости K_α ($K_\alpha = 0$ отвечает идеально гибкой цепи, когда изменение угла α ограничивается лишь сте-

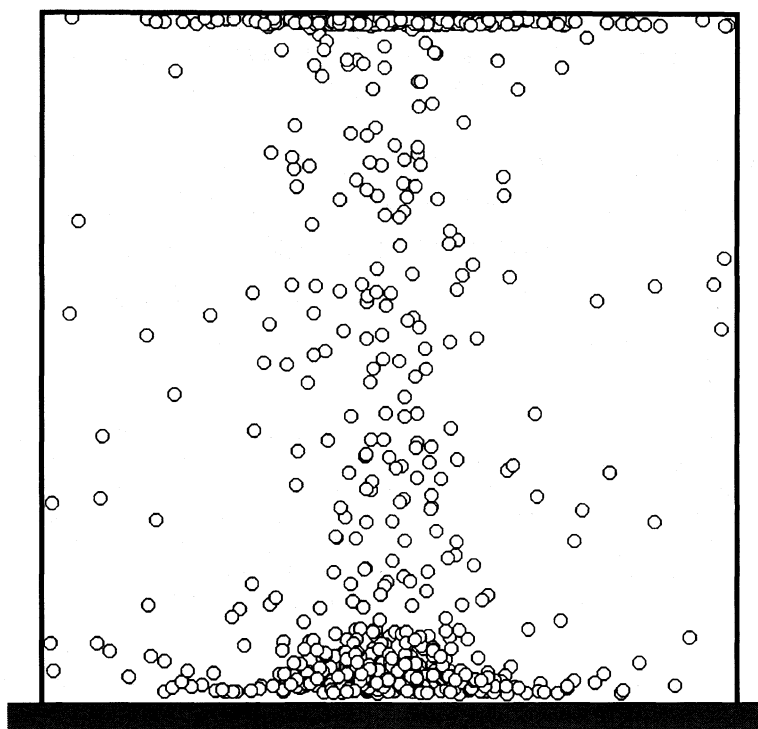


Рис. 1. Микрокапля простого леннард-джонсовского флюида ($R^* = 6$) после молекулярно-динамической эволюции на низкоэнергетической подложке при приведенной температуре $T^* = 0.73$ ($t^* = 10^6$).

рическими эффектами, а $K_\alpha = 10$ отвечает очень жесткой цепи).

Поскольку при $T^* = 0.73$ как простые, так и полимерные частицы проявляют выраженную тенденцию к растеканию, мы также используем для них термин “микрокапля”. Однако даже при температуре $T^* = 0.5$, заведомо отвечающей твердому состоянию соответствующих массивных фаз, при взаимодействии с подложкой проявляется достаточно выраженная текучесть микрочастиц.

Для моделирования эволюции первоначально сферической малой частицы с начальным приведенным радиусом $R^* = R/a_1$ частица помещалась на расстоянии $a_1/2$ от поверхности континуального твердого тела. Здесь a_1 – эффективный диаметр молекул “растворителя” (мономеров). В данной работе эффективный размер взаимодействующих центров, составляющих полимерные цепи, полагался равным диаметру a_1 молекулы растворителя. Достаточно сложная проблема адекватного выбора потенциала подложки обсуждалась нами в [7]. Представленные в данной работе результаты отвечают леннард-джонсовской подложке, потенциал которой $u(z)$ имеет вид

$$u(z) = \frac{4\pi\epsilon_1(\epsilon_s^*)^{1/2}}{(z^*)^3} \left[\frac{(a_s^*)^3}{45(z^*)^6} - \frac{1}{6} \right], \quad (1)$$

где $z^* = z/a_1$ – приведенное расстояние от твердой поверхности до молекулы “растворителя” или со-

ответствующего взаимодействующего центра полимерной молекулы, $\epsilon_s^* = \epsilon_s/\epsilon_1$ – приведенный энергетический параметр парного потенциала подложки, $a_s^* = a_s/a_1$ – приведенный эффективный размер атомов подложки. Мы полагаем, что $a_s^* = 1$. Выбранные нами значения относительного энергетического параметра подложки ϵ_s^* , равные 0.5, 5 и 50 отвечают низкоэнергетической (0.5) и высокоэнергетическим (5 и 50) положениям.

Зависимость эволюции микрокапель от их размера. Одним из наиболее интересных феноменов является переход смачивания, т.е. переход от неполного смачивания к полному по достижении некоторой критической температуры T_w [12]. Моделируя по методу Монте-Карло растекание микрокапель на низкоэнергетической подложке ($\epsilon_s^* = 0.5$), для которой макроскопическое условие полного смачивания заведомо не выполняется, мы обнаружили [7, 8], что микрочастицы начального радиуса $R^* = 4$ растекаются полностью до формирования островкового монослоя. Указанное явление, т.е. переход от неполного смачивания к полному при уменьшении начального радиуса микрокапель до некоторого критического значения R_c^* (по нашим оценкам, для леннард-джонсовских микрокапель $R_c^* = 8-10$), было названо нами раз-

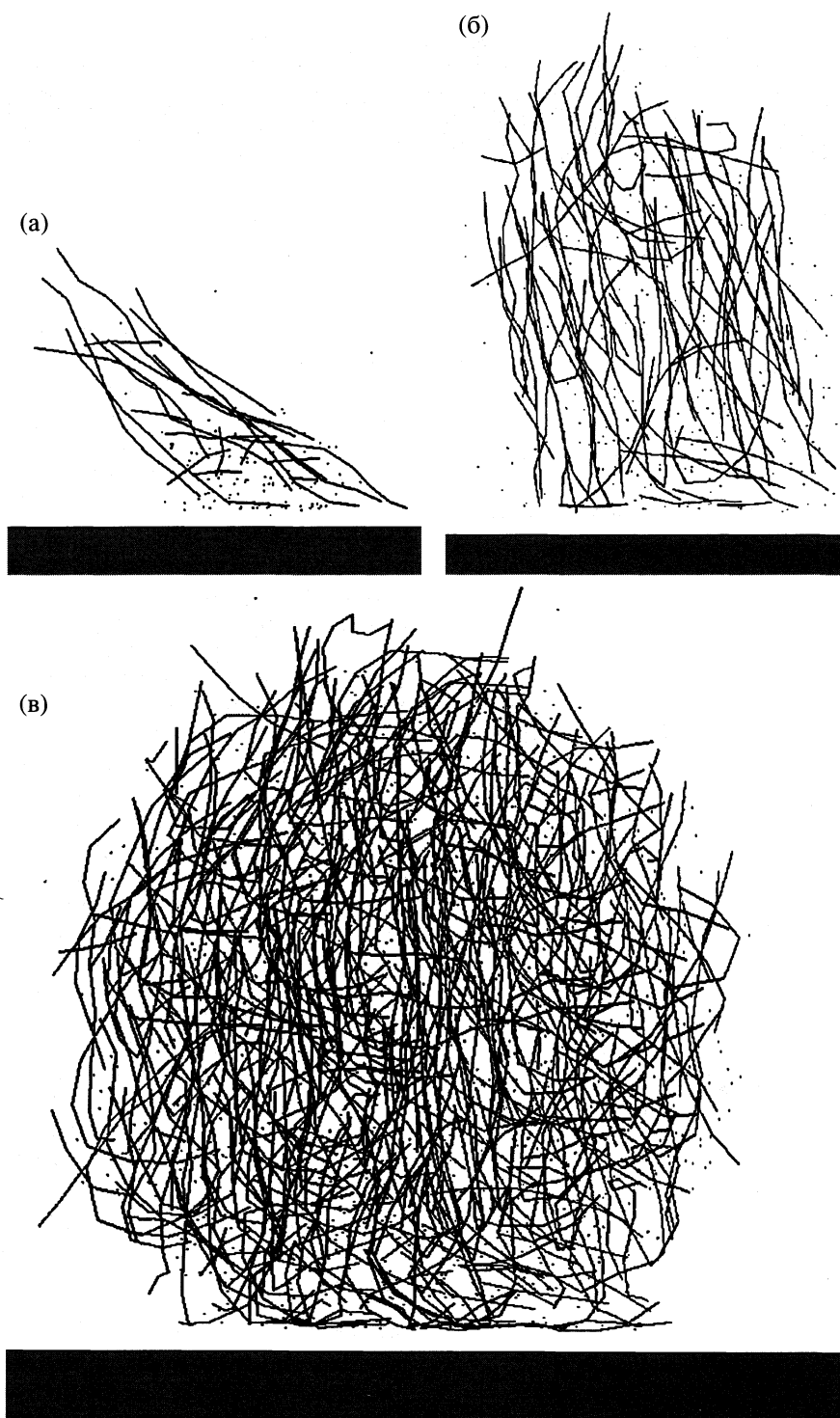


Рис. 2. Эволюция полимерной микрочастицы ($p = 10$) с жесткими цепями ($K_\alpha = 10$, $\alpha_e = 180^\circ$) на низкоэнергетической подложке ($\epsilon_s^* = 0.5$) в зависимости от начального радиуса частицы R^* : а – $R^* = 4$ ($t^* = 7.5 \times 10^4$); б – $R^* = 6$ ($t^* = 4 \times 10^4$); в – $R^* = 10$ ($t^* = 4 \times 10^3$).

мерным переходом смачивания. При молекулярно-динамическом моделировании с использованием потенциала подложки (1) размерный переход смачивания также наблюдается, но формируется

не идеальный монослой, а квазиплоская микрокапля с очень малым краевым углом (рис. 1).

Молекулярно-динамические исследования эволюции полимерных микрочастиц в зависимости



Рис. 3. Полимерная микрокапля начального радиуса $R^* = 6$ на высокоэнергетической подложке ($\epsilon_s^* = 5$) после 80000 шагов эволюции ($p = 10$, $K_\alpha = 1$, $\alpha_e = 180^\circ$).

от их размера выявили весьма примечательные особенности их растекания, причем наиболее интересен случай очень жестких цепей ($K_\alpha = 10$). Как видно из рис. 2, переход от простой жидкости к полимеру ($p = 10$) создает дополнительные затруднения для растекания. Наблюдается отмеченная ранее [10] тенденция к распрямлению и нормальной ориентации цепей по отношению к

подложке: расположение цепей напоминает вставшие дыбом волосы, хотя нижние участки во многих случаях ориентированы вдоль твердой поверхности. Очевидно, под влиянием идей и концепций П. Де Жена [13–15] авторы [10] объясняют указанное явление ориентации цепей влиянием гидродинамического потока в нормальном к подложке направлении.

Однако такое объяснение представляется не вполне адекватным: нормальная ориентация возникает даже при взаимодействии с низкоэнергетической подложкой достаточно малых сферических частиц радиуса $R^* = 4-6$ (рис. 2а, 2б), когда о течении в перпендикулярном к плоскости направлении не может быть и речи. Кроме того, в [10] рассматривался лишь динамический эффект, исчезающий при равновесном состоянии системы. Наши же результаты свидетельствуют о том, что при $R^* \geq 6$ нормальная ориентация цепей сохраняется и при квазистатическом состоянии системы (рис. 2б, 2в). Вместе с тем при $R^* = 4$ цепи постепенно отклоняются от нормали и “ложатся” на поверхность, т.е. при $R^* \approx 5$ наблюдается размерный переход смачивания. Несмотря на жесткость цепей, в микрокапле начального приведенного радиуса $R^* = 10$ (число взаимодействующих центров $N \approx 4000$), кроме тенденции к нормальной ориентации, наблюдается также тенденция к образованию довольно специфической трехмерной сетки со спирально закрученными цепями (рис. 2в).

Зависимость от энергии подложки. Как и в случае простых флюидов, переход от низкоэнергетической подложки с $\epsilon_s^* = 1$ (рис. 2) к высокоэнергетической ($\epsilon_s^* = 5$ и $\epsilon_r^* = 50$) сопровождается переходом от неполного смачивания к полному. Вместе с тем зависимость кинетики растекания от относительного энергетического параметра твердого тела ϵ_s^* отличается от наблюдаемой для простого флюида. Так, для случая достаточно гибких цепей ($K_\alpha = 1$) процесс растекания завершается формированием не монослоя, а бислоя. На рис. 3 можно выделить два слоя с планарной ориентацией цепей, соединенных участком с нормальной к плоскости (гомеотропной) ориентацией. Таким образом, наши результаты (рис. 2 и 3) свидетельствуют о том, что помимо

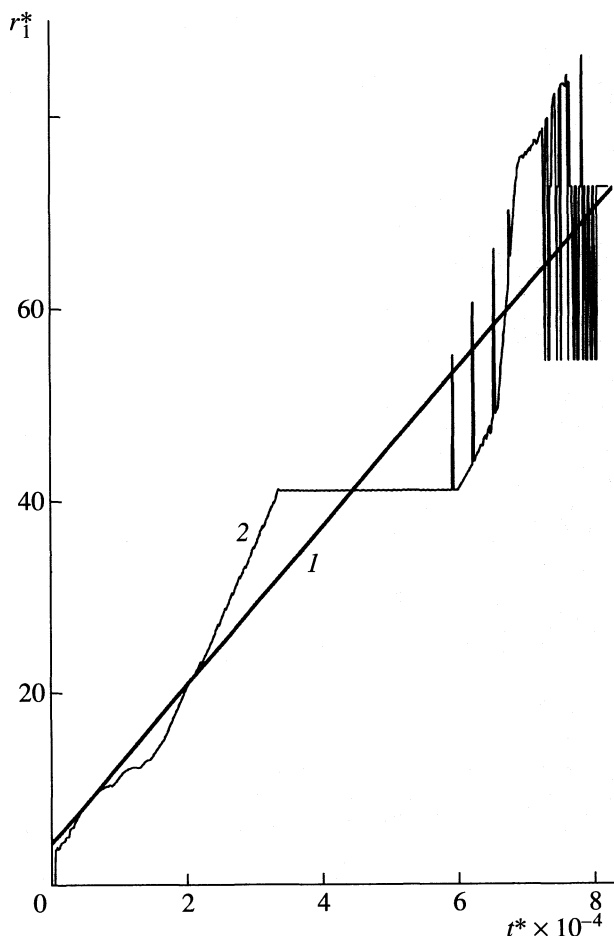


Рис. 4. Зависимости приведенного радиуса первого монослоя r_1^* от приведенного времени для случая, отвечающего рис. 3: 1 – линейная корреляция по данным пяти компьютерных экспериментов, 2 – зависимость r_1^* (t^*) для одного из них.

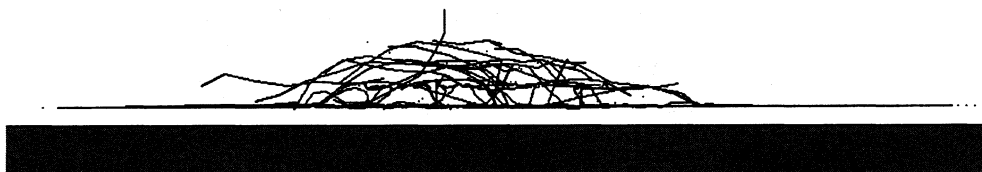


Рис. 5. Результат растекания микрочастиц жесткоцепного полимера ($K_\alpha = 10$). Все остальные параметры те же, что и для рис. 3.

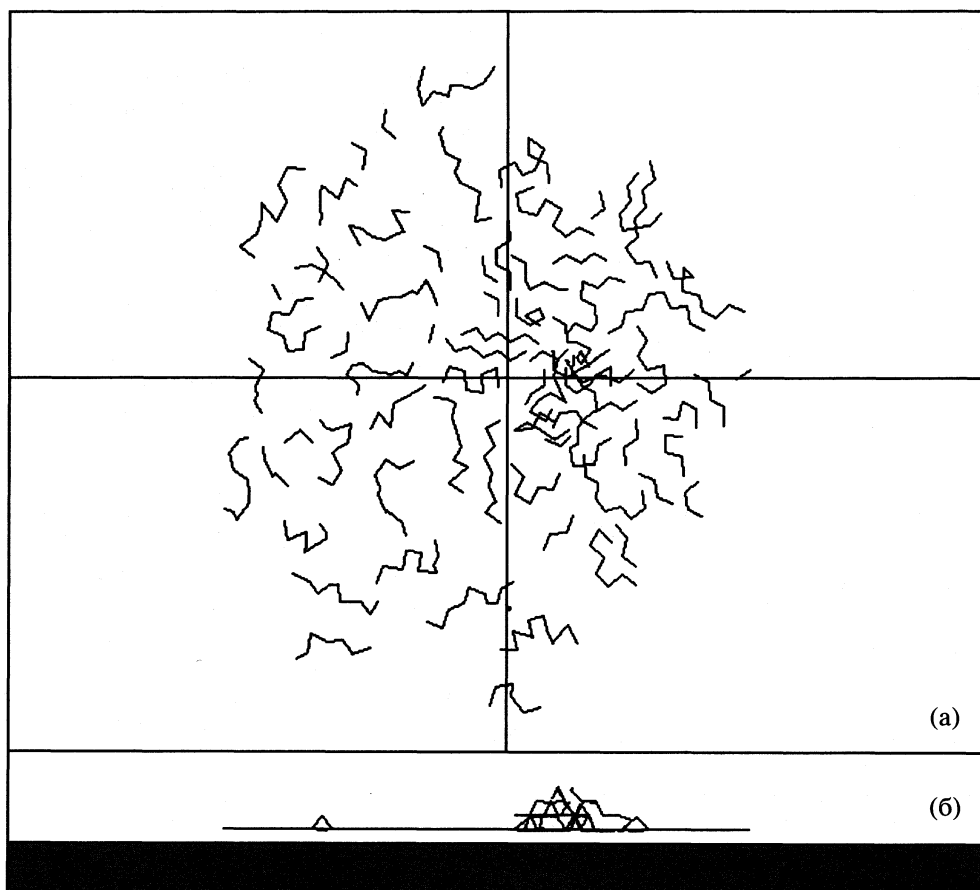


Рис. 6. Конечная равновесная конфигурация микрокапли начального радиуса $R^* = 6$ после эволюции на “суперэнергетической” подложке ($\epsilon_s^* = 50$, $K_\alpha = 10$, $\alpha_e = 120^\circ$, $p = 10$): а – вид сверху, б – вид сбоку.

жидкокристаллической упорядоченности в массивных фазах полимеров [16] может также наблюдаться индуцированная подложкой жидкокристаллическая упорядоченность, т.е. эпитропное жидкокристаллическое состояние, впервые экспериментально обнаруженное в граничных слоях нитробензола [17]. На рис. 3 видны также петли, характерные для адсорбции полимерных цепей на твердой поверхности [18].

Зависимость приведенного радиуса первого монослоя от приведенного времени t^* имеет для рассматриваемой системы линейный характер (рис. 4). Приведенное время t^* измеряется числом шагов эволюции системы (один шаг соответ-

ствует интервалу времени $\Delta t = 0.001$ пс). Для отдельного компьютерного эксперимента зависимость $r_1^*(t^*)$ имеет интересную особенность, характерную лишь для полимерных микрокапель с достаточно гибкими цепями: в окрестности квазистатического состояния ($r_1^* = \max = \text{const}$) наблюдаются достаточно правильные прямоугольные осцилляции $r_1^*(t^*)$. По-видимому, они связаны с наблюдавшимся нами рептационным механизмом перемещения цепей вдоль твердой поверхности. Этот результат согласуется с точкой зрения П. де Жена [13, 14], в соответствии с которой, рас-

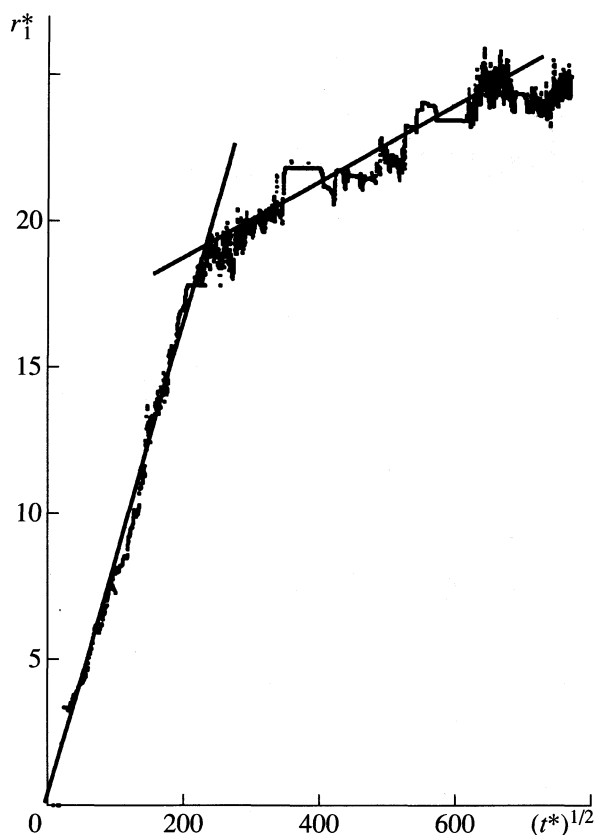


Рис. 7. Зависимости радиуса первого монослоя r_1^* от $(t^*)^{1/2}$ для системы, конечное состояние которой показано на рис. 6.

текание простых жидкостей осуществляется по механизму “растिलाющегося ковра”, выдвинутому в свое время Я.И. Френкелем [19], тогда как молекулы полимерных расплавов проявляют тенденцию к скольжению, точнее к рептациям вдоль твердой поверхности.

Переход к жестким цепям ($K_\alpha = 10$) на той же подложке ($\epsilon_s^* = 5$) затрудняет полное смачивание и увеличивает число планарно ориентированных слоев в конечной конфигурации капли до 3–4. Профиль капли имеет округлую форму (рис. 5). На рис. 5 виден также четко выраженный прекурсионный монослой, образованный полностью адсорбированными молекулами. Следует отметить, что на начальной стадии растекания по высокоэнергетическим подложкам жесткие цепи ($K_\alpha = 10$) также ориентированы в нормальном к подложке направлении (как на рис. 2), однако, затем они ориентируются вдоль поверхности твердого тела, и формируется слоистая структура капли.

В случае “суперэнергетической” подложки ($\epsilon_s^* = 50$) наблюдается, как и следовало ожидать, почти идеальный монослой. Судя по предвари-

тельным результатам, переход от равновесного значения валентного угла $\alpha_e = 180^\circ$ к $\alpha_e = 120^\circ$ (рис. 6) улучшает условия формирования монослоя. По-видимому, это обусловлено меньшими стерическими затруднениями по сравнению со случаем $\alpha_e = 180^\circ$, когда цепи стремятся принять линейную конформацию. Для “суперэнергетической” подложки наблюдается диффузионная зависимость радиуса первого монослоя r_1^* от времени эволюции t^* ($r_1^* = A(t^*)^{1/2}$), представленная на рис. 7. Кроме того, на рис. 7 виден переход между двумя диффузионными режимами с разными коэффициентами пропорциональности A . Как диффузионный закон для радиуса первого монослоя, так и переход между двумя режимами согласуется с лабораторными экспериментами по растеканию квазиплоских полимерных микрокапель [1–5].

Зависимость от степени полимеризации. Ряд принципиальных отличий растекания полимерных микрокапель от случая простого флюида уже отмечен выше. Сравнительно небольшое варьирование степени полимеризации p (в интервале от 5 до 10) не выявляет принципиального характера. Однако при переходе к $p = 50$ на низкоэнергетической подложке ($\epsilon_s^* = 0.5$) эволюция микрочастиц с приведенным радиусом $R^* = 6$ демонстрирует примечательную особенность: низкомолекулярный компонент (мономеры) не испаряются, а образуют вокруг чисто полимерной сердцевинки почти идеальную сферическую оболочку, т.е. формируется микрокапсула (рис. 8). Соответственно явление было названо нами самокапсулированием.

Существует технология микрокапсулирования на масштабах от долей до нескольких микрометров [20]. Полученный нами результат открывает возможности для осуществления микрокапсулирования в нанометровом диапазоне размеров микрочастиц. Возможно, обнаруженное явление играет определенную роль и в биологических системах. Учитывая открытый характер системы микрокапля–подложка–пар, прежде всего отвод тепла термостату, можно полагать, что в данном случае мы имеем дело с примером самоорганизации, т.е. образования диссипативной структуры по Бергаланфи [21]. Детальный анализ этого аспекта обнаруженного нами явления выходит за рамки данной работы.

Зависимость эволюции полимерной микрочастицы от температуры. В [10, 11] отмечен лишь один температурный эффект, наблюдавшийся также нами и связанный с возрастанием скорости растекания при повышении температуры. Однако, на наш взгляд, гораздо больший интерес представляет случай, когда температура $T^* = 0.73$ не повышается, а понижается до значе-

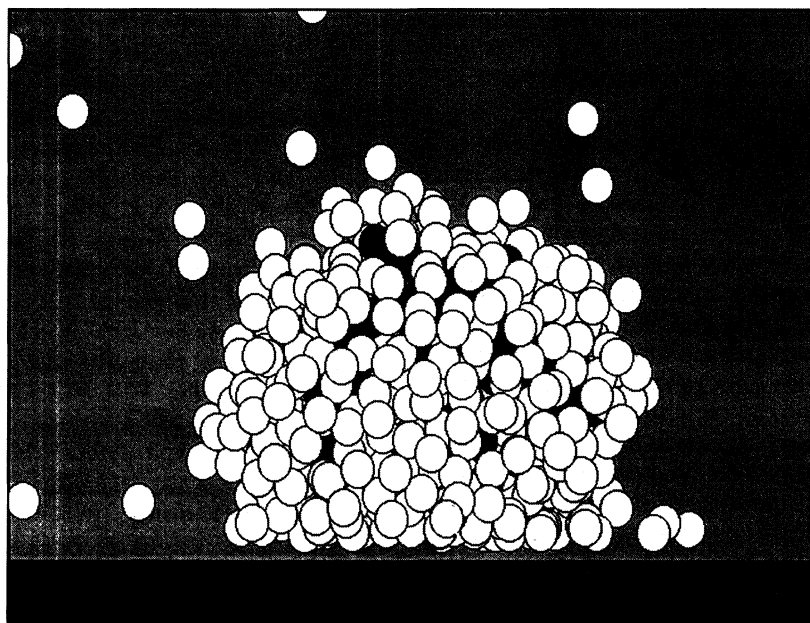


Рис. 8. Микрокапсула, образовавшаяся из микрочастицы с длинными гибкими цепями ($p = 50$, $K_\alpha = 0$) на низкоэнергетической подложке ($\epsilon_s^* = 0.5$). Черным цветом показаны взаимодействующие центры, соединенные в полимерные цепи и составляющие ядро капсулы; белым – оболочка из низкомолекулярного компонента ($r^* = 175000$).

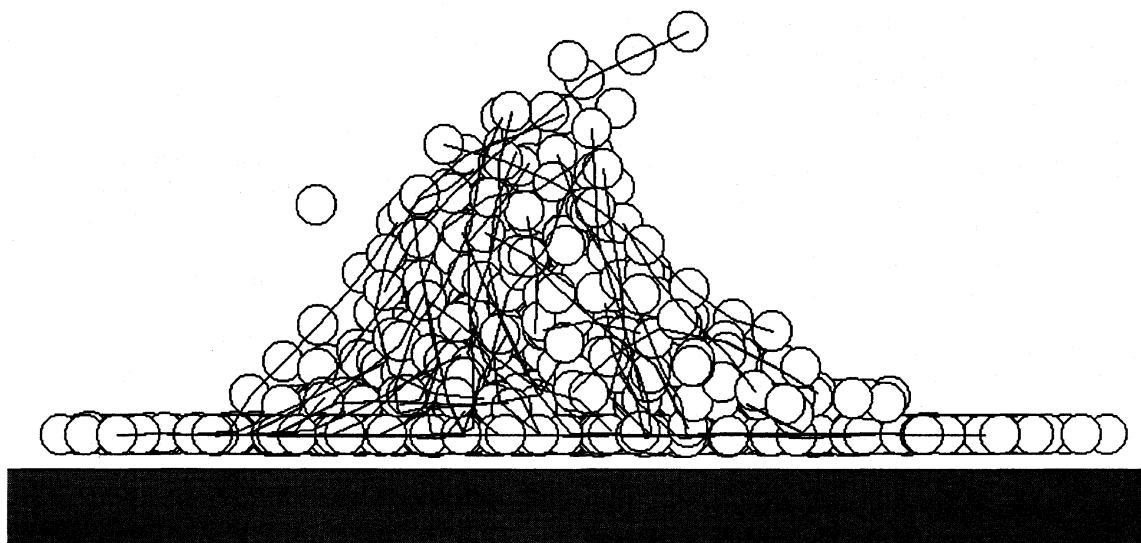


Рис. 9. Конечная конфигурация ($t^* = 3 \times 10^4$) полимерной микрочастицы после эволюции в поле “суперэнергетической” твердой поверхности ($\epsilon_s^* = 50$) при температуре $T^* = 0.5$, отвечающей заведомо твердому состоянию соответствующей массивной фазы. Представлены и взаимодействующие центры, и соединяющие их цепи.

ния $T^* = 0.5$, отвечающего заведомо твердому состоянию макроскопической фазы любого реального полимера.

Из основ теории методов Монте-Карло и молекулярной динамики следует, что эволюция моделируемой системы зависит не непосредственно от температуры T , а от ее приведенного значения $T^* = kT/\epsilon_1$. Иными словами, эффекты понижения

температуры и увеличения энергетического параметра парного потенциала ϵ_1 эквивалентны и проявляются в постепенном переходе к твердому состоянию. Как видно из рис. 9, при $T^* = 0.5$ полимерные микрочастицы на высокоэнергетической подложке проявляют довольно выраженную текучесть. Вместе с тем, даже при очень высокой энергии подложки ($\epsilon_s^* = 50$) полного смачивания

не наблюдается, и формируется весьма специфическая ступенчатая пирамидоподобная структура с почти идеальным распрямлением жестких цепей вдоль боковой поверхности.

Ступенчатый профиль террасы был обнаружен в некоторых лабораторных экспериментах А.М. Казабат и сотр. [1–6], однако, рассматривалось динамическое расслоение при растекании квазиплоских и микроскопических только по высоте каплях полимерных жидкостей. В данном случае, представленная на рис. 9 структура, образованная в результате растекания, имеет, вместе с тем, явные признаки кристаллической упорядоченности. Полученный результат качественно согласуется с экспериментальными данными для металлических наночастиц. Известно, в частности, что островковые нанометровые металлические пленки имеют температуру плавления, более низкую, чем массивная фаза [22], а электронографические исследования [23] свидетельствуют о том, что дисперсное (островковое) состояние металлов отличается от состояния металлов в объемной фазе.

Таким образом, нами выявлен ряд специфических особенностей эволюции полимерных микрочастиц (содержащих 10% низкомолекулярного компонента) в поле твердой поверхности по сравнению со случаем простого леннард-джонсовского флюида. При высокой (для рассматриваемой модели) степени полимеризации ($p = 50$) на низкоэнергетической подложке обнаружено явление, при котором низкомолекулярный компонент образует вокруг полимерного ядра довольно плотную оболочку (капсулу). Для жестких цепей на начальной стадии растекания наблюдается нормальная к поверхности твердого тела ориентация, которая сохраняется на низкоэнергетической подложке вплоть до равновесного состояния. Установлено, что для нанометровых полимерных микрочастиц в поле твердой поверхности не всегда возможна четкая дифференциация между твердым и жидким состояниями.

Авторы выражают признательность за дискуссию П.М. Зоркому, М.А. Мазо и А.Э. Аринштейну.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32001a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heslot F., Fraysse N., Cazabat A.M. // *Nature*. 1989. V. 338. 20 April. P. 640.
2. Heslot F., Cazabat A.M., Levinson P. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. № 10. P. 1286.
3. Heslot F., Cazabat A.M., Levinson P., Fraysse N. // *Ibid.* 1990. V. 65. № 5. P. 599.
4. Valignat M.P., Fraysse N., Cazabat A.M., Heslot F. // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 3. P. 601.
5. Fraysse N., Valignat M.P., Cazabat A.M. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 1993. V. 158. № 1. P. 27.
6. de Coninck J., Fraysse N., Valignat M.P., Cazabat A.M. // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 7. P. 1906.
7. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Халатур П.Г. // *Коллоидн. журн.* 1998. Т. 60. № 3. С. 419.
8. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Кириллова М.А. // *Журн. физ. химии*. 1998. Т. 72. № 4. С. 501.
9. Yang J.-X., Koplik J., Banavar J.R. // *Phys. Rev. A*. 1992. V. 46. № 12. P. 7738.
10. Niewmwn J.A., Ala-Nissila T. // *Europhysics Lett.* 1994. V. 25. № 8. P. 593.
11. Niemen J.A., Ala-Nissila T. // *Phys. Rev. E*. 1994. V. 49. № 5. P. 4228.
12. Wagner L. // *Ibid.* 1996. V. 51. № 1. P. 499.
13. de Gennes P.G. // *Rev. Mod. Phys.* 1985. V. 57. № 3. P. 827.
14. Brochard-Wyart F., de Gennes P.G. // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 1992. V. 39. P. 1.
15. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
16. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. А. Блюмштейна. М.: Мир, 1981.
17. Дерягин Б.В., Силенко Г.П., Поповский Ю.М. // *Докл. АН СССР*. 1978. Т. 239. № 41. С. 828.
18. Рожков Е.М., Халатур П.Г. // *Коллоидн. журн.* 1996. Т. 58. № 6. С. 831.
19. Френкель Я.И. // *ЖЭТФ*. 1948. Т. 18. № 7. С. 659.
20. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980.
21. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.
22. Дик А.А., Скоков В.Н., Коверда В.П. // *Термодинамические свойства метастабильных систем*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. С. 27.
23. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах. Екатеринбург: Изд-во Уральск. гос. техн. ун-та, 1997. С. 238.

**МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

УДК 539.199;541.61

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕНДРИМЕРОВ**

© 2000 г. М. А. Мазо*, Е. Б. Гусарова*, Н. К. Балабаев**

Российская академия наук

** Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

*** Институт математических проблем биологии, Пущино Московской области*

Проведено молекулярно-динамическое моделирование двух полиаллилкарбосиловых дендримеров в “плохом” растворителе: наиболее разветвленного дендримера четвертой генерации (предельная генерация для данной структуры) и пятой генерации менее разветвленного дендримера. Рассмотрены отдельные молекулы, кластеры из двух молекул и плоские мономолекулярные слои. Показано, что при взаимодействии двух менее разветвленных дендримеров происходит их заметное взаимопроникновение и искажение сферической формы, в то время как в слое они лучше сохраняют свою форму и взаимодействуют лишь периферийными областями; для дендримеров же предельной генерации взаимопроникновение молекул незначительно даже в случае кластера из двух молекул.

Дендримеры – регулярные сильно разветвленные полимеры – активно изучаются в последние годы в связи с их необычными химическими и физическими свойствами [1–3]. От других полимерных структур они отличаются своей исходящей из одного центра древовидной структурой, большим количеством центров ветвления, отсутствием замкнутых циклов и экспоненциально возрастающим с номером генерации числом концевых фрагментов. Одной из характерных особенностей этих молекул является то, что независимо от их химической структуры существует предельный номер генерации g^* , т.е. невозможно синтезировать дендример сколь угодно большого размера без химических дефектов [4].

Многочисленные работы по исследованию пространственной структуры дендримеров с гибкими межузловыми фрагментами показали, что уже дендримеры третьей–четвертой генераций приобретают форму, близкую к сферической, имеют плотную сердцевину и более рыхлую периферию (обзор ранних работ приведен в [5], см. также [6–8]). При этом на распределение внутримолекулярной плотности может существенным образом влиять химическая структура концевых фрагментов [9]. Детального же анализа взаимодействия дендримеров в растворе до сих пор не проводилось, несмотря на то, что этому вопросу уделяется большое внимание благодаря аномальной для полимеров зависимости вязкости их растворов от молекулярной массы [1–3, 10], а также благодаря тому значению, которое придается процессам саморганизации дендримеров [2, 11].

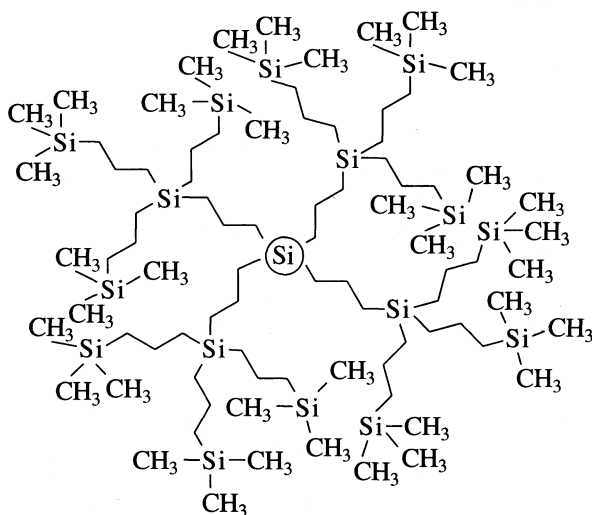
Ранее нами использовалось молекулярно-динамическое моделирование для анализа влияния разветвленности, качества растворителя и темпе-

ратуры на пространственную структуру отдельных полиаллилкарбосиловых дендримеров [12, 13] и их внутримолекулярную динамику [14, 15]. Здесь используется развитая в этих работах техника расчетов для численного моделирования взаимодействия дендримеров.

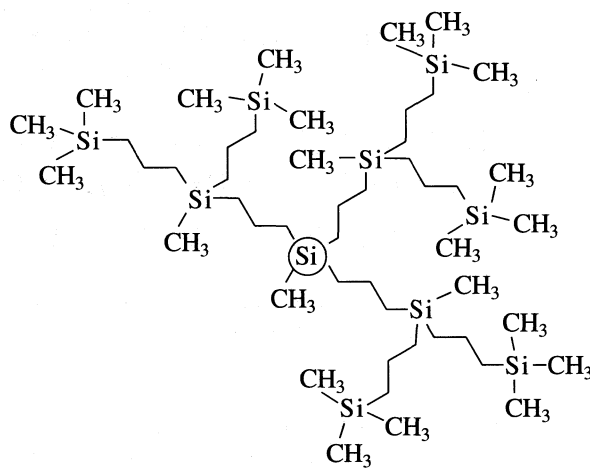
ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Расчеты проводились для двух карбосиловых дендримеров, у которых ядром и центрами ветвления были атомы кремния, межузловыми фрагментами – цепочки из трех метиленовых групп, а концевыми фрагментами – метильные группы (см. рис. 1). Наиболее разветвленный дендример четвертой генерации (с максимальными функциональностями ядра f_0 и центров ветвления f , т.е. $f_0 = f = 4$) – DenA(4) – представляет пример предельной генерации дендримеров такого типа. В то же время пятая генерация менее разветвленного дендримера DenC(5) ($f_0 = f = 3$) еще далека от предельной (в этом случае $g^* \approx 11$), но уже образует характерную для дендримеров с гибкими звеньями сферическую структуру с плотной внутренней областью и менее плотной периферией [13]. В табл. 1 приведены характерные параметры рассматриваемых молекул.

Для расчетов использовалось силовое поле AMBER в приближении объединенных атомов [16], в котором внутренняя энергия рассматриваемых молекул U_{pot} равна сумме энергий валентных связей и валентных углов, энергии углов внутреннего вращения и энергии невалентных взаимодействий, которая задается потенциалом Леннарда-Джонса (6–12) с конечным радиусом взаимодействия. Параметры взаимодействия для ато-



(DenA(2))



(DenC(2))

Рис. 1. Вторые генерации рассматриваемых дендримеров DenA(2) и DenC(2) (в скобках указан номер генерации). У молекул DenA функциональности ядра и центров ветвления равны 4; у DenC – 3. Расчеты проводились для DenA(4) и DenC(5).

мов кремния, которые отсутствуют в [16], были получены из системы потенциалов MM2 [17] после их адаптации к потенциалам AMBER. Так как молекулы растворителя в наших расчетах явно не вводились, получаемые структуры дендримеров соответствовали структуре молекул в “плохом” растворителе (фактически в вакууме) [13].

Вычисления проводились с помощью модифицированной программы ПУМА [18]. Шаг схемы интегрирования был равен 0.0005 пс. Для поддержания постоянной температуры и для моделирования N - p - T -ансамбля монослоя дендримеров использовался метод Берендсена [19]. При этом были приняты специальные меры, чтобы предотвратить возникновение поступательного и вращательного моментов [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для получения равновесных конфигураций не-взаимодействующих макромолекул в разбавлен-

ном растворе вначале с помощью специальной процедуры собиралась структура, напоминающая цветок одуванчика, когда все концевые фрагменты дендримера относительно равномерно располагаются на периферии молекулы. Затем проводилась релаксация при постоянной температуре (500 K). Установление равновесия определялось по энергетическим (потенциальная энергия U_{pot} и ее отдельные компоненты) и структурным (радиус инерции R_G , главные моменты инерции) параметрам. Более подробно эта процедура описана в [13, 15]. Структурные и энергетические параметры усреднялись по равновесному участку траектории в течение 500 пс.

Численные эксперименты по охлаждению с постоянной скоростью 2 K/пс позволили определить некоторые термодинамические параметры рассматриваемых молекул [13, 15]. В частности, стеклование DenC(5) наблюдалось в области 285–330 K, а DenA(4) – 360–370 K. Тепловые коэффициенты линейного расширения в жидкоподобном (когда наблюдается крупномасштабная внутримолекулярная подвижность) и твердом состояниях были соответственно равны 3.0×10^{-4} и $1.9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для DenC(5) и 0.8×10^{-4} и $0.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для DenA(4). Эти данные хорошо согласуются с тем, что четвертая генерация для DenA является предельной, а следовательно, DenA(4) по сравнению с DenC(5) представляет собой более жесткую глобулу [15].

Для получения начальных конфигураций системы из двух взаимодействующих дендримеров брались две, полученные из разных начальных данных, конфигурации молекул при низкой температуре. Эти молекулы располагались друг око-

Таблица 1. Некоторые характеристики рассматриваемых дендримеров

Den	N_{C2}	N_{C3}	$N_{Si, \text{end}}$	N_{Si}	N_{at}^*	M , а.е.
DenA(4)	480	324	108	161	965	16088
DenC(5)	279	190	48	94	563	9373

Обозначения: N_{C2} и N_{C3} – количество метиленовых и метильных групп; $N_{Si, \text{end}}$ – количество концевых атомов кремния, N_{Si} – общее количество атомов кремния, N_{at}^* – полное число объединенных атомов, M – масса.

Таблица 2. Параметры, характеризующие размер и форму отдельных молекул, молекул в малом кластере и в монослое (средние значения по всем молекулам в рассматриваемой системе), а также размер и форму кластеров из двух дендримеров

Рассматриваемая структура	R_G , нм	I_2/I_1	I_3/I_1	$R_{12} \pm \pm 0.01$, нм	R_G , нм	I_2/I_1	I_3/I_1	$R_{12} \pm \pm 0.01$, нм
	DenA(4)				DenC(5)			
Отдельная молекула	1.439 ± 0.005	0.92 ± 0.01	0.89 ± 0.01		1.23 ± 0.01	0.90 ± 0.04	0.78 ± 0.05	–
Молекула в кластере	1.443 ± 0.006	0.93 ± 0.02	0.89 ± 0.03	2.78	1.33 ± 0.01	0.87 ± 0.04	0.72 ± 0.04	1.63
Молекула в слое	1.443 ± 0.005	0.95 ± 0.02	0.80 ± 0.02	3.14	1.26 ± 0.02	0.93 ± 0.03	0.79 ± 0.03	2.42
Кластер из двух молекул	2.06 ± 0.01	0.98 ± 0.01	0.40 ± 0.01		1.56 ± 0.01	0.92 ± 0.03	0.71 ± 0.04	

Обозначения: R_G – радиус инерции; I_1, I_2, I_3 – главные моменты инерции ($I_1 > I_2 > I_3$); R_{12} – расстояние между центрами масс молекул в кластере или слое (среднее по всем ближайшим соседям).

ло друга, и система релаксировала к равновесию. Затем температура скачкообразно (каждый раз на 100 К) повышалась до 500 К с последующей релаксацией на каждом шаге. При 400 К наблюдался переход молекул в жидкоподобное состояние, при этом расстояние между центрами масс молекул начинало уменьшаться. Однако времена релаксации кластера при этой температуре превышали несколько наносекунд, в связи с чем все расчеты проводились при 500 К. Равновесные свойства кластеров рассчитывались в течение ~2 нс.

При моделировании монослоя дендримеров рассматривались системы из двух молекул в прямоугольной решетке с периодическими в двух направлениях граничными условиями. Для получения равновесной структуры две молекулы помещались в относительно большую ячейку, а затем система постепенно релаксировала к нулевому давлению при 500 К. Дендримеры DenA(4) при этом образовали хорошую гексагональную решетку, в которой около каждой молекулы на равном расстоянии располагалось шесть соседних. Равновесная же структура мономолекулярного слоя DenC(5) заметно отличалась от гексагональной: расстояние до четырех ближайших соседних молекул было равно 2.42 нм, а до двух других – 3.17 нм. Как оказалось, время релаксации дендримеров в слое было в 2–3 раза меньше, чем у кластера из тех же молекул, тем не менее равновесные траектории и в этом случае рассчитывались в течение 2 нс.

В табл. 2 приведены параметры, характеризующие размер и форму молекул во всех рассмотренных случаях и расстояния между центрами масс молекул в кластере и в слое. Первое, на что хочется обратить внимание: расстояние между ближайшими соседями в слое больше, чем в кластере на 13% для DenA(4) и на 48% для DenC(5). Это означает, что взаимодействие дендримеров в кластере более сильное, чем в слое, причем для более “мягкого” DenC(5) этот эффект выражен сильнее. Из табл. 2 видно также, что DenA(4) не-

сколько больше по размеру DenC(5) и имеет форму, более близкую к сферической. Радиус инерции и отношение главных моментов инерции DenA(4) практически не изменяются при образовании кластера и слоя, в то время как радиус инерции DenC(5) несколько возрастает в слое и еще больше – в кластере. Становится заметной и асимметрия молекул DenC(5) в кластере. Интересно сравнить также форму кластера из двух молекул. Как видно из табл. 2, оба кластера хорошо аппроксимируются вытянутым в одном направлении эллипсоидом вращения. Однако, если асимметрия кластера из молекул DenC(5) невелика, то кластер из DenA(4) заметно вытянут вдоль оси, соединяющей центры масс молекул.

Для более детального анализа взаимодействия дендримеров были построены гистограммы распределения числа атомов в слоях, которые образованы равностоящими плоскостями, перпендикулярными линии, соединяющей центры масс дендримеров (см. рис. 2). Видно, что в кластерах молекулы более асимметричны и глубоко проникают друг в друга. Количественно это взаимопроникновение можно оценить по числу атомов, попадающих в область молекулярного перекрытия гистограмм (N_{in} на рис. 2). Для кластера DenC(5) почти четверть атомов попадает в эту область, причем заметное их число оказывается вблизи центра масс соседней молекулы. Последнее утверждение было подтверждено и прямым расчетом расстояний до центра масс соседнего дендримера. В слое взаимопроникновение оказалось меньше (~6%), еще меньше оно было в кластере и слое DenA(4) – 3 и 1.5% соответственно.

Эти структурные результаты согласуются с энергетическими данными. Как оказалось, изменения потенциальной энергии молекул при образовании кластера или слоя связаны лишь с изменениями невалентных взаимодействий U_{wv} , что свидетельствует об отсутствии дополнительных валентных напряжений в кластере и слое. Энтальпия образования кластеров для обоих дендриме-

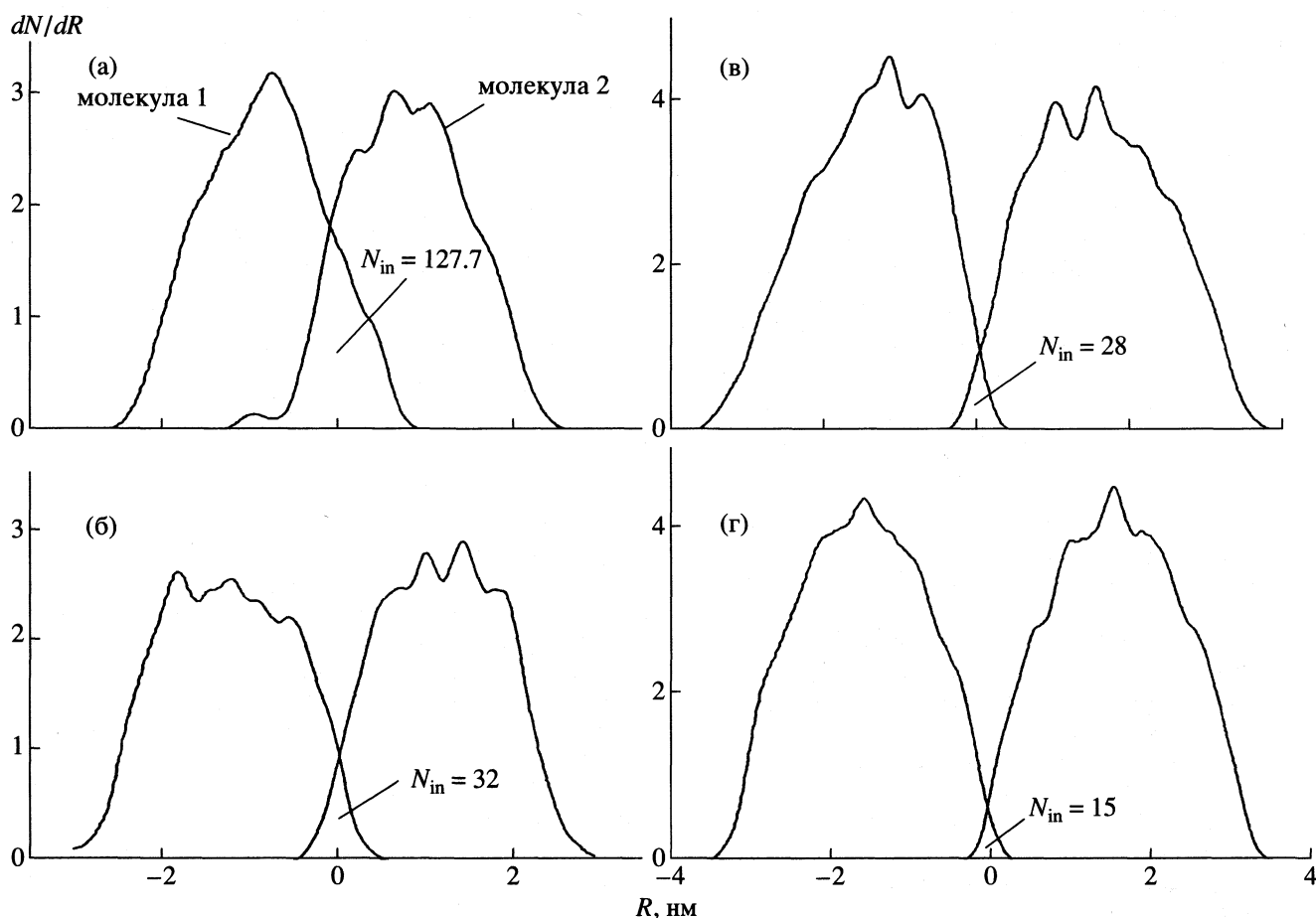


Рис. 2. Гистограммы распределения числа атомов в слоях, которые образованы равностоящими плоскостями (с шагом 0.01 нм), перпендикулярными линии, соединяющей центры масс дендримеров. Усреднение проводилось по равновесному участку траектории (2000 пс), а для слоев дендримеров и по всем ближайшим соседям, N_{in} – число атомов в области молекулярного перекрытия; а, б – DenC(5); в, г – DenA(4); а, в – кластер, б, г – мономолекулярный слой.

ров была практически одинакова (см. табл. 3), при этом у молекул DenC(5) большая по абсолютной величине энергия межмолекулярных невалентных взаимодействий $U_{vw, inter}$ в значительной степени компенсировалась уменьшением внутримолекулярной энергии невалентных взаимодействий $U_{vw, intra}$. Отношение $\delta U_{vw} = U_{vw, inter}/U_{vw, intra}$

позволяет оценить вклад различных составляющих невалентных взаимодействий. Как видно из табл. 3, величины δU_{vw} хорошо коррелируют с N_{in} (рис. 2).

Таким образом, полученные в численных экспериментах данные свидетельствуют о том, что взаимодействие дендримеров достаточно боль-

Таблица 3. Энергетические параметры, характеризующие взаимодействие дендримеров в кластерах и монослоях (ккал/моль)

Den	$-\Delta U_{pot}^{cl} \pm 15$	$-U_{vw, inter}$	δU_{vw}	$-\Delta U_{pot}^{lay}$	$-U_{vw, inter}$	δU_{vw}
	Кластер			Слой		
DenA(4)	50	100 ± 10	0.12	180 ± 30	65 ± 6	0.05
DenC(5)	45	250 ± 20	0.46	220 ± 10	91 ± 7	0.16

Обозначения: ΔU_{pot}^{cl} и ΔU_{pot}^{lay} – удельное (на одну молекулу дендримера) изменение внутренней энергии при образовании соответственно кластера и монослоя; $U_{vw, inter}$ – энергия взаимодействия двух молекул в кластере или между ближайшими соседями в слое; δU_{vw} – отношение $U_{vw, inter}$ к внутримолекулярной энергии невалентных взаимодействий одной молекулы $U_{vw, intra}$.

ших, но еще не предельных генераций в малых кластерах могут существенно отличаться от их взаимодействия в мономолекулярных слоях. Кластер из двух дендримеров в плохом растворителе может иметь почти сферическую форму, а образующие его дендримеры при этом заметно деформируются и глубоко проникают друг в друга, что приводит к увеличению внутримолекулярной вязкости. Однако в монослое, когда дендример находится в окружении других таких же молекул, он деформируется заметно меньше, и взаимодействие дендримеров ограничено лишь небольшой областью на их периферии. Можно ожидать, что в блоке, когда количество ближайших соседей в 2 раза больше, чем в слое, этот эффект может быть выражен еще сильнее. В этом случае взаимодействие дендримеров еще в большей степени будет соответствовать взаимодействию мягких сфер, а не макромолекул, что объясняет и аномальную вязкость дендримеров, и сохранение ньютоновского потока их концентрированных растворов при высоких сдвиговых скоростях [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddar W.A. III // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1990. V. 29. P. 138.
2. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F. // *Dendritic Macromolecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*. VCH: Weinheim, Germany, 1996. P. 250.
3. Fischer M., Vögtle F. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1999. V. 38. P. 885.
4. de Gennes P.G., Hervet H. // *J. Phys. Lett. Fr.* 1983. V. 44. P. L351.
5. Мазо М.А. // *Физика кластеров. Кластеры в плазме и газах*, Пушкино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1997. С. 160.
6. Scherrenberg R., Coussens B., Van Vliet P. et al. // *Macromol.* 1998. V. 31. P. 456.
7. Ребров А.В., Фадеев М.А., Озерин А.Н. // *Докл. РАН.* 1998. Т. 360. С. 224.
8. Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 1665.
9. Mazo M.A., Gusarova E.B., Balabaev N.K. // *Abstr. the 3rd Intern. Symp. "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems"*. S.-Peterburg, 1999. P. P065.
10. Burchard W. // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V. 143. P. 113.
11. Narayanan V.V., Newkome G.R. // *Dendrimers, Topics in Current Chemistry*, 1998. P. 19.
12. Мазо М.А., Шейко С.С., Перов Н.С. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1997. Т. 61. С. 1728.
13. Мазо М.А., Шейко С.С., Лемак А.С., Балабаев Н.Н. // *Свойства веществ и строение молекул*. Тверь: ТГУ, 1998. С. 90.
14. Мазо М.А., Шейко С.С., Жулин П.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1998. Т. 62. С. 1098.
15. Mazo M.A., Zhilin P.A., Gusarova E.B. et al. // *J. Mol. Liq.* 1999. V. 82. P. 105.
16. Weiner S.J., Kollman P.A., Case D.A. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 765.
17. Allinger N.L. // *Ibid.* 1977. V. 99. P. 8127.
18. Balabaev N.K., Lemak A.S. // *Proc. SPIE*, 1993. V. 192. P. 375.
19. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F. et al. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684.
20. Lemak A.S., Balabaev N.K. // *Molec. Simulation.* 1994. V. 13. P. 177.
21. Uppuluri S., Keinath S.E., Tomalia D.A., Dvornic P.R. // *Macromol.* 1998. V. 31. P. 4498.

МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ ПОЛЯРНЫХ ДИАЦИЛГЛИЦЕРОЛИПИДОВ В СЛОЯХ

© 2000 г. А. Л. Рабинович*, П. О. Рипатти*, Н. К. Балабаев**

* Российская академия наук, Карельский научный центр, Институт биологии, Петрозаводск

** Институт математических проблем биологии, Пуццо Московской области

Методом молекулярной динамики исследованы монослои, состоящие из молекул полярных диацилглицеролипидов, в одной из цепей которых содержатся двойные связи *цис*- (от 1 до 6; 18:0/18:1 ω 9cis, 18:0/18:2 ω 6cis, 18:0/18:3 ω 3cis, 18:0/20:4 ω 6cis и 18:0/22:6 ω 3cis), а также из молекул 18:0/18:0, в жидкокристаллическом состоянии с целью установления зависимости между структурой и свойствами упорядочения липидных молекул мембранных систем. Вычислены ориентационные функции распределения C–H-связей углеводородных цепей липидных молекул относительно нормали к поверхности слоев и соответствующие параметры порядка. Выявлены общие свойства и различие в упорядочении связей насыщенной и ненасыщенных цепочек молекул. Результаты расчетов сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

Исследование моно- и бислоев, образованных липидными молекулами с ненасыщенными и, в особенности, полиненасыщенными углеводородными цепями, представляет огромный интерес, поскольку подобные системы являются моделями реальных биомембран. Экспериментальные данные о свойствах молекул ненасыщенных липидов и их ассоциатов крайне ограничены. Этот дефицит в последние годы постепенно восполняют данные компьютерного моделирования обсуждаемых систем методами Монте-Карло и молекулярной динамики [1, 2], в том числе и слоев, состоящих из полиненасыщенных липидных молекул [3–7].

В настоящей работе приведены результаты, полученные моделированием методом молекулярной динамики шести гомогенных монослоев, состоящих из молекул полярных диацилглицеролипидов 18:0/18:0, 18:0/18:1 ω 9cis, 18:0/18:2 ω 6cis, 18:0/18:3 ω 3cis, 18:0/20:4 ω 6cis и 18:0/22:6 ω 3cis. Условия отвечали жидкокристаллическому состоянию мембран реальных молекул фосфатидилхолинов (ФХ). Рассчитаны параметры порядка связей C–H углеводородных цепей молекул относительно нормалей к поверхности монослоев и ориентационные функции распределения связей.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

При расчете энергии каждого монослоя выделяли три составляющие: сумму энергий липидных молекул ΣU_{intra} , межмолекулярную энергию U_{inter} и энергию взаимодействия ΣU_{surf} всех молекул с поверхностью. Энергию отдельной молекулы U_{intra} представляли суммой энергий ее ва-

лентных связей ΣU_b и углов ΣU_a , невалентных взаимодействий $\Sigma \Sigma U_{\text{nb}}$, торсионных углов ΣU_t , неплоских отклонений ΣU_{oop} атомов при двойных связях и группах C=O (т.е. энергия U_{oop} вычислялась в тех случаях, когда один из атомов C имел строго три валентных соседа). Stereoхимическое строение всех липидных молекул воспроизведено строго, лишь головная группа молекул, как и в работах [3–7], была аппроксимирована эффективным атомом; поверхность монослоя представлена плоскостью (рис. 1). Компоненты энергии имели вид:

$$U_b = K_l(l - l_0)^2, \quad U_a = K_\theta(\theta - \theta_0)^2,$$

$$U_t = W_\phi[1 + \delta \cos(n_0\phi)],$$

$$U_{\text{oop}} = W_v[1 - \cos(2\phi)],$$

$$U_{\text{nb}} = U_{\text{LJ}}(r_{ij}) - U_{\text{LJ}}(R_{\text{int}}) \quad \text{при } r_{ij} < R_{\text{int}},$$

$$U_{\text{nb}} = 0 \quad \text{при } r_{ij} \geq R_{\text{int}},$$

где $U_{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6]$ – потенциал Леннард-Джонса, l – валентная связь, θ – валентный угол, ϕ – торсионный угол, r_{ij} – расстояние между атомами i и j , разделенными тремя и более валентными связями. Энергия $U_{\text{inter}} = \Sigma \Sigma U_{\text{nb}}$, суммирование проводится по всем парам атомов разных молекул, а $U_{\text{surf}} = U_{\text{gphil}} + \Sigma U_{\text{gphob}}$, суммирование – по всем атомам данной молекулы. Здесь $U_{\text{gphil}} = (1/2)C_{\text{bot}}(Z - Z_{\text{bot}})^2$ – энергия взаимодействия головного “атома” молекулы с поверхностью моно-

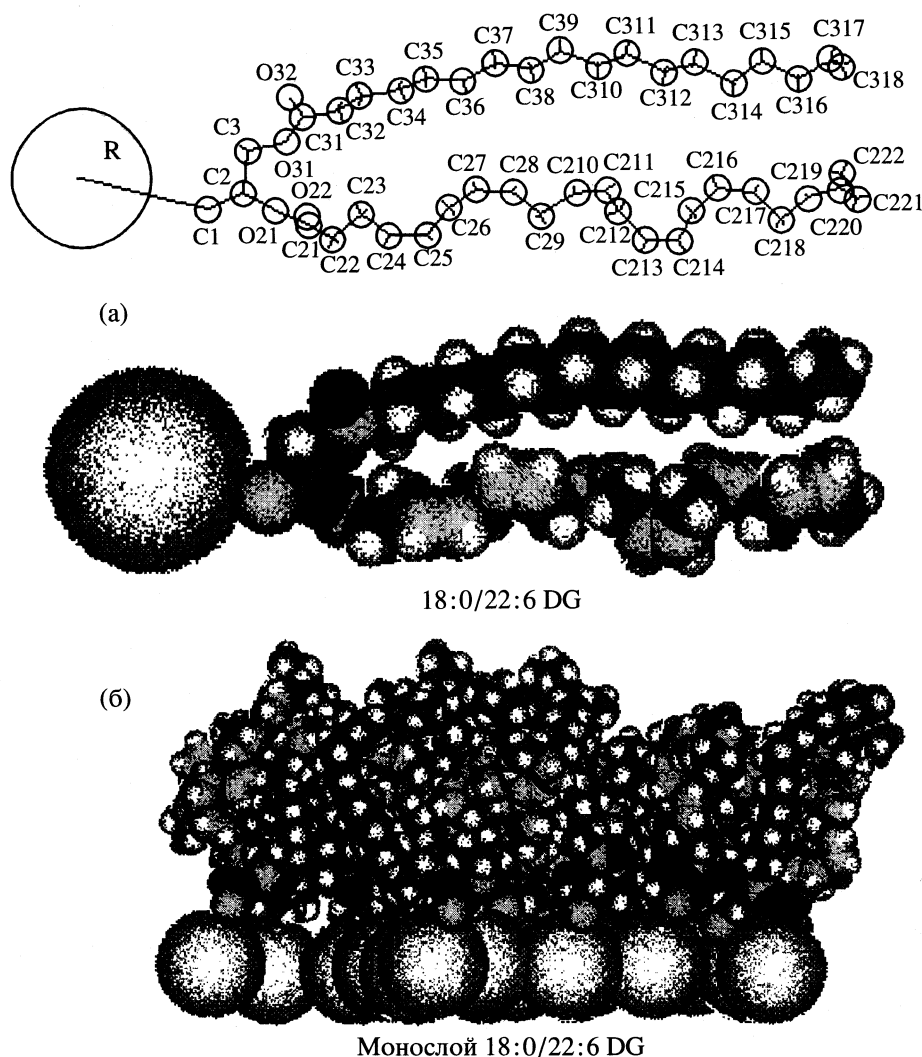


Рис. 1. Структура модельной молекулы диацилглицеролипида (DG) 18:0/22:6 ω 3cis (а), и фрагмент соответствующего монослоя (б, представлена 1/3 расчетной ячейки – 16 молекул). Нумерация атомов согласно работе [8]; первая цифра в обозначениях (2 или 3 в C2k, C3k; k = 1, 2, ..., 21) относится к жирнокислотной цепи, присоединенной к углероду глицерина C2 или C3; k – номер атома углерода в цепи. Двойные связи (цис-) цепи 2 для рассмотренных монослоев расположены: между атомами углерода 9 и 10 в молекуле 18:0/18:1 ω 9cis; атомами 9–10, 12–13 в 18:0/18:2 ω 6cis; 9–10, 12–13, 15–16 в 18:0/18:3 ω 3cis, 5–6, 8–9, 11–12, 14–15 в 18:0/20:4 ω 6cis и 4–5, 7–8, 10–11, 13–14, 16–17, 19–20 в молекуле 18:0/22:6 ω 3cis.

слоя, а U_{gphob} – энергия взаимодействия с поверхностью остальных атомов липидной молекулы.

$$U_{\text{gphob}} = C_{\text{srb}}[(R_{\text{srb}}/Z)^9 - 3(R_{\text{srb}}/Z)^3 + 2]$$

при $0 < Z = R_{\text{srb}}$,

$$U_{\text{gphob}} = 0 \text{ при } Z > R_{\text{srb}}.$$

В исходном положении молекулы целиком располагаются над плоскостью $Z_0 = 0$. Параметры потенциальных функций приведены в табл. 1–3 (см. также работы [9–11]); $W_v = 11.6$ ккал/моль, $R_{\text{int}} = 10.5$ Å, $C_{\text{bot}} = 10.0$ ккал/моль, $Z_{\text{bot}} = 1.5$ Å, $C_{\text{srb}} = 1.0$ ккал/моль, $R_{\text{srb}} = 1.5$ Å. Для расчета параметров невалентных взаимодействий ϵ_{ij} и σ_{ij} исполь-

зованы комбинационные правила: $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$, $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$.

Параметры потенциалов Леннарда-Джонса (ϵ_{ii} , ккал/моль, и σ_{ii} , Å) приведены ниже:

Атом	СТ	С	О	OS	Н	Cl	R
ϵ_{ii}	0.039	0.100	0.228	0.228	0.038	0.100	0.500
σ_{ii}	3.617	3.617	2.860	2.860	2.450	3.920	7.127

Расчетная ячейка каждого монослоя с периодическими граничными условиями по осям X и Y содержала 48 молекул данного вида, ось Z совпадала с нормалью к монослою. При интегрировании уравнений движения использована схема Верле [12], релаксационные участки составляли

Таблица 1. Параметры потенциальных функций валентных связей

K_l , ккал/(моль Å ²)	l_0 , Å	Атом 1	Атом 2
549.0	1.333	C	C
310.0	1.535	СТ	СТ
317.0	1.507	C	СТ
450.0	1.370	C	OS
570.0	1.220	C	O
320.0	1.440	СТ	OS
367.0	1.085	C	H
340.0	1.100	СТ	H
310.0	1.535	СТ	C1
100.0	5.500	C1	R

Обозначения: СТ – тетраэдрический углерод, C – углерод при двойной связи, C1 – объединенный атом, представляющий CH₂-группу (рис. 1), OS – атом кислорода эфирной группы, O – атом кислорода карбонила, H – водород, R – головная группа молекулы.

~500 пс, длина расчетных траекторий 1500 пс для каждого монослоя. Имитацию проводили при заданных согласно работе [13] температуре T термостата ($T = 303$ К для монослоев, состоящих из ненасыщенных молекул и $T = 326$ К для 18:0/18:0 – это выше температур плавления молекул аналогичных ФХ [14]) и постоянном давлении. Шаг численного интегрирования уравнений движения 0.001 пс. Средние площади на одну молекулу в обсуждаемых машинных экспериментах были равны 65.6 Å² (для монослоя 18:0/18:0), 66.2 Å² (18:0/18:1ω9cis), 66.1 Å² (18:0/18:2ω6cis), 67.4 Å² (18:0/18:3ω3cis), 70.6 Å² (18:0/20: 4ω6cis) и 71.4 Å² (18:0/22:6ω3cis). Эти значения площадей близки к экспериментальным для мембран реальных молекул ФХ при указанных температурах [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее детальную информацию о характере упорядочения связей в монослое содержат ориентационные функции распределения этих связей относительно нормали к поверхности монослоя. В общем случае плотность вероятности $\rho_b(\beta, \phi)$ состояний вектора-связи **b** (C–H, C–C, C=C, C–O, C=O) молекулы в сферической системе координат β, ϕ (где β – угол связи с нормалью, ϕ – угол в плоскости поверхности) в аналитической записи имеет вид

$$\rho_b(\beta, \phi) = \frac{\pi 2\pi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp[-U(\beta, \phi)/k_B T] \times \sin \beta d\beta d\phi}$$

Таблица 2. Параметры потенциальных функций валентных углов

K_θ , ккал/(моль рад ²)	θ_0 , град	Атом 1	Атом 2	Атом 3
40.0	112.0	СТ	СТ	СТ
63.0	112.0	C	СТ	СТ
50.0	109.5	C	СТ	H
50.0	109.5	СТ	СТ	OS
60.0	113.0	СТ	OS	C
50.0	109.5	СТ	СТ	H
50.0	109.5	H	СТ	OS
35.0	109.5	H	СТ	H
80.0	114.0	СТ	C	OS
80.0	124.0	O	C	OS
80.0	122.0	O	C	СТ
70.0	125.0	СТ	C	C
63.0	112.0	C	СТ	C
35.0	117.0	H	C	СТ
35.0	118.0	H	C	C
40.0	109.5	СТ	СТ	C1
50.0	109.5	H	СТ	C1
50.0	109.5	C1	СТ	OS
50.0	109.5	СТ	C1	R

Таблица 3. Параметры потенциальных функций торсионных углов

W_ϕ , ккал/моль	n_0	Атом 1	Атом 2	Атом 3	Атом 4	δ
0.16	3	X	СТ	СТ	X	+1
0.16	3	СТ	СТ	C	C	-1
0.16	3	C	СТ	C	C	-1
0.16	3	H	СТ	C	C	-1
0.16	3	СТ	СТ	C	H	+1
0.16	3	C	СТ	C	H	+1
0.16	3	H	СТ	C	H	+1
0.0	1	СТ	СТ	C	O	0
0.0	1	СТ	СТ	C	OS	0
0.0	1	H	СТ	C	O	0
0.16	3	H	СТ	C	OS	+1
0.383	3	H	СТ	OS	C	+1
0.383	3	СТ	СТ	OS	C	+1
0.383	3	C1	СТ	OS	C	+1
2.25	2	СТ	C	OS	СТ	-1
2.25	2	O	C	OS	СТ	-1
6.65	2	X	C	C	X	-1
0.48	3	H	СТ	C1	R	+1
0.48	3	СТ	СТ	C1	R	+1
0.48	3	R	C1	СТ	OS	+1

Примечание. Символ X означает, что данное положение может занимать любой атом.

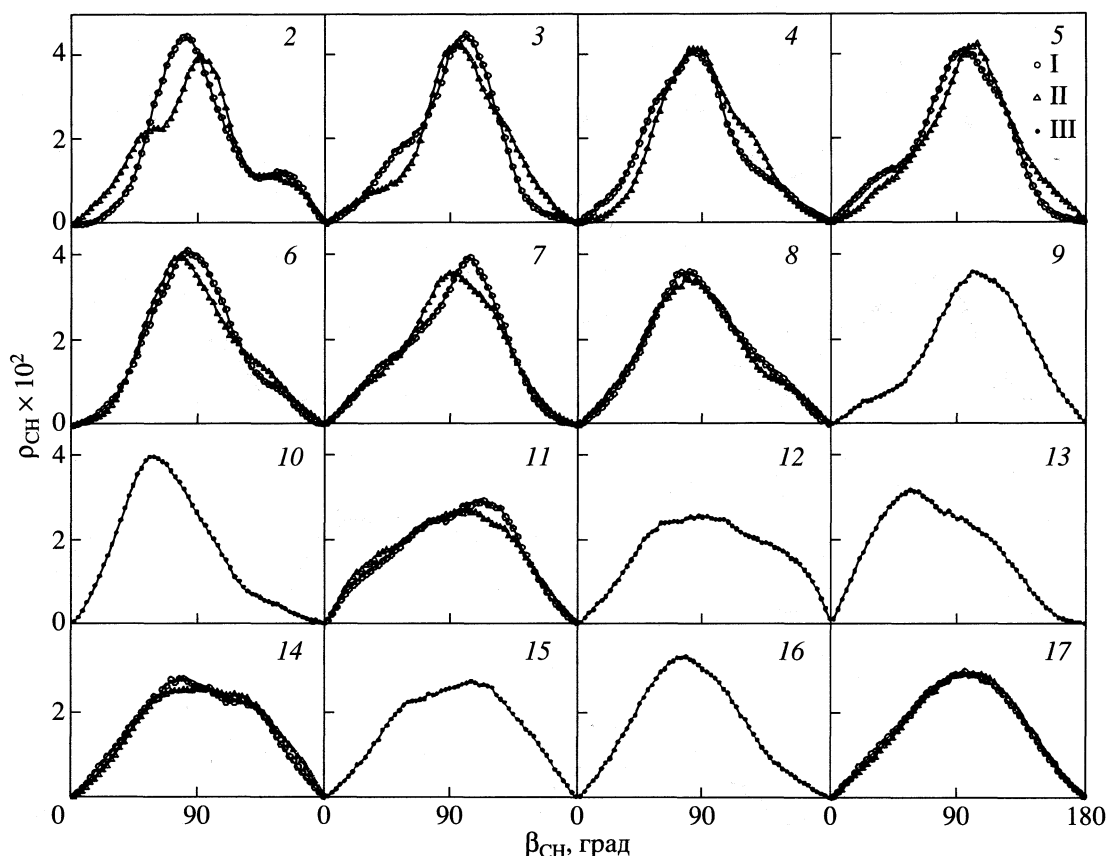


Рис. 2. Гистограммы функций распределения $\rho_{\text{CH}}(\beta_{\text{CH}})$ ориентаций векторов связей С–Н цепи 18:3 ω 3cis в монослое 18:0/18:3 ω 3cis (48 молек./яч.) относительно нормали к его поверхности, для различных номеров k атомов углерода (2, 3, ..., 17) согласно номенклатуре рис. 1; I и II – соответственно $(\text{CH})_1$ и $(\text{CH})_2$ в CH_2 -группах, III – СН двойных связей.

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Тогда плотность вероятности $\rho_b(\beta)$ состояний вектора-связи $\mathbf{b}$ молекулы с ориентацией β относительно нормали есть

$$\rho_b(\beta) = \frac{\int_0^{2\pi} \sin\beta \int_0^{2\pi} \exp[-U(\beta, \phi)/k_B T] d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[-U(\beta, \phi)/k_B T] \sin\beta d\beta d\phi},$$

или $\rho_b(\beta) = \rho_0(\beta) \sin\beta$. Тип связи $\mathbf{b}$ будем указывать явно, например, $\rho_b(\beta) \rightarrow \rho_{\text{CH}}(\beta_{\text{CH}})$. В настоящей работе построены функции $\rho_{\text{CH}}(\beta_{\text{CH}})$ для связей С–Н обеих цепей всех монослоев. Расчеты производили численно по записанной траектории: диапазон изменений каждого угла β_{CH} ($0 \leq \beta_{\text{CH}} \leq 180^\circ$) делили на 60 равных интервалов j (по 3 град, $j = 1, 2, 3, \dots, 60$) и вычисляли отношения числа реализаций интервалов j угла β_{CH} к общему количеству состояний – гистограммы функций $\rho_{\text{CH}}(\beta_{\text{CH}})$. Положительным считали направление нормали от поверхности внутрь монослоя и векторов С–Н

от С к Н. Очевидно, смена направления нормали на противоположное приведет лишь к преобразованию $\rho_{\text{CH}}(\beta_{\text{CH}}) \rightarrow \rho_{\text{CH}}(180^\circ - \beta_{\text{CH}})$ для всех связей.

На рис. 2, 3 представлены гистограммы функций $\rho_{\text{CH}}(\beta_{\text{CH}})$ для двух из 12 цепей: 18:3 ω 3cis монослоя 18:0/18:3 ω 3cis и 22:6 ω 3cis монослоя 18:0/22:6 ω 3cis. Аналогичные гистограммы, но в других условиях (при более плотной “посадке” молекул) были рассчитаны ранее для трех монослоев [6, 7]: 18:0/18:1 ω 9cis (средняя площадь на молекулу составляла 48.8 Å²), 18:0/18:2 ω 6cis (51.6 Å²) и 18:0/18:3 ω 3cis (53.0 Å²). Было показано [6, 7], что в этих условиях закономерности ориентационного упорядочения связей липидных цепей в монослоях, в удаленной от поверхности области, качественно соответствуют закономерностям упорядочения внутримолекулярного [16–18], т.е. упорядочения связей таких же изолированных невозмущенных цепей относительно осей наибольшего протяжения их конформаций. Все функции распределения для С–Н-связей оказались мономодальными [6, 7, 16–18], и анализ их формы был проведен по двум характеристикам – положениям максимума и ширине на половине высоты. Оказа-

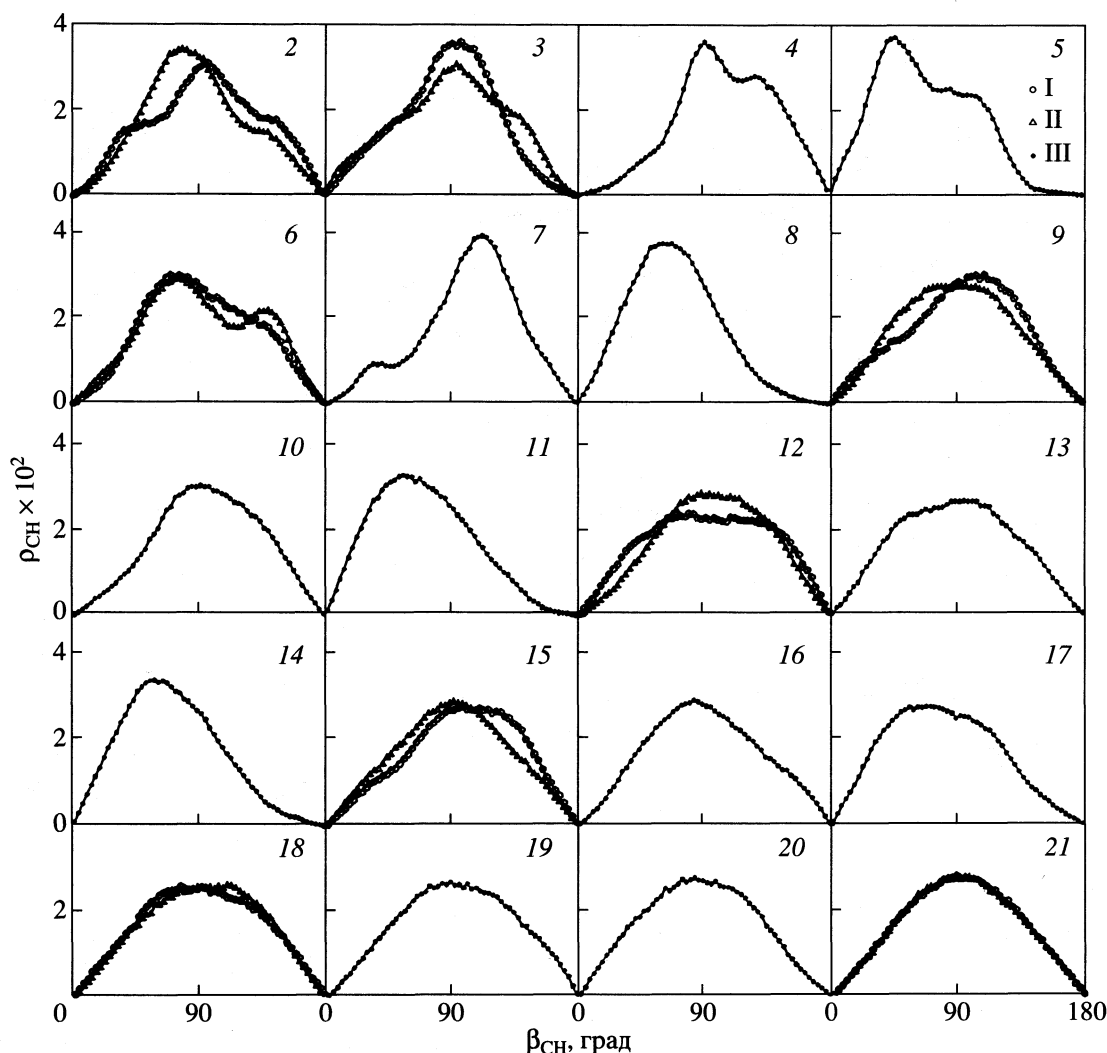


Рис. 3. Гистограммы ориентационных функций распределения $\rho_{CH}(\beta_{CH})$ векторов связей С–Н цепи 22:6 ω 3cis в монослое 18:0/22:6 ω 3cis относительно нормали к его поверхности; обозначения см. рис. 2.

лось, в частности [6, 7, 16–18], что угловые флуктуации (характеризуемые шириной функции распределения) связей С–Н в CH_2 -группах, которые расположены между двойными связями, больше, чем связей С–Н при атомах углерода двойной связи.

Какие изменения претерпевают функции $\rho_{CH}(\beta_{CH})$ с увеличением площади на липидную молекулу в монослоях до значений $\sim 65\text{--}72 \text{ \AA}^2$, отвечающих реальным бислоям ФХ [15] в жидкокристаллическом состоянии?

Расчеты показали, что наиболее характерные свойства, отмеченные ранее, присущи не только молекулам с одной–тремя двойными связями [6, 7], но и полиненасыщенным (рис. 2, 3): ориентационные функции распределения связей с CH_2 -группах, расположенных между двойными связями, шире, чем связей С–Н при двойных связях (эффект уширения [6, 7]). Наличие высоких угловых флук-

туаций у таких CH_2 -групп может быть основой механизма поддержания надлежащей степени “жидкости” биомембран при изменениях условий внешней среды через изменение числа двойных связей *цис*- в липидных цепях. С другой стороны, следует отметить новый эффект: функции $\rho_{CH}(\beta_{CH})$ некоторых связей оказались бимодальными: пики при этом не разделены, в большинстве случаев имеется размытое “плечо” у основного максимума (как на рис. 2, 3). Мономодальными остались почти все функции $\rho_{CH}(\beta_{CH})$ в цепях 18:0 монослоев (функции, усредненные по парам связей в CH_2 -группах), кроме функций С–Н-связей второго и третьего атомов углерода в монослоях 18:0/18:0, 18:0/18:1, 18:0/18:2 и 18:0/18:3; в последних также проявились “плечи” при основных максимумах.

Поскольку бимодальность функции $\rho_{CH}(\beta_{CH})$ свидетельствует о сосуществовании двух групп

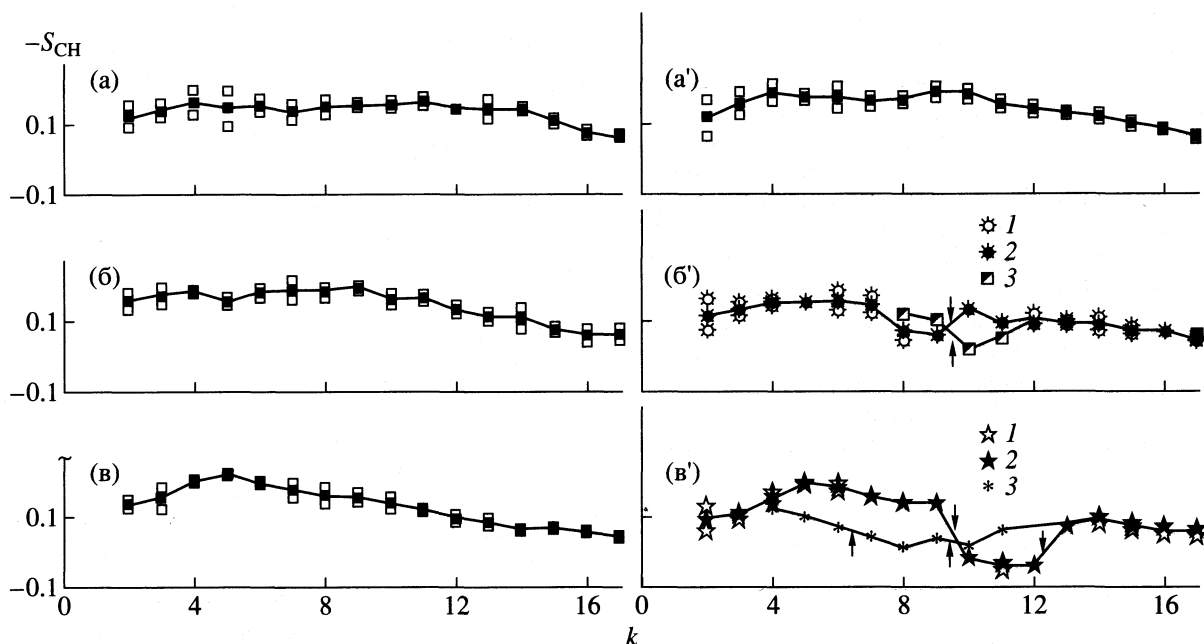


Рис. 4. Параметры порядка $-S_{CH}$ связей С–Н углеводородных цепей молекул диацилглицеролипидов в модельных монослоях 18:0/18:0 (а, а'), 18:0/18:1 ω 9cis (б, б') и 18:0/18:2 ω 6cis (в, в') относительно нормалей к их поверхности; цепь: а – 18:0 (3-D); б, в – 18:0; а' – 18:0(2-D), б' – 18:1 ω 9cis, в' – 18:2 ω 6cis. Расчет проведен методом молекулярной динамики (см. текст). Для CH_2 -групп значения $-S_{CH}$ приведены раздельно по каждой связи С–Н (1), а также усредненные в паре (2). Стрелками обозначены местоположения двойных связей в цепях. Величина доверительных интервалов (отвечающих 95%-ной надежности согласно t -распределению Стьюдента) не превышает размеров условных символов; 3 – экспериментальные значения параметров $|S_{CD}|$, полученные методом 2H ЯМР для цепи 18:1 ω 9cis в бислое 16:0/18:1 ω 9cis ФХ при 300 К [19] (б') и для цепи 18:2 ω 6cis в бислое 16:0/18:2 ω 6cis ФХ при 313 К [20] (в').

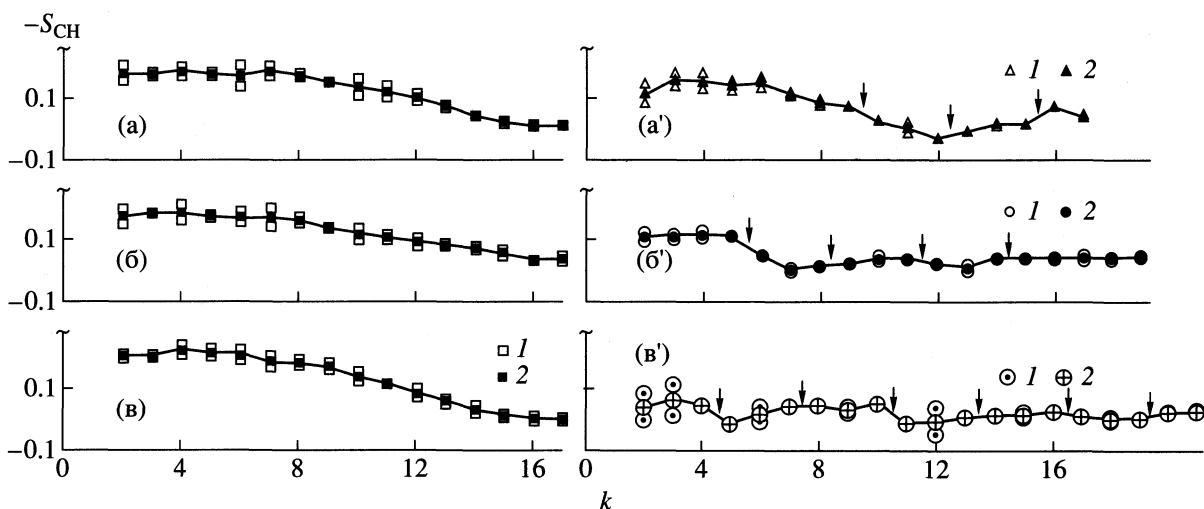


Рис. 5. Расчетные параметры порядка $-S_{CH}$ связей С–Н углеводородных цепей молекул диацилглицеролипидов в модельных монослоях 18:0/18:3 ω 3cis (а, а'), 18:0/20:4 ω 6cis (б, б') и 18:0/22:6 ω 3cis (в, в') относительно нормалей к их поверхности: а–в – цепь 18:0, а' – 18:3 ω 3cis, б' – 20:4 ω 6cis, в' – 22:6 ω 3cis, 1, 2 – см. рис. 4.

конформационных состояний, возможно расщепление соответствующих параметров порядка $S_{CH} = (3\langle \cos^2 \beta_{CH} \rangle - 1)/2$; угловые скобки означают усреднение. Так, экспериментальный спектр 2H ЯМР для связей С–Н второго атома углерода ненасыщенной цепи молекул ФХ в бислое состоит из

двух дублетов [19]. В настоящей работе мы вычислили параметры порядка всех связей С–Н для каждой цепи всех монослоев, но эффект бимодальности не учитывали вследствие слабого разрешения пиков. Результаты расчета представлены на рис. 4, 5. Полученные профили цепей 18:0

соответствуют известным профилям насыщенных цепей липидов в бислоях – имеют участки “плато”, градиент к свободному концу цепи, величина $-S_{CH}$ понижается вблизи поверхности. Профили ненасыщенных цепей имеют прогибы в области локализации двойной связи, а величины $|S_{CH}|$ уменьшаются с ростом степени ненасыщенности цепи (что отвечает результатам [17, 18]). Расчетные профили $-S_{CH}$ ненасыщенных цепей в монослоях 18:0/18:1 ω 9cis и 18:0/18:2 ω 6cis согласуются с имеющимися экспериментальными данными (рис. 4, 5). Для остальных монослоев профили параметров порядка связей предсказаны.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-04-48247).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pastor R.W. // Current Opinion Struct. Biol. 1994. V. 4. P. 486.
2. Tobias D.J., Tu K., Klein M.I. // Curr. Opin. Colloid and Interface Sci. 1997. V. 2. P. 15.
3. Рабинович А.Л., Рупатти П.О., Балабаев Н.К. // Структура и динамика молекулярных систем. Ч. 1. Йошкар-Ола; Казань; М., 1998. С. 75.
4. Balabaev N.K., Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Kornilov V.V. // Proc. of SPIE. 1998. V. 3345. P. 198.
5. Балабаев Н.К., Рабинович А.Л., Рупатти П.О., Корнилов В.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 686.
6. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K. // Proc. of SPIE. 1999. V. 3687. P. 175.
7. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K. // J. Biol. Phys. 1999. V. 25. № 2. P. 245.
8. Sundaralingam M. // Ann. N.Y. Acad. Sci. USA. 1972. V. 195. P. 324.
9. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 19. P. 5179.
10. Stouch T.R., Ward K.B., Altieri A., Hagler A.T. // J. Comput. Chem. 1991. V. 12. № 8. P. 1033.
11. Kim E.-G., Mattice W.L. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 7. P. 6242.
12. Allen M.P., Tildesley P.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.
13. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
14. Holte L.L., Peter S.A., Sinnwell T.M., Gawrish K. // Biophys. J. 1995. V. 68. № 6. P. 2396.
15. Separovic F., Gawrish K. // Ibid. 1996. V. 71. P. 274.
16. Рабинович А.Л., Рупатти П.О. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 681.
17. Рабинович А.Л., Рупатти П.О. // Докл. АН. 1999. Т. 364. № 2. С. 264.
18. Рабинович А.Л., Рупатти П.О. // Биол. мембраны. 1999. Т. 16. № 5. С. 563.
19. Seelig J., Waespe-Sarcevic N. // Biochemistry. 1978. V. 17. P. 3310.
20. Baenziger J.E., Jarrell H.C., Hill R.J., Smith I.C.P. // Ibid. 1991. V. 30. P. 894.

**МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

УДК 539.199:535.34:541.621.2

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ
В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ ПО ДАННЫМ МЕТОДА
КОНФОРМАЦИОННЫХ ЗОНДОВ**

© 2000 г. Д. И. Камалова*, А. А. Столов*, С. А. Петрова**, А. Б. Ремизов**

* Казанский государственный университет

** Казанский государственный технологический университет

Получены и проанализированы данные метода конформационных зондов для широкого круга зондов и полимерных матриц.

Локальная динамика, релаксационные переходы и распределение свободного объема в полимерах весьма интенсивно изучаются различными методами [1–3]. Значительная часть данных была получена с использованием молекулярных зондов, вводимых в полимерную матрицу. Известно большое число различных зондов [4–8], которые можно разделить на два класса, в одном из них исследуется подвижность молекул-зондов как целого (т.е. трансляционная или вращательная диффузия), а в другом – изучаются их внутримолекулярные превращения. К последнему классу можно отнести флуоресцентные, фосфоресцентные и фотохромные зонды. Каждый зонд позволяет получать информацию о различных аспектах локальной динамики, релаксационных переходах и распределении свободного объема в стеклообразных полимерах. Данные, полученные с помощью различных зондов, взаимно дополняют друг друга.

Ранее нами изучалось конформационное поведение некоторых низкомолекулярных соединений, введенных в аморфные стеклообразные полимеры в качестве зондов [9, 10]. Было предложено исследовать температурное смещение конформационного равновесия для анализа природы вторичных релаксационных переходов и распределения свободного объема в полимерах. Понижение температуры вызывает перераспределение концентраций конформеров, если между ними существует термодинамическое равновесие. Концентрации конформеров не меняются с изменением температуры, если конформационные переходы не происходят (конформационное равновесие заморожено). Смещение конформационного равновесия может быть зарегистрировано с помощью ИК-спектроскопии поглощения. Методика таких исследований достаточно хорошо разработана (см., например, [11]).

Было показано, что каждая система полимер + зонд характеризуется определенной температурой (T_f), ниже которой конформационное равновесие заморожено. Вообще говоря, заморажива-

ние равновесия происходит при такой температуре, когда энергии теплового движения не хватает для преодоления энергетического барьера, разделяющего конформации. Этот барьер определяется как внутри-, так и межмолекулярными взаимодействиями. Первые из них создают барьер внутреннего вращения молекул зондов в газах и неполярных растворителях. Для многих молекул такие барьеры известны (см., например, [12]). Возникновение барьера, связанного с межмолекулярными взаимодействиями, обусловлено тем, что для осуществления конформационного перехода молекула зонда должна находиться в полимере в полости (“дырке”) соответствующих размеров. Следовательно, в этом случае барьер связан с процессами, происходящими в полимерной матрице. В частности, он связан с размерами “дырки” (иными словами, с распределением свободного объема в полимере). Кроме того, кажется логичным полагать, что при температурах выше T_f имеется локальная подвижность таких фрагментов полимерных цепей, которые близки по своим параметрам к вращающимся фрагментам молекул-зондов.

Настоящая работа посвящена развитию метода конформационных зондов на основе получения и анализа данных как для более широкого круга зондов, так и для большего числа полимерных матриц.

В качестве зондов использовали 1,2-бромфторэтан (БФЭ), 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), метилдихлорфосфат $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$ (МДХФ), 1,1,2,2-тетрабромэтан $(\text{CHBr}_2)_2$ (ТБЭ), *транс*-1,2-дихлорциклогексан (ДХЦГ), 1,2-ди(*n*-бромфенил)этан (ДПБФЭ).

Полимерными матрицами служили полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ), полиметилметакрилат (ПММА), поливинилацетат (ПВА), поливинилбутираль (ПВБ), полипропилен (ПП), полибутадиен (ПБД), полиизобутилен (ПИБ), полиэтилакрилат (ПЭА) и полибутилметакрилат (ПБМА).

Таблица 1. Аналитические ИК-полосы поглощения зондов

Соединение	Конформации	ν , см^{-1}
БФЭ	<i>t</i>	680
	<i>g</i>	450
ДХЭ	<i>t</i>	710
	<i>g</i>	655
МДХФ	<i>t</i>	586, 518
	<i>g</i>	608, 548
ДХЦГ	<i>aa</i>	1006, 699, 616, 498
	<i>ee</i>	909, 747, 514, 448
ТБЭ	<i>t</i>	636
	<i>g</i>	616
ДПБФЭ	<i>t</i>	538
	<i>g</i>	518

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Зонды БФЭ, МДХФ, ДХЦГ и ДПБФЭ синтезировали согласно [13–15]. Коммерческий ДХЭ очищали согласно [16]. ТБЭ (продукт фирмы “Fluka”) чистотой не менее 98% использовали без очистки.

Исследовали следующие полимеры: ПС ($M_n = 10^6$), ПВХ (марка С-70), ПММА ($M_n = 1.3 \times 10^5$), ПА ($M_n = 4.4 \times 10^4$), ПВБ (фирмы “Lauson”), атактический ПП, ПБД ($M_n = 4 \times 10^4$), ПИБ, ПЭА и ПБМА. Полимерные образцы (ПС, ПЭА, ПБМА) представляли собой пленки толщиной 0.02–0.03 мм, которые получали из раствора в хлороформе. Отсутствие растворителя в образцах фиксировали по ИК-спектрам. Пленки из ПП

и ПММА готовили вальцеванием. Пленку ПИБ толщиной 0.5 мм срезали с куска полимера.

Зонды ВФЭ, МДХФ, ДХЦГ, ТБЭ, ДХЭ вводили в полимер из газовой фазы. Время насыщения варьировали в зависимости от исследуемого полимера от 10 мин до 2 сут. Для равномерного распределения зонда в полимере пленки (ПС, ПММА, ПП, ПИБ) выдерживали в вакууме при 60°C в течение нескольких часов. Для ввода ДПБФЭ в полимерную матрицу готовили смеси полимера и ДПБФЭ, содержащие ~5% зонда. Смеси растворяли в хлороформе (ПММА) и тетрагидрофуране (ПВХ). Растворы наносили на пластинки КВг и выдерживали при комнатной температуре 10–15 сут для выпаривания растворителя. Затем пленки толщиной 0.5 мм высушивали в вакууме при 120–170°C в течение нескольких часов.

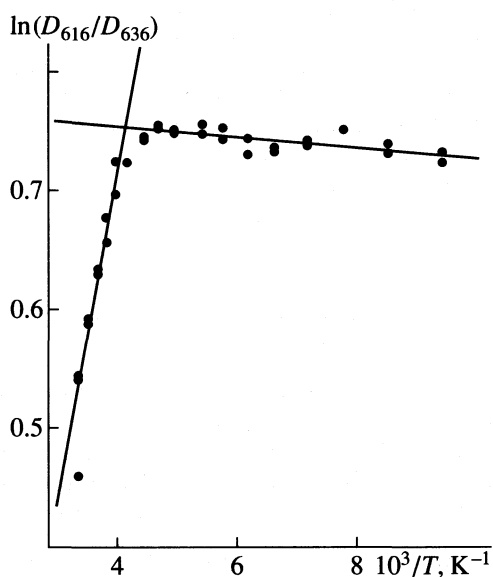
Концентрацию зонда и толщину поглощающего слоя определяли по ИК-спектрам с использованием закона Ламберта–Бугера–Бера. Необходимые коэффициенты поглощения находили из ИК-спектров растворов зонда (или полимера) в растворителях, имеющих диэлектрические проницаемости, близкие к диэлектрическим проницаемостям полимеров. Концентрация зонда составляла 0.5–3%.

ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре Vector 22 фирмы “Bruker”. Низкотемпературные измерения проводили с помощью криостата Carl Zeiss, охлаждаемого жидким азотом. Температуру измеряли термпарой медь–константан с точностью ± 0.5 К. Средняя скорость охлаждения составляла 0.07 К/с. За время одного эксперимента (4–5 ч) для каждого образца регистрировали 30–35 спектров при разных температурах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В жидкостях и растворах БФЭ, ДХЭ, ТБЭ, МДХФ и ДПБФЭ имеется смесь *транс*(*t*)- и *гаус*(*g*)-конформаций, а в жидкости в растворах ДХЦГ существует динамическое равновесие диаксиальной (*aa*) и диэкваториальной (*ee*) конформаций. ИК-спектры различных конформаций этих соединений и термодинамические параметры конформационных равновесий исследовались ранее [12, 14, 15, 17–19]. Аналитические полосы различных конформаций в спектрах зондов, которые использовали при исследованиях ИК-спектров, приведены в табл. 1.

Исследовали температурные зависимости логарифма отношения интенсивностей полос поглощения, относящихся к разным конформерам $\ln(D_A/D_B)$. Эта величина пропорциональна логарифму константы конформационного равновесия ($\ln K$) для молекул зонда в системах полимерная матрица + зонд. Нами обнаружено, что для всех изученных систем эти зависимости состоят из двух линейных ветвей, пересекающихся при температуре T_f (рисунок). При $T > T_f$ наблюдается



Зависимость $\ln(D_{616}/D_{636})$ от T^{-1} для ТБЭ в ПММА; D_{636} и D_{616} — оптические плотности полос поглощения при 636 (*транс*-конформация) и 616 см^{-1} (*гаус*-конформация). Точка пересечения двух ветвей температурной зависимости соответствует $T_f = 239 \pm 9$ К.

Таблица 2. Температуры T_f (K) для систем полимер + зонд

Полимер	БФЭ	ДХЭ	МДХФ	ДХЦГ	ТБЭ	ДПБФЭ
ПС	–	–	144 ± 10	183 ± 21	–	–
ПВХ	–	–	169 ± 7	192 ± 17	–	276 ± 8
ПММА	190 ± 20	195 ± 10	190 ± 14	210 ± 12	239 ± 9	326 ± 18
ПВА	170 ± 20	–	200 ± 13	218 ± 13	–	–
ПВБ	193 ± 25	–	–	213 ± 20	–	–
ПП	157 ± 12	–	–	201 ± 26	184 ± 25	–
ПБД	–	–	148 ± 7	170 ± 15	–	–
ПИБ	200 ± 16	–	–	–	193 ± 7	–
ПЭА	–	–	–	–	247 ± 7	–
ПБМА	–	–	–	–	236 ± 4	–

изменение $\ln K$ с температурой, следовательно, в нашей системе имеет место динамическое равновесие конформаций молекул зонда, которое смещается с изменением температуры. При $T < T_f$ величина $\ln K$ от температуры не зависит, т.е. конформационная подвижность молекул зонда заморожена. Температура T_f названа нами температурой замораживания конформационной подвижности молекул зонда в полимерной матрице. Полученные величины T_f для различных систем полимер + зонд приведены в табл. 2. Для некоторых систем не удалось их получить, поскольку возможность использования того или иного зонда в определенном полимере определяется попаданием аналитических полос различных конформаций зонда в окна прозрачности ИК-спектра полимера.

Для изучения влияния пластификации на свойства системы полимер + зонд нами была изучена концентрационная зависимость конформационной динамики ДХЭ в смеси с ПММА [20]. Обнаружено, что при увеличении концентрации зонда происходит плавное снижение величины T_f : при 60% ДХЭ значение $T_f = 155$ К, что близко к температуре стеклования смеси. Для смесей с концентрацией ДХЭ больше 60% замораживание конформационных переходов происходит при температуре стеклования смеси ДХЭ + ПММА. При концентрациях зондов менее 3% температура стеклования системы полимер + зонд близка к температуре стеклования чистого полимера T_g .

Энергии активации конформационных превращений зондов, обусловленные внутримолекулярными взаимодействиями, таковы, что в жидкостях и растворах молекулы сохраняют конформационную подвижность вплоть до 150 К (ДХЦГ) [11] и 40–70 К (БФЭ, ДХЭ, ТБЭ и МДХЭ). Следовательно, наблюдаемое замораживание конформационных превращений при T_f обусловлено межмолекулярными взаимодействиями, которые, в свою очередь, связаны с локальной подвижностью

полимерных цепей и распределением свободного объема в полимере.

Каждый зонд можно охарактеризовать молекулярным объемом V_p и активационным объемом V_p^* . Последний представляет минимальный объем, необходимый для внутреннего вращения в молекуле зонда и перехода из одной конформации в другую. Эти параметры характеризуют динамику зонда в полимерной матрице. Величины V_p и V_p^* определялись нами как ван-дер-ваальсовы объемы (по аддитивной схеме [21]) всего зонда и его вращающегося фрагмента. Для всех зондов определенная таким образом величина V_p^* отличается от объема, который описывается наименьшей вращающейся группой, не более чем на 10–20%. Разумеется, конформационный переход является результатом сложного движения, включающего как вращательное и трансляционное движение молекулы как целого, так и вращения различных частей молекулы. Определение V_p^* с учетом всех степеней свободы – сложная задача. Поэтому представляется целесообразным использование предложенного выше простого способа оценки V_p^* по аддитивной схеме [21].

Зонды отличаются как по ван-дер-ваальсовым объемам молекул (V_p), так и по минимальным объемам конформационно-подвижных фрагментов (V_p^*), которые лежат в интервалах 71.5–242 и 13.0–108.2 Å³ соответственно. Минимальные значения объемов относятся к БФЭ, а максимальные – к ДПБФЭ (табл. 3).

Представляет интерес сравнить значения T_f для различных зондов, находящихся в одном и том же полимере. Данные табл. 2, 3 подтверждают вывод о том, что чем больше значения V_p и V_p^* , тем выше температура замораживания конформаци-

Таблица 3. Значения V_p и V_p^* для различных зондов, $\text{\AA}^3$

Зонд	V_p	V_p^*	Зонд	V_p	V_p^*
БФЭ	71.5	13.0	ДХЦГ	132.3	≤ 100
ДХЭ	75.2	29.5	ТБЭ	133.0	56.6
МДХФ	96.8	26.3	ДПБФЭ	242.0	108.2

онного равновесия T_f . Так, при введении в ПММА зондов ДХЭ, ТБЭ и ДПБФЭ величина T_f возрастает соответственно росту V_p и V_p^* (табл. 2, 3). Таким образом, можно сделать заключения о том, что при использовании различных зондов в одном и том же полимере имеется корреляция между ван-дер-ваальсовыми размерами зонда и величиной T_f : с ростом размеров зонда растет и величина T_f .

Полученные с помощью метода конформационных зондов данные позволяют оценить средние размеры полости свободного объема в полимере (размеры “дырки”). Действительно, замораживание конформационной подвижности зонда означает, что вблизи введенной молекулы отсутствует полость, размер которой допускает конформационный переход. Так, по нашим данным, можно полагать, что средний объем полости в ПММА

при 239 ± 9 К близок к $56.6 \text{ \AA}^3$. Указанную величину мы сопоставили с полученной методом спектроскопии аннигиляции позитронов (PALS) [22, 23]. Пользуясь этим экспериментальным значением времени жизни τ_3 , мы оценили средний объем полости V_h в ПММА при $T_f = 239 \pm 9$ К, предварительно рассчитав коэффициент объемного расширения полости α_h . Объем V_h оказался равным $38.9 \text{ \AA}^3$. Можно оценить величину “дырки” при $T_f = 326$ К по значению V_p^* для зонда 1,2-дипарабромфенилэтан: она близка к $108 \text{ \AA}^3$. По данным PALS [22], $V_h = 96 \text{ \AA}^3$. Некоторое различие между V_h и V_p^* может быть объяснено выбранным нами подходом к оценке объема конформационно-подвижной группы зонда (V_p^*).

Метод конформационных зондов позволяет оценить вид локальной подвижности, которая замораживается при релаксационном переходе вблизи T_f , исходя из того, что объем конформационно-подвижной группы зонда близок к объему кинетической единицы самого полимера. Весьма большое количество литературных данных по вторичной релаксации имеется для ПММА (табл. 4). Так, один из релаксационных переходов наблюдается при 190 ± 10 К (данные измерений прочности [24], модуля Юнга [25], скорости звука

Таблица 4. Температуры релаксационных переходов (T_{rel}) в ПММА

T_{rel} , К	Отнесение	Метод	Ссылка
188–198	движение метильных групп основной цепи	температурная зависимость жесткости	[24]
190	–	измерение модуля Юнга	[25]
198	движение метильных групп основной цепи	измерение скорости звука	[26]
170	γ -переход	ДИК-спектроскопия	[27]
150–250	–	ЯМР	[25]
289–290	сегментальная подвижность, включающая <i>транс</i> - и <i>гош</i> -переходы в областях с более низкой плотностью (β -релаксация)	ДСК	[28]
278	движение $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ -групп	механическая релаксация	[29]
260–295	β -релаксация	механическая релаксация	[30]
250	замораживание конформационных переходов в чистом полимере	ДИК-спектроскопия	[31]
253	вращение OCH_3 -групп	механическая релаксация	[24]
291	переориентационные и колебательные движения $-\text{OCH}_3$ -групп (β -релаксация)	акустическая релаксация	[26]
277	переориентационные и колебательные движения $-\text{OCH}_3$ -групп (β -релаксация)	измерение скорости звука	[26]
345	вращение $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ -групп вокруг основной цепи	измерение скорости звука	[26]
313	вращение $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ -групп вокруг основной цепи (β -релаксация)	механическая релаксация	[24]
333	подвижность фрагментов, меньших статистических сегментов	механическая релаксация	[24]

[26]). Авторы цитированных работ относили этот релаксационный переход к замораживанию вращения метильных групп, присоединенных к основной цепи ПММА. Вблизи указанной температуры происходит замораживание конформационных переходов в ДХЭ и МДХФ (табл. 2). Величины V_p^* этих зондов находятся в пределах 26–30 Å³. Ван-дер-ваальсов объем группы ОСН₃ составляет 25 Å³ [21], и можно полагать, что данный процесс соответствует замораживанию именно вращения групп ОСН₃. Релаксационный переход при более высокой температуре (239 ± 9 К) соответствует T_f для ТБЭ с $V_p^* = 56.6$ Å³. К приведенному объему близок объем группы С(О)ОСН₃, подвижность которой и замораживается при указанной T_f . Следующий релаксационный переход в ПММА обнаружен в интервале температур 301–345 К методами механической [24] и ультразвуковой [26] релаксации. При этой температуре происходит замораживание конформационных переходов в ДПБФЭ с $V_p^* = 108$ Å³. Следовательно, объем кинетических единиц, ответственных за соответствующий релаксационный процесс, близок к такой величине. Этому условию удовлетворяет мономерное звено ПММА. Отметим, что подобные оценки невозможны только на основе данных, получаемых с помощью релаксационных методов исследования.

При рассмотрении величин T_f одного зонда в разных полимерах обращает на себя внимание то обстоятельство, что в некоторых случаях одним и тем же значениям T_f соответствуют значительно отличающиеся величины V_h , определенные методом PALS. Например, величины T_f для ТБЭ в ПП и ПИБ близки, а соответствующие величины V_h (82 и 48 Å³) существенно отличаются. Подобная картина наблюдается и для ДХЦГ в ПММА и ПП, где значения $T_f = 210$ и 201 К, а значения $V_h = 33$ и 84 Å³ соответственно. По-видимому, температура замораживания конформационной подвижности зонда определяется не только размерами “дырки”, но и подвижностью окружающих зонд полимерных цепей. Иными словами, играет роль “жесткость” стенок полости. Судя по имеющимся данным о температурной зависимости V_h (полученным методом PALS), вторичные релаксационные переходы не отражаются на размерах “дырок”. Вероятно, указанные переходы влияют лишь на жесткость стенок. Разумеется, это лишь предварительные соображения, а решение данной задачи требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morawetz H. // J. Lumin. 1989. V. 43. P. 59.
2. Ediger M.D. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1991. V. 42. P. 225.
3. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. 256 с.
4. Kanato H., Tran-Cong Q., Hua D.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 7907.
5. Blackburn F.R., Cicerone M.T., Eliger M.D. // J. Polymer Sci. (B). 1994. V. 32. P. 2595.
6. Kobayashi Y., Haraya K., Hattori S., Sasuga T. // Polymer. 1994. V. 36. P. 925.
7. Bartos J., Hlouskova Z. // Ibid. 1993. V. 34. P. 4570.
8. Муравьева Н.Л., Щанов А.Н., Булатов В.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. С. 782.
9. Stolov A.A., Kamalova D.I., Remizov A.B., Zgadzai O.E. // Polymer. 1994. V. 35. P. 2591.
10. Stolov A.A., Kamalova D.I., Remizov A.B. // Ibid. 1998. V. 39. P. 5711.
11. Fishman A.I., Stolov A.A., Remizov A.B. // Spectrochim. Acta (A). 1993. V. 49. P. 1435.
12. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилла-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с.
13. Nyquist R.A., Muelder W.W. // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22. P. 1963.
14. Klaboe P. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 695.
15. Chiu K.K., Huang H.H., Chia L.H.L. // J. Chem. Soc. Perkin II. 1972. P. 286.
16. Perrin D.D., Armagero W.L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980.
17. Stolov A.A., Katsyuba S.A., Kamalova D.I., Remizov A.V. // Spectrochim. Acta (A). 1997. V. 53. P. 553.
18. Bermi M.F.El., Jonathan N.J. // Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 340.
19. Carlson G.L., Fateley W.G., Hiraishi J. // J. Mol. Struct. 1970. V. 6. P. 101.
20. Stolov A.A., Kamalova D.I., Remizov A.B., Zgadzai O.E. // Polymer. 1996. V. 37. P. 3049.
21. Аскадский А.А., Мамвеев Ю.С. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
22. Elwell R.J., Pethrick R. // Eur. Polymer J. 1990. V. 26. P. 853.
23. Bartos J. // Colloid Polym. Sci. 1996. V. 274. P. 14.
24. Бартнев Г.М., Цой Б. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. С. 2422.
25. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. 167 с.
26. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 185 с.
27. Рыжов В.А., Берштейн В.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. С. 451.
28. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
29. Gall W.G., McCrum N.G. // J. Polymer Sci. 1961. V. 50. P. 489.
30. Muzeau E., Perez J., Johari G.P. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 4713.
31. Рыжов В.А., Берштейн В.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 1852.

**МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

УДК 541.128.135:547.26.118

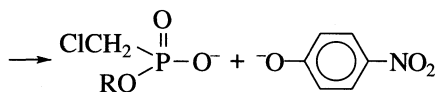
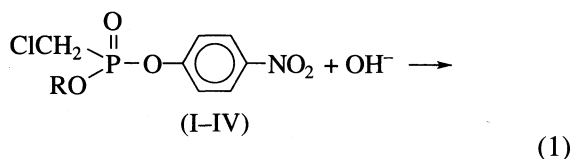
**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
В ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕДАХ**

© 2000 г. Л. Я. Захарова, Р. А. Шагидуллина, Ф. Г. Валеева, Е. П. Жильцова, Л. А. Кудрявцева

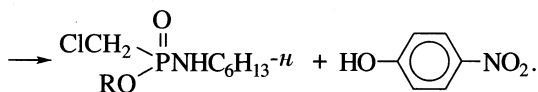
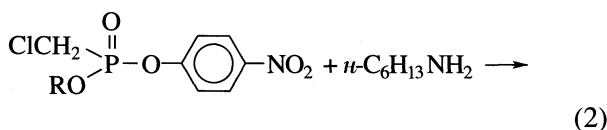
*Российская академия наук, Казанский научный центр,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова*

Исследована кинетика реакции щелочного гидролиза О-алкил-О-*n*-нитрофенилхлорметилфосфонатов в прямых мицеллах цетилпиридиний бромид и цетилтриметиламмоний бромид и обращенной тройной мицеллярной системе додецилсульфат натрия–гексанол–вода, а также кинетика реакции этих соединений с гексиламином в обращенных мицеллах полиэтиленгликоль-600-монолаурата в толуоле. Установлено, что прямые мицеллы оказывают дифференцирующее действие на реакционную способность, тогда как в обращенных мицеллах скорость реакции мало зависит от гидрофобности субстратов.

Катализ химических реакций в организованных средах (мицеллах, микроэмульсиях, жидких кристаллах) привлекает широкое внимание исследователей [1, 2]. Каталитический эффект таких систем определяется как свойствами ансамблей поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых в качестве нанореакторов, так и природой реагирующих веществ. В данной работе изучен катализ реакции нуклеофильного замещения О-алкил-О-*n*-нитрофенилхлорметилфосфонатов (I–IV) в трех типах мицеллярных систем: прямых мицеллах цетилпиридиний бромид (ЦПБ) и цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), тройной обращенной мицеллярной системе додецилсульфат натрия (ДСН)–гексанол–вода



и обращенных мицеллах полиэтиленгликоль-600-монолаурата (ПМ) в толуоле



Здесь R = C₂H₅ (I), *n*-C₄H₉ (II), *n*-C₆H₁₃ (III), *n*-C₈H₁₇ (IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–IV синтезировали по методике [3]. Образцы ЦПБ, ЦТАБ и ДСН марки “ч” дважды перекристаллизовывали из этанола, образец ПМ фирмы “Ferak” использовали без предварительной очистки. Толуол очищали обычным способом. Обращенные мицеллярные системы готовили смешением компонентов и встряхиванием до образования прозрачного раствора, как и в [4]. Кинетику гидролиза изучали спектрофотометрически на приборе Specord M-400 при 25°C по изменению поглощения *n*-нитрофенола и *n*-нитрофенолят-аниона при 317 и 400 нм соответственно. Значения наблюдаемой константы скорости рассчитывали по методу наименьших квадратов. Анализ кинетических данных проводили в рамках псевдофазной модели мицеллярного катализа с использованием уравнения [5]

$$k_n = \frac{k_{2,o} + (k_{2,m}/V)K_S K_{Nu} c_{\text{ПАВ}}}{(1 + K_S c_{\text{ПАВ}})(1 + K_{Nu} c_{\text{ПАВ}})}, \quad (3)$$

где $k_{2,o}$ и $k_{2,m}$, л/(моль с) – константы скорости второго порядка реакции в объемной и мицеллярной псевдофазах соответственно, K_S – константа связывания субстрата, K_{Nu} – константа связывания нуклеофила, V – молярный объем ПАВ, принятый равным 0.3 л/моль; $c_{\text{ПАВ}}$ – концентрация ПАВ за вычетом критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно псевдофазной модели [5], изменение скорости реакции в мицеллярных средах обусловлено сольubilизацией реагентов в мицеллах. Перенос реакции в мицеллярную псевдофазу со-

проводяется резким изменением локальной концентрации и микроокружения взаимодействующих соединений. Представляет интерес исследовать вклад этих факторов в каталитический эффект прямых и обращенных мицеллярных систем и влияние строения субстратов на механизм каталитического действия.

Реакция в отсутствие ПАВ. Реакционная способность субстратов I–IV по отношению к гидроксид-иону в воде несколько уменьшается с ростом длины радикала в алкоксигруппе (см. табл. 1), что, вероятно, связано со стерическим затруднением атаки гидроксид-иона. Наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка реакции аминолита в толуоле в отсутствие ПАВ нелинейна и описывается уравнением

$$k_n = k_1 c_A + k_2 c_A^2,$$

где c_A – концентрация гексиламина. Константа k_2 может быть отнесена к каталитическому процессу с участием второй молекулы амина [6]. Строение субстрата практически не оказывает влияния на скорость процесса.

Реакция в прямых катионных мицеллах. Прямые катионные мицеллы состоят из неполярного ядра, образованного углеводородными цепями ПАВ, и полярного слоя Штерна, включающего головные группы ПАВ, часть которых связана с противоионами [7]. Предполагается, что исследуемая реакция (1) щелочного гидролиза будет проходить в ядре мицеллы, в области, прилегающей к головным группам ПАВ [8]. В мицеллярных растворах ЦПБ наблюдается ускорение щелочного гидролиза всех исследованных субстратов, величина $(k_n/k_o)_{\max}$ изменяется в интервале 35–105 (см. рис. 1). Наблюдаемая константа скорости увеличивается с ростом длины алкильного радикала в ряду: I < II ≈ IV < III. Анализ кинетических данных с использованием уравнения (3) показывает, что подобное возрастание реакционной способности обусловлено увеличением фактора концентрирования (F_K) в интервале 190–800 при переходе к более гидрофобным субстратам

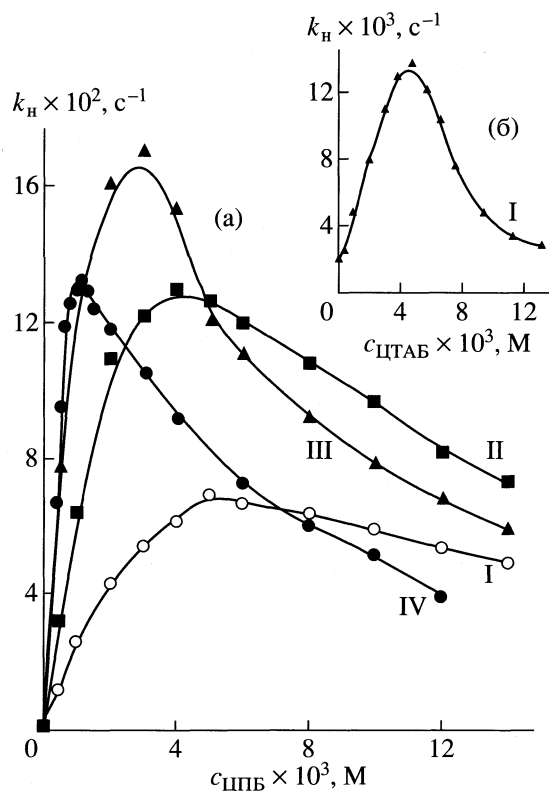


Рис. 1. Зависимости наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза I–IV в водных мицеллярных растворах ЦПБ (а) и ЦТАБ (б) от концентрации ПАВ, 25°C, 0.0005 М NaOH.

(см. табл. 1). Изменение микроокружения реагентов при переносе реакции из водной фазы в мицеллярную оказывает неблагоприятное влияние на скорость процесса ($F_M < 1$), снижая каталитический эффект. Интересно отметить, что природа головной группы катионных мицелл оказывает значительное влияние на величину ускорения (см. рис. 1, табл. 1). Для субстрата I ускорение в мицеллах ЦПБ и ЦТАБ составляет 35 и 7.0 соответственно.

Реакция в обращенной мицеллярной системе ДСН–гексанол–вода. Согласно [9], в обращенных

Таблица 1. Результаты количественного анализа кинетических данных (рис. 1) по уравнению (3)

Субстрат	$k_{2,0}$, л/(моль с)	$(k_n/k_o)_{\max}$	K_S , л/моль	K_{Nu} , л/моль	k_{2M} , л/(моль с)	F_K	F_M	$F_K F_M$
1	4.0	35	2020	80	0.78	187	0.19	36
1*	4.0	7.5	1775	240	0.055	432	0.014	6.0
1**	4.0	7.0	1190	145	0.10	266	0.026	6.9
2	3.56	75	3000	115	1.07	265	0.30	80
3	3.26	105	4720	307	0.62	650	0.19	125
4	2.68	95	7600	337	0.38	766	0.14	109

* и ** – данные для ЦТАБ, 0.001 и 0.0005 моль/л NaOH соответственно.

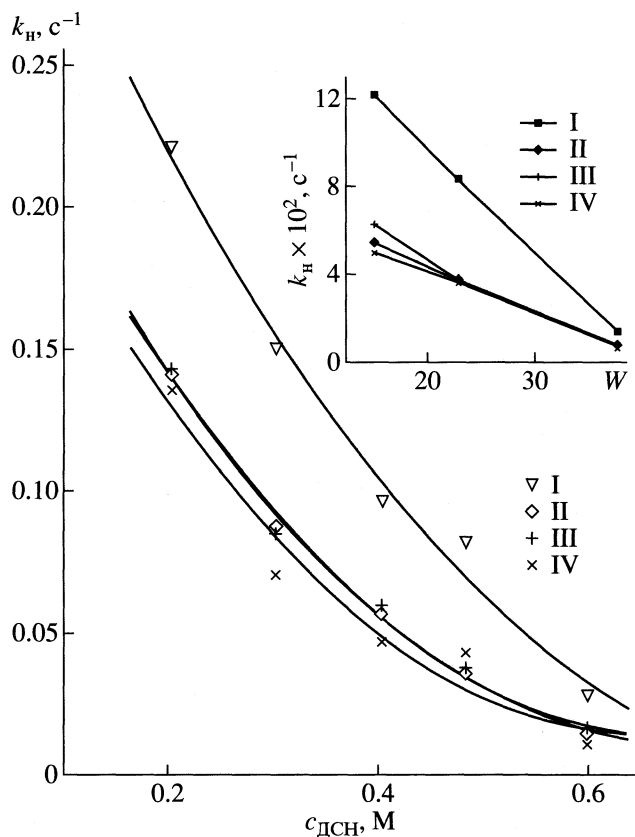


Рис. 2. Зависимости наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза I–IV в обращенной мицеллярной системе ДСН–гексанол–вода от концентрации ПАВ, 25°C, $W = 22.8$, 0.002 M NaOH. На вставке – зависимости наблюдаемой константы скорости от W .

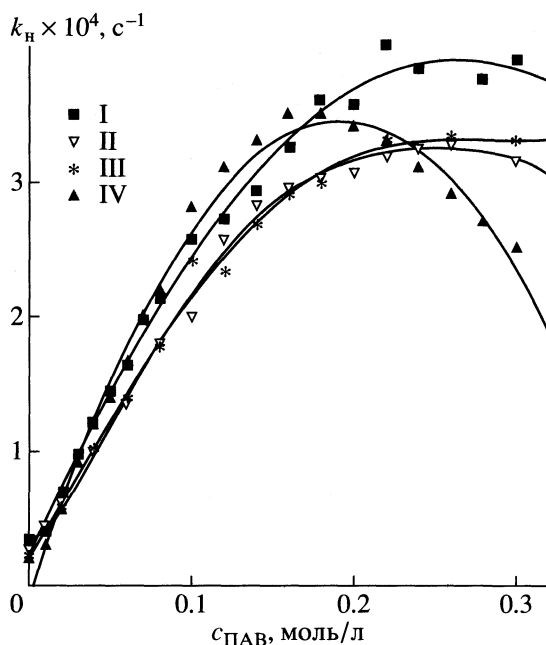


Рис. 3. Зависимости наблюдаемой константы скорости аминолитиза I–IV в толуольных растворах ПМ от концентрации ПАВ, 40°C, 0.05 M гексиламин.

водосодержащих мицеллах выделяют три микрообласти: водное ядро, поверхностный слой, образованный углеводородными цепями ПАВ, и масляную псевдофазу. По-видимому, реакция с участием гидрофобных субстратов и гидрофильного нуклеофила будет протекать в поверхностном слое ПАВ, амфифильные свойства которого обеспечивают сродство к обоим реагентам. В ходе эксперимента соотношения $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ДСН}]$ и $Z = [\text{гексанол}]/[\text{ДСН}]$ изменяли в интервале $W = 9.8\text{--}37$ и $Z = 5\text{--}22$ в соответствии с фазовой диаграммой [10].

На рис. 2 представлены кинетические данные для субстратов I–IV при $W = 22.8$. Увеличение гидрофобности алкильной группы оказывает влияние на каталитический эффект только при переходе от субстрата I к II, тогда как величина k_n для субстратов II–IV практически одинакова. С увеличением концентрации ДСН и содержания воды в системе наблюдается снижение k_n , что может быть обусловлено разбавлением реагентов в мицеллах с увеличением объемной доли дисперсной фазы.

Реакция в обращенных мицеллах ПМ в толуоле. Двухкомпонентные системы ПАВ–толуол формируют обращенные мицеллы с полярным ядром, образованным головными группами ПАВ, и неполярным внешним слоем, состоящим из углеводородных фрагментов [11]. Кинетические данные, представленные на рис. 3, показывают, что реакция субстратов I–IV с гексиламином более чем на порядок ускоряется мицеллами ПМ. Как и в отсутствие ПАВ, величина k_n практически не зависит от гидрофобности субстрата. Анализ кинетических данных в рамках псевдофазной модели (уравнение (3)) свидетельствует о том, что в мицеллярный эффект вносит вклад как концентрирование, так и мицеллярное микроокружение реагентов. Константы связывания субстрата и нуклеофила значительно ниже, чем в прямых катионных мицеллах и несколько увеличиваются с ростом гидрофобности соединений.

Таким образом, показано различное проявление специфичности субстрата в зависимости от типа мицеллярной системы. Прямые мицеллы ЦПБ оказывают дифференцирующее действие на реакционную способность соединений I–IV, тогда как в обращенных мицеллах на основе ДСН и ПМ реакционная способность слабо зависит от гидрофобности субстратов. Это может быть связано с различным механизмом каталитического действия мицелл различного типа: основную роль в катализе прямыми мицеллами играет фактор концентрирования реагентов, тогда как в обращенных мицеллах существенный вклад в каталитический

Таблица 2. Результаты количественного анализа кинетических данных (рис. 3) по уравнению (3)

Субстрат	$(k_H/k_O)_{\max}$	K_S , л/моль	K_{Nu} , л/моль	$k_{2, м}$, л/(моль с)	F_K	F_M	$F_K F_M$
I	11.5	5.2	2.3	0.029	2.7	4.2	11.4
II	11.6	6.7	2.4	0.020	3.1	3.7	11.6
III	13.3	8.2	1.2	0.033	2.1	6.7	14.2
IV	17.6	21.0	1.2	0.025	2.5	6.3	16.0

Примечание. Значения F_K и F_M получены при использовании модифицированной формы уравнения (3): $(k_H/k_O)_{\max} = (k_{2, м}/k_{2, о}) \times \times K_S K_{Nu} / V(K_S^{1/2} + K_{Nu}^{1/2})^2$. Первый сомножитель в правой части (F_M) характеризует влияние изменения микроокружения реагентов при переносе реакции из водной фазы в мицеллярную, а второй (F_K) – эффект концентрирования реагентов в мицеллах; k_O – константа скорости псевдопервого порядка в отсутствие ПАВ.

кий эффект вносит мицеллярное микроокружение реагентов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 97-03-32372, 99-03-32037а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fendler J.H. // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 877.
2. Romsted L.S. // Surfactants in Solution / Ed. by K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press, 1984. V. 4. P. 1015.
3. US Patent № 2922810 // Chem. Abstr. 1960. V. 54. P. 9848.
4. Zakharova L.Ya., Valeeva F.G., Kudryavtseva L.A. et al. // Mendeleev Commun. 1998. V. 8. P. 224.
5. Martinek K., Yatsimirsky A.K., Levashov A.V., Beresin I.V. // Micellization, solubilization, and microemulsions / Ed. by K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press, 1977. V. 2. P. 489.
6. Бельский В.Е., Новикова Л.С., Кудрявцева Л.А., Иванов Б.Е. // Журн. общ. химии. 1978. V. 48. P. 1512.
7. Mittal K.L., Mukerjee P. // Micellization, solubilization, and microemulsions // Ed. by K.L. Mittal, N.Y.; L.: Plenum Press, 1977. V. 1. P. 1.
8. Mukerjee P., Cardinal J.R., Desai N.R. // Ibid. P. 241.
9. Microemulsions: Structure and Dynamics / Ed. by S.E. Friberg, P. Bothorel // CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1987. 320 p.
10. Jobe D.J., Dunford H.B., Pickard M., HolzWarth J.F. // Reactions in compartmental liquids / Ed. by W. Knoche, Heidelberg, Germany: Springer Verlag, 1989.
11. Eicke H.F. // Micellization, solubilization, and microemulsions / Ed. by K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press, 1977. V. 1. P. 429.

**МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

УДК 541.128.135:547.26.118

**ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ
В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ**

© 2000 г. Л. Я. Захарова*, Ф. Г. Валеева*, Л. А. Кудрявцева*, Ю. Ф. Зуев**

Российская академия наук, Казанский научный центр

* *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова*

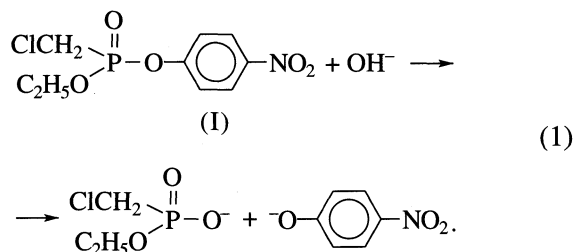
** *Казанский институт биохимии и биофизики*

При изучении кинетики щелочного гидролиза О-этил-О-*n*-нитрофенилхлорметилфосфоната в мицеллярных растворах установлено, что приоритетное влияние на каталитический эффект прямых мицелл додецилпиридиний бромид оказывает фактор концентрирования реагентов, а в обращенной мицеллярной системе бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия–декан–вода основную роль играет изменение микроокружения реагентов при переносе реакции из водной фазы в мицеллярную. Обнаружена взаимосвязь между реакционной способностью соединений и структурным поведением прямых и обращенных мицеллярных систем.

Катализ в высокоорганизованных средах (мицеллах, микроэмульсиях, жидких кристаллах) относится к нетрадиционным типам катализа, поскольку каталитическое действие таких систем реализуется посредством иных механизмов, чем в случае классического катализа. Близость элементарных механизмов, лежащих в основе ферментативного и мицеллярного катализа, обуславливает актуальность исследований в этой области. Физико-химические основы мицеллярного катализа разработаны И.В. Березиным и сотр. [1]. В рамках псевдофазного подхода ими показано, что существуют два основных фактора, определяющих мицеллярный эффект: концентрирование реагентов и изменение их микроокружения при переносе реакции в мицеллярную псевдофазу. Можно предположить, что свойства ассоциатов поверхностно-активных веществ (ПАВ) также оказывают влияние на кинетику реакций в мицеллах. Существующий уровень теории мицеллярного катализа не позволяет количественно описать корреляцию между реакционной способностью соединений и структурным поведением ансамблей ПАВ, используемых в качестве нанореакторов, поэтому данная проблема мало изучена даже на качественном уровне.

Цель настоящей работы – исследование и сопоставление факторов, определяющих мицеллярный эффект прямых и обращенных мицелл в реакциях нуклеофильного замещения, в том числе анализ влияния динамики мицеллообразования и строения агрегатов на кинетику химических реакций. Изучена реакция щелочного гидролиза О-этил-О-*n*-нитрофенилхлорметилфосфоната (I) в прямых мицеллах додецилпиридиний бромид (ДПБ) и обращенной мицеллярной системе

бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ)–декан–вода.



Поскольку задачей исследования является установление взаимосвязи между реакционной способностью и структурными характеристиками мицелл, параллельно методами ЭПР, ¹H ЯМР-спектроскопии, электропроводности изучены свойства мицеллярных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Субстрат I получали по методике [2]. ДПБ марки “ч” дважды перекристаллизовывали из этанола. АОТ фирмы “Sigma” использовали без предварительной очистки. Обращенные мицеллярные системы готовили по методике [3]. Соотношение компонентов мицеллярной системы $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$ и $Z = [\text{декан}]/[\text{АОТ}]$ изменяли в интервале $W = 9.8\text{--}37$ и $Z = 5\text{--}22$. Измерения электропроводности выполняли на кондуктометре ОК 102/1 (“Radelkis”, Венгрия) на частотах 80 Гц и 3 кГц. Точность контроля температуры ± 0.2 К. Коэффициенты самодиффузии компонентов мицеллярных растворов измеряли с помощью метода ¹H ЯМР с фурье-преобразованием и импульсным градиентом магнитного поля на спектрометре высокого разрешения Tesla BS 576 A на частоте ре-

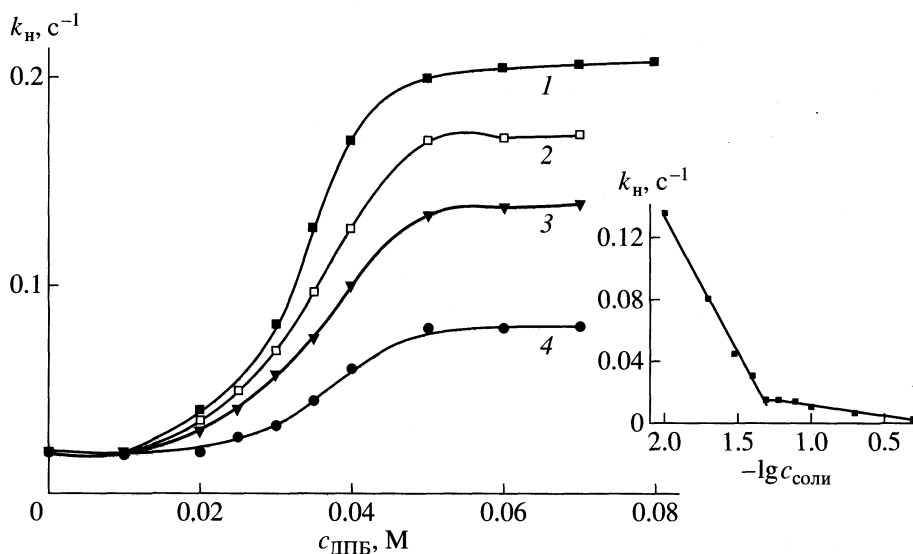


Рис. 1. Зависимости наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза I в водных мицеллярных растворах ДПБ от концентрации ДПБ при различных концентрациях NaSal (1 – 0, 2 – 0.005, 3 – 0.01, 4 – 0.02 M), 25°C, 0.005 M NaOH. На вставке – зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от концентрации NaSal, 0.05 M ДПБ.

зонанса протона 100 МГц [4]. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре РЭ 1306, условия записи спектров описаны в работе [5]. В качестве спинowego зонда использовали 5-доксилстеариновую кислоту (“Sigma”) в концентрации 5×10^{-4} моль/л. Кинетику гидролиза изучали спектрофотометрически на приборе Specord M-400 по изменению поглощения *n*-нитрофенолят-аниона при 400 нм в режиме псевдопервого порядка. Кинетические данные анализировали в рамках псевдофазной модели в случае прямых мицелл ДПБ по уравнению [1]

$$k_n = \frac{k_{2,v} + (k_{2,m}/V)K_S k_{ОНс}}{(1 + K_S c)(1 + K_{ОНс})}, \quad (2)$$

(где $k_{2,v}$ и $k_{2,m}$, л/(моль с) – константы скорости второго порядка в водной и мицеллярной фазах соответственно; K_S и $K_{ОН}$, л/моль – константы связывания субстрата и гидроксид-иона; V , л/моль – мольный объем ПАВ; c , моль/л – концентрация ПАВ за вычетом критической концентрации мицеллообразования) и в случае обращенной мицеллярной системы АОТ–декан–вода – по уравнению [6]

$$k_n = \frac{k_i P_S P_{ОН} [ОН]_i}{(P_S + Z)(P_{ОН} + W)[АОТ]}, \quad (3)$$

где k_i , с⁻¹ – константа скорости в поверхностном слое, соответствующая концентрации нуклеофила, выраженной в виде мольного соотношения $[ОН]/[АОТ]$; величина k_i связана с константой скорости псевдопервого порядка k'_i , с⁻¹ и константой

скорости второго порядка $k_{2,i}$, л/(моль с) следующими соотношениями:

$$k'_i = k_i [ОН]/[АОТ], \quad k_{2,i} = k_i V,$$

P_S и $P_{ОН}$ – константы распределения субстрата и нуклеофила между псевдофазами. Основные допущения и приближения, используемые в псевдофазной модели, рассмотрены в работе [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные кинетические данные приведены на рис. 1, 2. В мицеллах ДПБ щелочной гидролиз I ускоряется на порядок по сравнению с реакцией в воде, однако, в присутствии электролитов происходит снижение эффективности катализа (рис. 1). Анализ кинетических данных с использованием уравнения (2) показал, что основной вклад в каталитический эффект вносит концентрирование реагентов, а мицеллярное микроокружение играет второстепенную роль, хотя в отсутствие электролитов почти одинаковый позитивный вклад вносят оба фактора (таблица).

В обращенной мицеллярной системе АОТ–декан–вода происходит замедление реакции по сравнению с реакцией в воде в 2–2.5 раза (рис. 2). Мицеллярные параметры, определенные с использованием уравнения (3), составляют $k_{2,i} = 2.15$ л/(моль с), $P_S = 45$, $P_{ОН} = 2.6$. Анализируя эти данные, можно сделать вывод о том, что наблюдаемое изменение скорости реакции по сравнению с реакцией в воде, описываемое отношением $(k_n/k_v)_{\max}$, по величине сопоставимо с отношением $k_{2,i}/k_{2,v} = 0.54$, которое характеризует

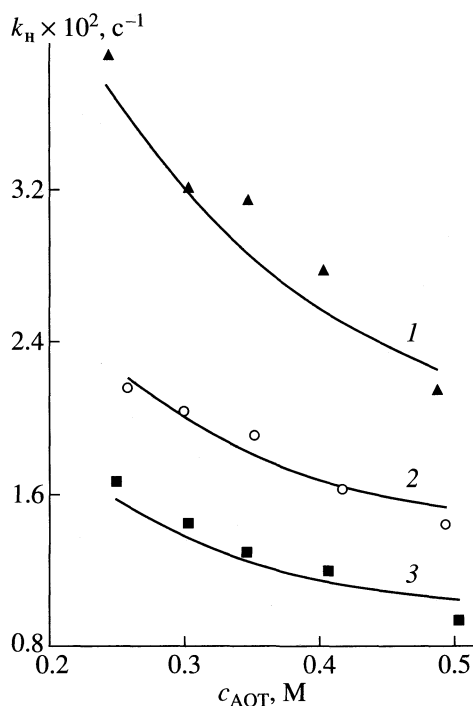


Рис. 2. Зависимости наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза I в обращенной мицеллярной системе АОТ–декан–вода от концентрации АОТ при различных W (1 – 9.8, 2 – 15.1, 3 – 20), 25°C, 0.01 M NaOH.

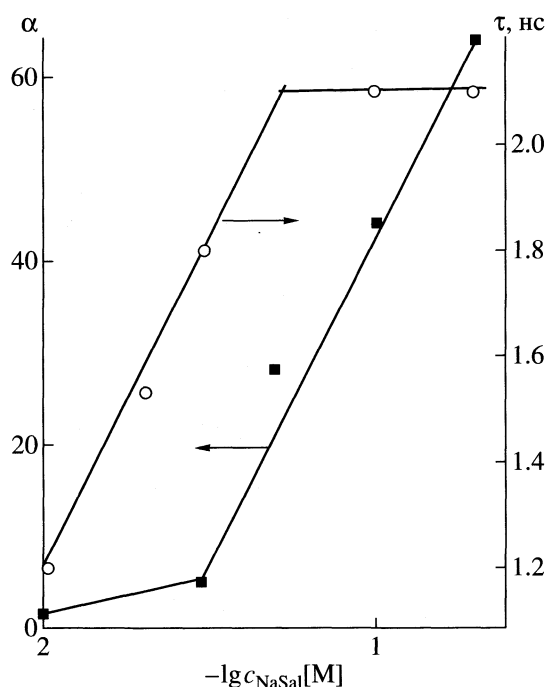


Рис. 3. Зависимости времени корреляции вращения спинового зонда ($\tau = 1.1$ нс в отсутствие NaSal) и отношения осей (α) мицелл ДПБ от содержания NaSal в системе.

влияние мицеллярного микроокружения на реакционную способность соединений, т.е. в случае обращенной мицеллярной системы главную роль играет изменение микроокружения реагентов при переносе реакции из водной фазы в мицеллярную.

Для исследования влияния динамического и структурного поведения мицеллярных систем на реакционную способность изучена кинетика реакции (1) в условиях резких мицеллярных переходов. В случае прямых мицелл ДПБ исследована кинетика реакции в широком интервале концентраций салицилата натрия (NaSal). Как известно, при введении электролитов наблюдается изменение многих свойств ионных мицелл: снижение

критической концентрации мицеллообразования (ККМ), увеличение чисел агрегации и степени связывания противоионов, изменение формы мицелл [8]. При определенной критической концентрации электролитов плавное изменение указанных характеристик переходит в резкое, скачкообразное, которое обнаруживается по излому на графике в координатах “свойство– $-\lg c_{\text{соли}}$ ”. Согласно [8], эти пороговые концентрации характеризуют мицеллярный переход сфера–цилиндр.

В соответствии с целью исследования был проведен анализ кинетических данных в полулогарифмических координатах (рис. 1, вставка), который выявил критическую концентрацию NaSal ~

Результаты количественного анализа кинетических данных (рис. 1) по уравнению (2)

$c_{\text{соли}}, \text{ моль/л}$	$k_2, \text{ л/(моль с)}$	$K_S, \text{ л/моль}$	$K_{\text{ОН}}, \text{ М}^{-1}$	F_k	F_m	$(k_n/k_v)_{\text{max}}$	$F_k F_m$
0	11.7	233	1.4	3.9	2.9	10.4	11.5
0.005	5.0	200	3.0	7.9	1.3	8.6	9.8
0.01	4.5	83	3.0	7.0	1.1	7.0	8.0
0.08	1.1	63	11.0	19.0	0.3	4.0	5.0

Примечание. Значения F_k и F_m получены при использовании модифицированной формы уравнения (2): $(k_n/k_v)_{\text{max}} = (k_2, \text{ м}/k_2, \text{ в}) \times K_S K_{\text{ОН}} / V (K_S^{1/2} + K_{\text{ОН}}^{1/2})^2$. Первый сомножитель в правой части (F_m) характеризует влияние изменения микроокружения реагентов при переносе реакции из водной фазы в мицеллярную, а второй (F_k) – эффект концентрирования реагентов в мицеллах.

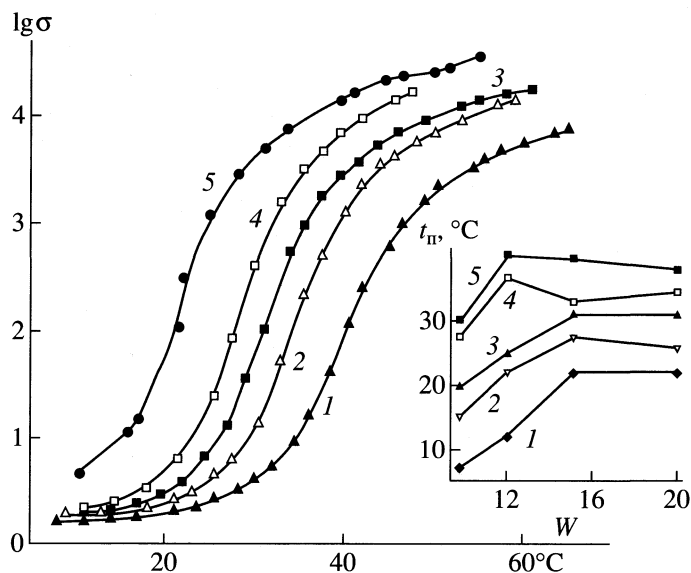


Рис. 4. Зависимости электропроводности (σ , мкСм/см) от температуры при различных концентрациях АОТ (1 – 0.26, 2 – 0.30, 3 – 0.35, 4 – 0.42, 5 – 0.49 М), $W = 15.1$, $c_{\text{NaOH}} = 0.01$ М. На вставке – зависимости температурного порога перколяции обращенной мицеллярной системы АОТ–декан–вода от W при различных концентрациях АОТ.

~ 0.05 моль/л, соответствующую излому на графике в координатах $k_n - \lg c_{\text{соли}}$. Параллельно изучены свойства мицеллярных растворов ДПБ методами ЭПР и ^1H ЯМР. Размер и форму мицелл определяли на основе коэффициентов самодиффузии ДПБ, измеряемых по диффузионному спаду линии протона $(\text{CH}_2)_n$ ДПБ в протонном спектре ЯМР [9]. При аппроксимации мицеллы вытянутым эллипсоидом вращения в области высоких значений радиуса частиц R , определяемых по уравнению Стокса–Эйнштейна: $D = kT/6\pi\eta$ (где η – вязкость растворителя), аналогично [10], было рассчитано соотношение осей мицеллы. Из рис. 3 видно, что при увеличении концентрации салицилат-иона происходит изменение формы агрегатов от сферической к сфероцилиндрической, а в области концентраций 0.05 моль/л – к цилиндрической.

Асимметризация мицелл должна отражаться на плотности упаковки молекул ПАВ [11], которая была исследована с помощью метода ЭПР по изменению времени корреляции вращения зонда $\tau = 6.65\Delta H_+ [(I_+/I_-)^{-1/2} - 1] \times 10^{-10}$ (с), где ΔH_+ – ширина низкополевой сверхтонкой компоненты в спектре ЭПР, I_+ и I_- – интенсивности низко- и высокополевой сверхтонких компонент соответственно. Из данных рис. 3 видно, что с ростом концентрации NaSal до 0.05 моль/л наблюдается увеличение τ , а выше этого значения подвижность зонда не изменяется. Возрастание τ , которое отражает повышение плотности упаковки мономеров ПАВ, можно трактовать как увеличение относительной доли молекул ДПБ в цилиндрической

рической части мицелл, т.е. как мицеллярный переход сфера–цилиндр.

Таким образом, данные ЯМР ^1H и ЭПР свидетельствуют о структурной перестройке мицелл ДПБ в области концентраций NaSal ~ 0.05 моль/л. Сравнивая данные рис. 1 (вставка) и рис. 3, нетрудно заметить, что критические концентрации, отражающие изменение реакционной способности соединений, лежат в области резких структурных переходов мицелл ДПБ. Это указывает на их причинно-следственную взаимосвязь. Данный вывод не является случайным, так как ранее нами было установлено наличие резкого изменения кислотно-основных свойств и реакционной способности соединений в области концентрации электролитов, соответствующей мицеллярному переходу сфера–цилиндр для мицелл цетилтриметиламмоний бромида и цетилпиридиний бромида [12, 13].

В обращенных мицеллах и микроэмульсиях на основе АОТ с увеличением температуры или объемной доли дисперсной фазы наблюдается процесс кластеризации мицеллярных агрегатов, который вызывает электрическую перколяцию и проявляется в резком возрастании (на 3–4 порядка) электропроводности системы [14]. Было исследовано влияние этого явления на реакционную способность соединений. На основании полученных нами данных по электропроводности исследуемых растворов в широком интервале величин Z и W (рис. 4) были определены значения температуры порога перколяции T_p и выбраны условия для кинетических измерений до и после порога перколяции. Для выявления влияния кластерообразования мицелл на реакционную спо-

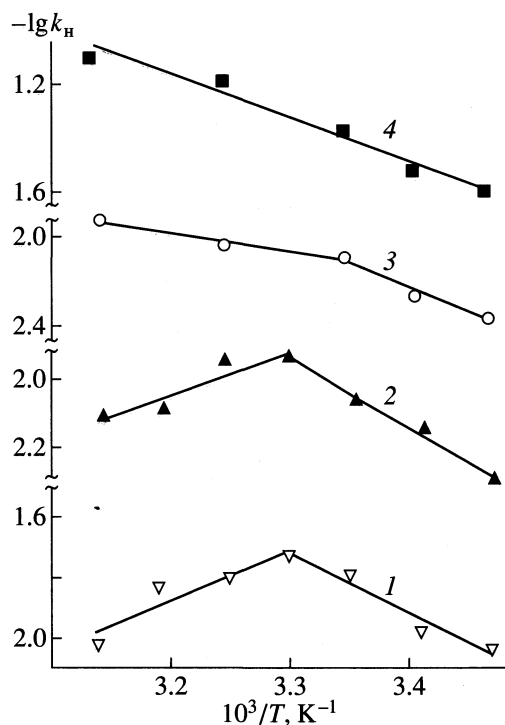


Рис. 5. Аррениусовские зависимости наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза I в обращенной мицеллярной системе АОТ–декан–вода при различных W (1 – 15.1, 2 – 20.0, 3 – 26.6), $c_{\text{NaOH}} = 0.01$ М, $c_{\text{АОТ}} = 0.42$ М, 4 – вода.

способность была измерена кинетика реакции при различных температурах. На рис. 5 приведены зависимости $\lg k_n - 1/T$ при различных значениях W ($c_{\text{АОТ}} = 0.42$ моль/л, $c_{\text{NaOH}} = 0.01$ моль/л). В отличие от реакции в отсутствие ПАВ, в обращенных системах отмечено изменение наклона аррениусовской зависимости при определенной температуре $T_{\text{кр}}$: при $W = 26.6$ происходит уменьшение энергии активации, а при $W = 20.0$ и 15.1 отмечен переход в область отрицательных значений E_a . Легко за-

метить, что значения $T_{\text{кр}}$ совпадают с температурой порога перколяции $T_{\text{п}}$ на рис. 4. Это может свидетельствовать о взаимосвязи процесса клас-теризации в мицеллярной системе и реакционной способности соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 97-03-32372 и № 99-03-32037а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martinek K., Yatsimirsky A.K., Levashov A.V., Beresin L.V. // *Micellization, solubilization, and microemulsions* / Ed. by K.L. Mittal, N.Y.; L.: Plenum Press, 1977. V. 2. P. 489.
2. Бельский В.Е., Кудрявцева Л.А., Ильина О.М., Иванов Б.Е. // *Журн. общ. химии*. 1970. Т. 49. С. 2470.
3. Perez-Casas S., Castillo R., Costas M. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 7043.
4. Fedotov V.D., Zuev Yu.F., Archipov V.P. et al. // *Colloids and Surfaces*. 1997. V. 128. P. 39.
5. Fedotov V.D., Vylegzhanina N.N., Altshuler A.E. et al. // *Appl. Magn. Reson*. 1998. V. 14. P. 497.
6. Garsia-Rio L., Leis J.R., Pena M.E., Iglesias M. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 3437.
7. Stilbs P. // *J. Colloid Interface Sci.* 1982. V. 87. P. 385.
8. Ikeda S. // *Surfactants in Solution* / Ed. by K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press, 1984. V. 3. P. 825.
9. Fedotov V.D., Zuev Yu.F., Archipov V.P., Idiyatullin Z.Sh. // *Appl. Magn. Reson*. 1996. V. 11. P. 7.
10. Mazer N.A., Carey M.C., Benedek G.B. // *Micellization, Solubilization, and Microemulsions* / Ed by K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press, 1977. V. 1. P. 359.
11. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. *Структура макромолекул в растворе*. М.: Наука, 1964.
12. Захарова Л.Я., Федоров С.Б., Кудрявцева Л.А. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1993. С. 2161.
13. Zakharova L.Ya., Kudryavtseva L.A., Kononov A.I. // *Mendeleev Commun.* 1998. V. 8. P. 163.
14. Feldman Yu., Kozlovich N., Nir I. et al. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 3745.

МАТЕРИАЛЫ X СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 536.7:547.466

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЕЛЕКТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α - И β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДЕ

© 2000 г. И. В. Терехова, П. В. Лапшев, О. В. Куликов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Калориметрическим методом определены термодинамические характеристики процессов комплексообразования ароматических аминокислот с α - и β -циклодекстринами (ЦД) в воде при 298.15 К. Обнаружен значительный разброс в значениях констант устойчивости комплексов (6.9–2455), свидетельствующий о высокой селективности взаимодействия между указанными молекулами. Показано, что β -ЦД образует с аминокислотами более устойчивые комплексы, чем α -ЦД. Это объяснено тем, что размер полости α -ЦД слишком мал для глубокого включения ароматических фрагментов аминокислот. С привлечением структурных литературных данных предложен механизм связывания аминокислот циклодекстринами. Обнаружен аномально устойчивый комплекс α -ЦД/L-Тур, предложен механизм его образования. Обсуждена роль растворителя в процессе взаимодействия рассматриваемых молекул.

Известно, что циклодекстрины (ЦД) способны к узнаванию разнообразных молекул–“гостей”, образуя комплексы включения в водных растворах [1, 2]. Это позволило использовать их для создания модельных систем, имитирующих специфическое взаимодействие энзим–субстрат [3]. В данной работе изучены термодинамические характеристики взаимодействия α - и β -ЦД с такими биологически активными молекулами как ароматические аминокислоты (АК) в воде. Цель работы состояла в исследовании процессов комплексообразования в указанных системах, предложении механизма, согласно которому происходит образование комплексов включения, и выявления селективности во взаимодействиях рассматриваемых биомолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерены тепловые эффекты растворения α - и β -ЦД (навески $(1.30 \pm 0.03) \times 10^{-2}$ г) в воде и в водных растворах АК L-фенилаланина (L-Phe), L-гистидина (L-His), L-тирозина (L-Тур) и L-триптофана (L-Trp) в широком интервале концентраций (0.05–0.25 моль/кг). С помощью полученных величин тепловых эффектов растворения были рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий АК с ЦД (h_{xy}) по формализму МакМиллана–Майера [4] с использованием следующего уравнения [5]:

$$\Delta_{tr}H_x(w \rightarrow w+y)/m_y = 2h_{xy} + 3h_{xxy}m_y + 3h_{xxy}m_x + \dots, \quad (1)$$

где в нашем случае $\Delta_{tr}H_x$ – энтальпия переноса α - или β -ЦД (x) из воды в водные растворы АК (y); m_x и m_y – моляльности соответствующих веществ x и y трехкомпонентного раствора; h_{xy} , h_{xxy} , h_{xyy} – энтальпийные гетеротактические коэффициенты парных и тройных взаимодействий. Поскольку концентрации ЦД были очень малы ($(7.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ моль/кг), т.е. $m_x \rightarrow 0$, то последним слагаемым в выражении (1) можно было пренебречь. Значения коэффициентов h_{xy} находились линейным методом наименьших квадратов. Расчет термодинамических характеристик процессов комплексообразования (K , $\Delta_c G^\circ$, $\Delta_c H^\circ$, $\Delta_c S^\circ$) проводили по программе “НЕАТ” [6]. Принцип использования этой программы для изучаемых систем приводился нами ранее [7]. Детально методика проведения эксперимента и очистки реактивов приведена нами в работе [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно формализму МакМиллана–Майера [4], энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}) являются мерой взаимодействия между парами молекул в растворе и учитывают изменения, происходящие при взаимодействиях растворенное вещество–растворенное вещество, растворенное вещество–растворитель и растворитель–растворитель. Применительно к данной работе значения h_{xy} косвенно указывали на возможность комплексообразования между молекулами АК и ЦД. В этом случае значения h_{xy} были по модулю аномально велики [9]. Подтверждением наличия комплексообразования являлся вид

Таблица 1. Энтальпийные коэффициенты (h_{xy} , кДж кг/моль²) парных взаимодействий α - и β -циклодекстринов с аминокислотами в воде при 298.15 К

АК	α -ЦД	β -ЦД
L-Гистидин	-24.45(0.29)	18.33(1.63)
L-Фенилаланин	-31.41(1.87)	72.47(4.41)
L-Тирозин	-1435(150)	-326(49)
L-Триптофан	-87.00(14.02)	-111.0(3.0)

Примечание. В скобках указаны величины погрешностей, рассчитанные по критерию Стьюдента с учетом 95%-ного доверительного интервала.

зависимости $\Delta_c H_x(m_y/m_x)$ – значения $\Delta_c H_x$ после резкого убывания оставались почти постоянными с ростом соотношения m_y/m_x .

Рассчитанные значения энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий α - и β -ЦД с АК в воде при 298.15 К приведены в табл. 1. На основании этих данных можно сделать следующие выводы. Значения h_{xy} для всех рассмотренных систем велики по модулю, что подтверждает возможность протекания процессов комплексообразования. Для сравнения можно отметить, что при взаимодействиях неароматических АК с ЦД в воде, изученных нами ранее [10], значения h_{xy} находились в пределах 1–6 Дж кг/моль². Комплексообразование не обнаружено только в системе α -ЦД + L-His, для которой зависимость $\Delta_c H_x(m_y/m_x)$ не подчинялась приведенному выше условию (значения $\Delta_c H_x$ линейно убывали с ростом соотношения m_y/m_x).

Значения h_{xy} позволяют выделить две группы систем АК + ЦД, для которых характер взаимодействия АК с ЦД различен. К первой группе относятся системы α -ЦД + L-Phe, α -ЦД + L-Trp, α -ЦД + L-Tyr, β -ЦД + L-Trp и β -ЦД + L-Tyr, для которых h_{xy} велики и отрицательны. Ко второй группе принадлежат системы β -ЦД + L-Phe и β -ЦД + L-His, для них h_{xy} велики и положительны.

При рассмотрении термодинамики процессов взаимодействия молекул разного сорта в воде учитывают следующие параллельно протекающие процессы: 1) полная или частичная дегидратация молекул растворенных веществ и реорганизация молекул растворителя; 2) межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию комплекса. Отрицательные значения h_{xy} первой группы соединений можно объяснить преобладанием процессов взаимодействия между молекулами АК и ЦД, сопровождающихся значительным экзотермическим эффектом. Положительные значения коэффициентов h_{xy} , характерные для второй группы, указывают на иной механизм комплексообразования. В этом случае можно делать вывод об управляющем влиянии растворителя на процесс образования комплексов.

Термодинамические функции процессов комплексообразования ароматических АК с α - и β -ЦД в воде приведены в табл. 2. Считается, что отличительной особенностью образования комплексов включения между ЦД и модельными биомолекулами является одновременное действие нескольких сил (гидрофобные, ван-дер-ваальсовы, дисперсионные силы, водородные связи, стерические эффекты), которые играют важную роль в расположении молекулы-гостя внутри полости ЦД в соответствии с размером, формой, зарядом, функциональными группами и т.д. [1, 2]. Из данных табл. 2 видно, что при взаимодействии АК с α - и β -ЦД более сильное связывание происходит с β -ЦД. Использование меньшего макроцикла α -ЦД ведет к значительному понижению устойчивости комплексов. Это можно объяснить тем, что размер полости α -ЦД слишком мал для глубокого включения и сильного связывания ароматических фрагментов АК (известно, что α -амино- и α -карбоксилатные группы АК не могут включаться в полость ЦД, но могут взаимодействовать с ОН-группами, располагающимися на поверхности макроциклической полости [2]). Из приведенных в табл. 2 величин констант устойчивости

Таблица 2. Константы равновесия, изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии процессов комплексообразования α - и β -циклодекстринов с аминокислотами в воде при 298.15 К

Комплекс	K , кг/моль	$-\Delta_c G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_c H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_c S^\circ$, Дж/(моль К)
α -ЦД/L-Phe	6.9(2.8)	4.8(1.9)	12.4(4.9)	-25.3(10.1)
α -ЦД/L-Tyr	2455(221)	19.4(1.7)	2.8(0.3)	55.7(5.1)
α -ЦД/L-Trp	18.2(3.1)	7.2(1.2)	12.2(2.1)	-16.8(2.9)
β -ЦД/L-Phe	7.4(4.7)	4.9(3.2)	-25.4(3.0)	101.8(65.0)
β -ЦД/L-Tyr	184.5(92.0)	12.9(6.5)	3.9(1.4)	30.1(24.0)
β -ЦД/L-Trp	42.0(14.0)	9.3(3.0)	6.9(2.3)	7.9(2.6)
β -ЦД/L-His	30.5(8.0)	8.5(1.1)	-2.1(0.2)	35.4(4.7)

Примечание. В скобках указаны величины погрешностей, рассчитанные по критерию Стьюдента с учетом 95%-ного доверительного интервала.

комплексов (значения K сильно отличаются – от 6.9 до 2455) следует вывод о высокой селективности взаимодействия α - и β -ЦД с АК в воде.

Принято [11], что существуют три механизма связывания биомолекул в воде: комплексообразование, обусловленное энтальпийным фактором ($\Delta_c H < 0$, $\Delta_c S < 0$); энтропийно стабилизированное комплексообразование ($\Delta_c H > 0$, $\Delta_c S > 0$) и комплексообразование, обусловленное энтальпийным и энтропийным вкладами ($\Delta_c H < 0$, $\Delta_c S > 0$). Как видно из данных табл. 2, при взаимодействии ЦД с ароматическими АК реализуются все три механизма. Так, энтальпийно стабилизированными являются комплексы α -ЦД/L-Phe и α -ЦД/L-Trp, энтропийно стабилизированными – комплексы β -ЦД/L-Phe, β -ЦД/L-His и, наконец, комплексы α -ЦД/L-Tyr, β -ЦД/L-Tyr, β -ЦД/L-Trp стабилизированы энтальпийным и энтропийным вкладами.

Наличие комплекса в системе β -ЦД + L-His и его отсутствие в системе α -ЦД + L-His можно объяснить следующими факторами. ЯМР-исследования процессов комплексообразования ЦД с ароматическими АК [12] показали, что “гости” глубже проникают в полость β -ЦД, чем α -ЦД. Основываясь на этих данных, можно предположить, что размер полости α -ЦД мал для проникновения и связывания имидазольного кольца L-His. При взаимодействии β -ЦД с L-His структурный фактор играет определяющую роль, и комплексообразование, несмотря на неблагоприятный энтальпийный вклад, становится возможным. Комплекс β -ЦД/L-His является типично энтропийно стабилизированным за счет гидрофобных взаимодействий и может служить примером молекулярного узнавания в исследуемых системах.

Комплекс β -ЦД/L-Trp стабилизирован за счет как энтальпийного, так и энтропийного вкладов и является более устойчивым по сравнению с энтальпийно стабилизированным комплексом α -ЦД/L-Trp. Энтропийную стабилизацию комплексу β -ЦД/L-Trp придает процесс дегидратации молекул “гостя” и “хозяина”, а также высвобождение молекул воды, изначально находившихся в полости ЦД. Меньший по размеру α -ЦД слабее проявляет комплексообразующую способность к L-Trp и образует энтальпийно стабилизированный комплекс с неблагоприятным энтропийным вкладом, вероятно, за счет менее интенсивной дегидратации.

Различие в механизмах взаимодействия двух рассматриваемых ЦД реализуется и для L-Phe. Комплексообразование α -ЦД с L-Phe является энтальпийно благоприятным, а комплекс β -ЦД/L-Phe – энтропийно стабилизированным. Согласно данным ^1H ЯМР-исследования [12], α -аминогруппа L-Phe не включается в полость α -ЦД, но она может взаимодействовать с ОН-группами, расположенными на поверхности макроциклической полости, за счет чего и становится возможным свя-

зывание. В случае с β -ЦД происходит глубокое проникновение фенольного кольца в полость макроцикла, и связывание осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий.

Комплексы L-Tyr с α - и β -ЦД в обоих случаях наиболее устойчивы. Комплекс α -ЦД/L-Tyr значительно превосходит по устойчивости остальные комплексы α - и β -ЦД с АК (табл. 2). Аномально высокое значение константы комплексообразования α -ЦД с L-Tyr можно объяснить следующим образом. Длина молекулы L-Tyr и глубина полости α -ЦД практически одинаковы (~ 8 Å) [13]. Поэтому, несмотря на то, что включение фенольного кольца в полость α -ЦД является структурно неблагоприятным фактором, высокую устойчивость комплексу придают взаимодействие концевой NH_3^+ -группы L-Tyr с ОН-группами α -ЦД, окружающими один конец макроциклической полости, и образование дополнительных Н-связей между ОН-группами молекул “гостя” и “хозяина” с другого конца полости ЦД. Таким образом, образуется комплекс, связанный с обеих сторон водородными связями. Образование такого устойчивого комплекса, на наш взгляд, является ярким примером молекулярного узнавания макроциклического лиганда и АК и может использоваться практически.

Финансовая поддержка работы осуществлена в рамках конкурса-экспертизы 1997 г. научных проектов молодых ученых РАН по фундаментальным и прикладным исследованиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bender M.L., Komiyama M. // Cyclodextrin Chemistry. Berlin: Springer Verlag, 1978.
2. Connors K.A. // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 1325.
3. Tabushi I. // Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 269.
4. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. № 13. P. 276.
5. Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.P. // J. Sol. Chem. 1976. № 5. P. 63.
6. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
7. Куликов О.В., Терехова И.В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 5. С. 395.
8. Лапшев П.В., Куликов О.В., Парфенюк Е.В. // Биофизика. 1996. Т. 41. № 6. С. 1157.
9. Barone G., Cacace P., Elia V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans 1. 1984. V. 80. P. 2073.
10. Kulikov O.V., Lapshev P.V. // Mendeleev Commun. 1996. P. 255.
11. Gilli P., Ferretti V., Gilli G., Borea P.A. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 5. P. 1515.
12. Kuan F.-H., Inoue Y., Miyata Y., Chujo R. // Carbohydr. Res. 1985. V. 142. P. 329.
13. Lichtenthaler F.W., Immel S. // Liebigs Ann. 1996. P. 27.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.121/123.2

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ КРИВЫХ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ С НЕСКОЛЬКИМИ КРИТИЧЕСКИМИ ТОЧКАМИ

© 2000 г. С. В. Казаков, Н. И. Чернова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

Поступила в редакцию 20.09.99 г.

Термодинамическая теория регулярного смешения применена для описания кривых сосуществования бинарных систем с несколькими критическими точками расслаивания. Показано, что температурная зависимость параметра энергии взаимодействия (или парциальной избыточной энергии смешения Гиббса) выражается одним и тем же уравнением как для одной, так и для нескольких критических точек расслаивания. При этом особенности критического поведения системы передаются степенной зависимостью избыточной энтропии смешения с критическим показателем, совпадающим с критическим показателем β . Последовательно введено понятие обобщенной приведенной температуры, тем самым обоснована возможность применения теории масштабных преобразований (скейлинга) для описания систем с несколькими критическими точками расслаивания. Сравнением результатов количественного описания кривых сосуществования жидкость–жидкость методами теории масштабных преобразований и в рамках предлагаемой модели регулярного смешения показано, что последняя в несколько раз лучше согласуется с экспериментальными данными для систем различной природы, включая системы с двумя критическими точками.

Исследование фазовых диаграмм и критических явлений в системах жидкость–жидкость являются центральными проблемами в физике конденсированных сред последние несколько десятилетий [1–7]. В настоящее время не существует универсального выражения, описывающего форму кривой сосуществования (КС) в широкой области термодинамических параметров: как микроскопические подходы [8–10], так и феноменологическая интерпретация [10, 11] пограничных кривых растворимости дают только качественное согласие с экспериментом. При количественном аналитическом описании равновесия жидкость–жидкость в расслаивающихся растворах можно выделить три основные проблемы: 1) неклассическое поведение свойств системы вблизи критических точек расслаивания (КТР) и отсутствие обобщенной теории, позволяющей аналитически представлять форму границ фазового равновесия в широкой области термодинамических параметров, включая критическую область; 2) многообразие фазовых диаграмм “температура–состав” (диаграммы расслаивания с несколькими критическими точками); 3) композиционная асимметрия кривых расслаивания, отражающая фундаментальную потерю симметрии взаимного обмена между микроскопически различными компонентами.

Для интерпретации и описания результатов экспериментальных исследований в последние

годы широко используется теория масштабных преобразований (теория подобия, или скейлинг-теория). Не претендуя на полное описание явлений упорядочения, она позволяет установить связи между поведением различных термодинамических величин вблизи критической точки и распространить их на объекты различной природы, так как их поведение обладает большой степенью универсальности в пределах характерных размеров флуктуаций r_c .

Экспериментальные данные вблизи КТР находятся в согласии с предсказаниями теории масштабных преобразований. Однако законы скейлинга являются асимптотическими и справедливы только в непосредственной близости от критической точки. Многие авторы обсуждали этот вопрос [3, 4, 12–14], основной результат обсуждения – разделение области применимости на “классическую” и “неклассическую”. Чтобы расширить область применимости неклассической теории, приходится вводить поправочные члены в степенные функции масштабной теории, учитывающие как удаленность от критической точки, так и ярко выраженную асимметрию границы области расслаивания. Так, для равновесия жидкость–жидкость в бинарных смесях неклассическая теория расширенного скейлинга приводит к уравнениям, в которых концентрации сосуществующих фаз x' и x'' в двухфазной области пред-

ставляются как функции приведенной температуры τ [15]

$$(g' - g'')/2 = B\tau^\beta + B_1\tau^{\beta+\Delta} + B_2\tau^{\beta+2\Delta} + \dots, \quad (1a)$$

$$(g' + g'')/2 = g_c + a\tau + a_1\tau^{1-\alpha} + a_2\tau^{1-\alpha+\Delta} + \dots, \quad (1b)$$

где критические показатели $\beta = 0.325$, $\Delta = 0.5$, $\alpha = 0.110$ [16], B_i и a_i – критические амплитуды, $\tau = (T_c - T)/T_c$, T_c – критическая температура, g_c – критический параметр порядка, g' и g'' – параметры порядка левой и правой ветвей КС соответственно. Очевидно, что чем дальше система находится от КТР и чем более асимметрична КС относительно среднего состава 0.5, тем больше поправочных слагаемых, а, следовательно, и тем больше подгоночных параметров необходимо учитывать в степенных зависимостях (1). При таком подходе возникают проблемы экспериментального определения критических показателей и амплитуд вследствие их сильной взаимной зависимости [3]. Существует также дополнительная неопределенность в использовании τ или $\tau' = (T_c - T)/T_c$ в качестве термодинамического поля. Еще большие трудности возникают при попытке описать с помощью расширенного скейлинга замкнутые КС. Здесь проявляется то, что теория расширенного скейлинга описывает каждую ветвь КС отдельно, а переход от одной КТР к другой вообще остается неоднозначной задачей. В настоящее время поведение системы с двумя критическими точками расслаивания изучается как теоретически [8–11], так и экспериментально [17–20]. При этом активно дискутируются вопросы о форме скейлингового уравнения и о выборе полевой переменной τ .

Вопросы симметризации КС и скейлингового описания их формы уже были исследованы нами в предыдущих работах. Так, в [21] мы предложили подход, позволяющий представлять в симметризованном виде (в рамках экспериментальных погрешностей) любые имеющиеся в литературе данные по равновесию жидкость–жидкость для систем различной природы. Для перехода к симметричным координатам в этом случае требуются два параметра, отображающих состав локальных подвижных комплексов и связанных с характерными точками на фазовой диаграмме. Как было показано в [21],

$$X_s = (X - X_0)/(X_c - X_0). \quad (2)$$

Подгоночные параметры X_c и X_0 рассчитываются методом наименьших квадратов с помощью свойств симметричной КС. Здесь $X = x/(1 - x)$ – мольное отношение исходных компонентов, x – мольная доля компонента А, $X_c = x_c/(1 - x_c)$, x_c – критическая мольная доля компонента А, $X_0 = x_0/(1 - x_0)$, x_0 – мольная доля компонента А в изо-

тропном растворе, $X_s = x_s/(1 - x_s)$, x_s – симметризованная мольная доля.

Следует подчеркнуть, что предложенная процедура симметризации КС позволяет разделить вычисление концентрационных и энергетических параметров и применить более простые уравнения симметричных моделей для описания формы КС, используя минимальное число физически значимых подгоночных параметров. В работе [22] форма симметризованной КС бинарных смесей различной природы, но с одной КТР, была аппроксимирована уравнениями теории масштабных преобразований.

Однако многообразие экспериментально обнаруженных фазовых диаграмм расслаивания включает в себя диаграммы расслаивания со сложной топологией (с несколькими КТР) [17–20, 23]. В работах [24, 25] теория масштабных преобразований была обобщена нами на системы с несколькими КТР: замкнутые кривые растворимости и фазовые диаграммы с двумя независимыми областями несмешиваемости. При этом для получения единого уравнения, количественно описывающего эволюцию любых фазовых диаграмм расслаивания, мы использовали понятие текущей критической температуры T^* , выведенное из расширенной модели регулярного смешения, развитой нами для КС с любым числом КТР [26].

В задачу настоящей работы входит количественное сопоставление результатов анализа формы КС методом теории масштабных преобразований и термодинамической теории регулярных растворов.

Проблема использования традиционных классических теорий среднего поля для описания формы КС состоит в том, что они не объясняют поведение систем вблизи КТР [6, 7].

Простейшим случаем неидеального раствора, для которого можно аналитически описать процесс расслаивания, является регулярный раствор. Термин “регулярный раствор” принадлежит Гильдебранду. Однако смысл, который вкладывается в этот термин различными авторами, не всегда однозначен. Подробное обсуждение различных определений регулярного раствора можно найти в монографиях [5–7]. Мы же вслед за Дж. Томпсоном (младшим) [27] будем использовать термин регулярный раствор в более общем смысле, применительно к неидеальным растворам, подчиняющимся простому уравнению состояния. В теории регулярных растворов [5–7] изначально предполагается, что изменения термодинамических функций (V_e , S_e , H_e , G_e) при смешении пропорциональны $x_i x_j$ – вероятности обнаружить в некоторых фиксированных положениях пару типа $i-j$. Отсюда избыточная молярная энергия Гиббса представляется в виде

$$G_e = W_G x(1 - x), \quad (3)$$

где x – здесь и далее мольная доля компонента А, W_G – это энергия взаимного обмена молекул разного типа в псевдорешетке жидкости. Это выражение дает параболическую КС с критическими параметрами $x_c = 0.5$ и $T_c = W_G/2R$ и $\beta = 0.5$, что противоречит экспериментальным данным (R – газовая постоянная).

Для того чтобы учесть асимметрию КС, энергию W_G представляют в виде ряда (так называемое разложение Редлиха–Кистера)

$$W_G = W_{G1} + W_{G2}(1 - 2x) + W_{G3}(1 - 2x)^2 + \dots, \quad (4)$$

при этом коэффициенты W_{Gi} зависят от температуры. Большое количество феноменологических подгоночных параметров в (4) является источником тех же трудностей, что и для расширенного скейлинга (1).

Современные достижения в аналитическом описании области несмешиваемости бинарных растворов заключаются в точном определении диапазона приведенных температур, где проявляется неклассическое поведение системы, и области, которая более или менее удовлетворительно описывается классической термодинамикой. В [14] определено, что неклассические эффекты проявляются в диапазоне $0 < \tau < 10^{-3}$, а при $\tau > 10^{-3}$ работает термодинамическая теория. Хотя для некоторых систем первая область может быть расширена до $\tau \sim 0.1$. Попытка описать общее поведение и форму КС классическими термодинамическими уравнениями как вдали от КТР, так и вблизи нее была сделана в рамках модели Праусница и де Пабло [28], в которой особенности неклассического поведения вблизи КТР учтены путем введения флуктуаций в классическую модель избыточной энергии Гиббса.

В настоящей работе мы предлагаем другой способ учета флуктуаций плотности в рамках классического термодинамического подхода (обобщенной теории регулярного смешивания). Кроме того, введение температурной зависимости обобщенного параметра взаимодействия позволяет получить единообразное аналитическое представление кривых расслаивания, описывающее их форму в широкой окрестности КТР, включая системы с несколькими КТР, с помощью минимального количества подгоночных параметров.

Теория регулярных растворов [6, 7] изначально применялась к растворам, образованным неэлектролитическими, неассоциированными жидкостями. Обобщенная теория регулярных растворов, развиваемая нами, может быть распространена на растворы любой природы, если концентрации компонентов такого раствора выражаются в симметризованных параметрах состава (x_s).

Описание фазового разделения включает учет конкурирующего вклада избыточной энтропии и

избыточной энтальпии в выражении энергии смешения Гиббса [6, 7, 27]:

$$G_e = \Delta H - T(\Delta S_1 + \Delta S_2), \quad (5)$$

где избыточная энтальпия смешения

$$\Delta H = x_s(1 - x_s)W_H,$$

выражается через параметр энергии взаимодействия W_H , а избыточная энтропия смешения включает в себя изменения конфигурационных состояний системы при смешении

$$\Delta S_1 = -R[x_s \ln x_s + (1 - x_s) \ln(1 - x_s)]$$

и изменения внутренних степеней свободы или колебательных состояний несмешиваемых жидкостей

$$\Delta S_2 = x_s(1 - x_s)W_S,$$

где W_S – вклад избыточной энтропии.

Кривая сосуществования (бинодаль) и граница метастабильных состояний (спинодаль) получаются из условий равенства нулю первой и второй производных энергии смешения Гиббса по концентрации, полагая независимость W_S и W_H от состава:

$$X_s = \exp\left(\frac{X_s - 1}{X_s + 1} \frac{W_G}{RT}\right) \quad (\text{бинодаль}), \quad (6a)$$

$$X_s = 2x_s^2 W_G / RT \quad (\text{спинодаль}), \quad (6b)$$

где $W_G = W_H - TW_S$ – обобщенный параметр энергии взаимодействия, выраженный в единицах энергии Гиббса. Критическая температура определяется из условия экстремума, совпадающего для обеих кривых (6a) и (6b). Если изучаемый раствор обнаруживает n КТР, то уравнение $W_G(T, T_{ci}) = 2RT_{ci}$ должно иметь n положительных действительных корней. Для этого представим температурную зависимость параметра W_G в виде

$$W_S(T) = \sum_{i=1}^n W_{Si} T^{i-1},$$

тогда обобщенный параметр энергии взаимодействия имеет универсальный вид для любого числа КТР:

$$W_G(T, T_{ci}) = 2RT^* + W_{S1}(T^* - T), \quad (7)$$

где величину $T^* = f(T, \{T_{ci}\})$, являющуюся функцией абсолютной температуры и критических температур, мы называем текущей критической температурой (ТКТ), так как при величине T , стремящейся к одной из критических температур (T_{ci}), ТКТ тоже стремится к соответствующей КТР (T_{ci}). Для систем с одной КТР значение $T^* = T_c$, в случае двух КТР имеем $T^* = (T_{c1}T_{c2} + T^2)/(T_{c1} + T_{c2})$, если система имеет три КТР, то $T^* =$

$$= [T_{c1}T_{c2}T_{c3} + T^2(T_{c1} + T_{c2} + T_{c3}) - T^3]/(T_{c1}T_{c2} + T_{c1}T_{c3} + T_{c2}T_{c3}) \text{ и т.д.}$$

В случае системы с одной КТР уравнение бинодали принимает вид

$$T = T_c(W_{S1} + 2R)/(W_{S1} + 2K_w), \quad (8)$$

где $K_w = (X_s + 1) \ln X_s / (X_s - 1)$. Заметим, что условия $W_H > 0$ и $W_{S1} > -2R$ приводят к верхней КТР, а при $W_H < 0$ и $W_{S1} < -2R$ наблюдается нижняя КТР (ВКТР и НКТР соответственно).

Попытка описания КС с помощью уравнения (8) показана на рис. 1а. Мы использовали экспериментальные данные [13] для системы *n*-гептан/метилловый спирт, полученные с высокой точностью в широком температурном ($0 < \tau < 3.3 \times 10^{-2}$) и концентрационном ($0 < \Delta x < 0.57$) интервалах. Как видно из рис. 1а, термодинамическое уравнение (7) не дает адекватного представления вершины КС. Полученное в результате подгонки методом наименьших квадратов значение критической температуры оказывается завышенным по сравнению с наблюдаемым в эксперименте. Это и неудивительно, потому что чисто классический термодинамический подход, в частности, теории регулярного смешения, не позволяет адекватно объяснить поведение системы вблизи КТР, так как она не учитывает возрастающего влияния флуктуаций по мере приближения к КТР.

Уравнение (8) содержит один подгоночный параметр W_{S1} , который выражается следующим образом через измеряемые в эксперименте величины:

$$W_{S1}/R = (2T_c - K_w T)/(T - T_c). \quad (9)$$

Так как величина $(T_c - T)$ характеризует относительное удаление системы от критической точки, то поведение W_{S1} вдоль КС целесообразно проанализировать в зависимости от приведенной температуры $\tau_i = |T_c - T|/T_c$. На рис. 1в в двойном логарифмическом масштабе показана зависимость коэффициента W_{S1} от приведенной температуры, рассчитанная с помощью уравнения (9) для симметризованных данных работы [13]. Видно, что экспериментальные точки, как для левой, так и для правой ветвей КС удивительно хорошо описываются степенной функцией

$$W_{S1}/R = B\tau^{-\sigma}, \quad (10)$$

где σ оказывается близким главному критическому показателю (КП) $\beta = 0.325$.

Возвращаясь к рис. 1а и 1в, можно сделать вывод, что модификация классического уравнения бинодали (8) с помощью степенной зависимости (10) при $\sigma = \beta$ дает возможность точно описать поведение обобщенного параметра энергии взаимодействия W_G вдоль КС и форму КС (рис. 1б).

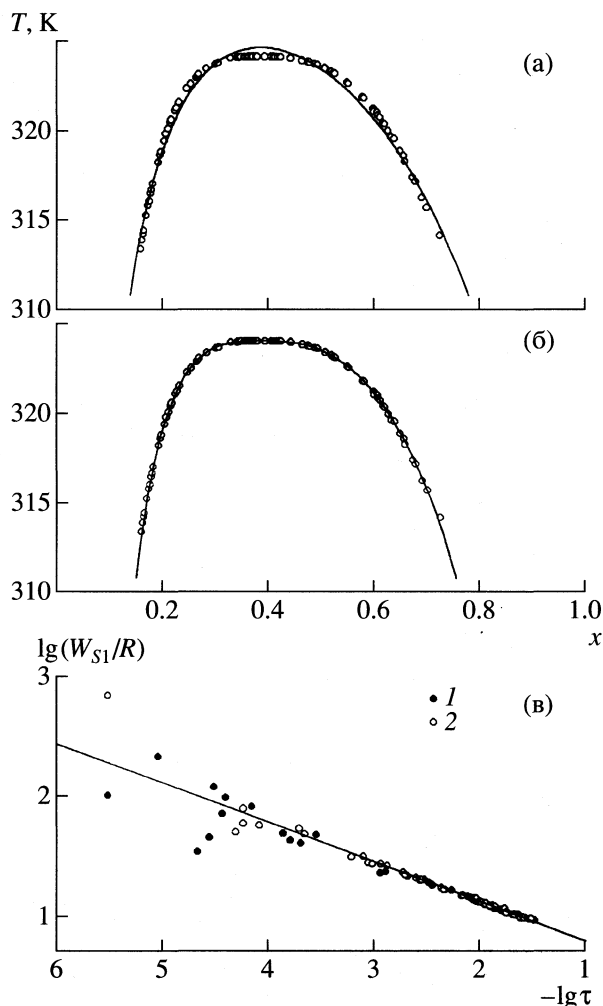


Рис. 1. Кривые сосуществования (а, б) для системы гептан/метанол: точки – экспериментальные данные [13]; линия – расчет по уравнениям (8) и (10) с параметрами $\sigma = 0$ (а) и 0.325 (б), $T_c = 324.508$ (а) и 324.008 К (б), $B = 9.9$ (а) и 3.05 (б); в – зависимость W_{S1}/R от приведенной температуры: аппроксимируется степенной функцией с критическим показателем $\sigma = 0.325$; 1 – левая ветвь КС, 2 – правая.

При этом полученная критическая температура T_c совпадает с экспериментальным значением.

Если система имеет две КТР, то T_{c1} и T_{c2} (ВКТР и НКТР) определяются положительными корнями уравнения

$$W_H - T_{ci}(W_{S1} + 2R) - T_{ci}^2 W_{S2} = 0. \quad (11)$$

В зависимости от величины и знака коэффициентов в уравнении (11) возможны случаи:

а) полного смешения при всех температурах

$$W_{S2} > 0, \quad W_H < 0,$$

$$D = [(W_{S1} + 2R)/2W_{S2}]^2 + W_H/W_{S2} < 0;$$

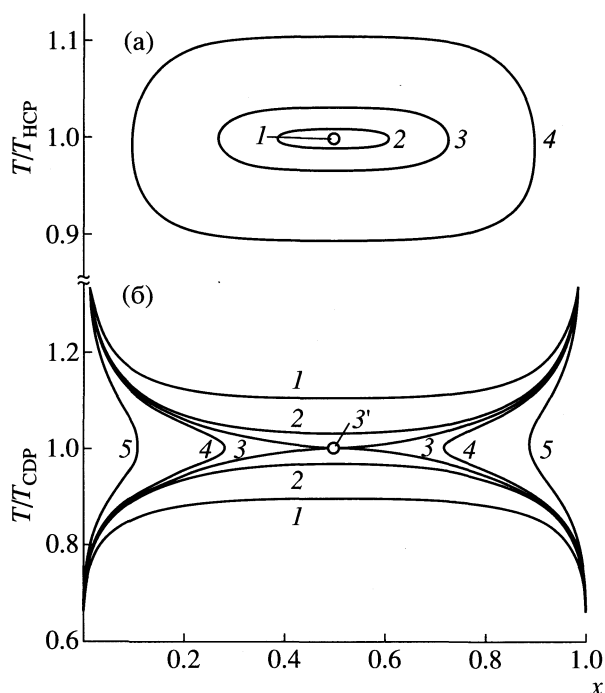


Рис. 2. Схематическое изображение непрерывного перехода (система с двумя КТР): а – от замкнутой КС к гиперкритической точке (1) и далее к полной смешиваемости при следующих параметрах уравнения (11): $W_{S2} = 0.05R$, $W_{S1} = 32$ ($T_D = 300K$), $W_H = 4500R$ (1), $4499.5R$ (2), $4495R$ (3), $4450R$ (4); б – от двух незамкнутых КС (линии 1 и 2) через критическую двойную точку (3') к ограниченной смешиваемости (линии 4 и 5) при следующих параметрах уравнения (11): $W_{S2} = -0.05R$, $W_{S1} = 28$ ($T_D = 300K$), $W_H = 4450R$ (1), $4495R$ (2), $4500R$ (3), $4505R$ (4), $4550R$ (5).

б) замкнутой кривой расслаивания ($T_{c1} \geq T_{c2}$): $W_{S2} > 0$, $W_H < 0$, $D \geq 0$, случай $D = 0$ соответствует так называемой гиперкритической точке (НСР) или двойной критической точке, когда область расслаивания, характеризуемая разностью критических температур верхней (T_{c1}) и нижней (T_{c2}) КТР, вырождается в точку, т.е. в этом случае $T_{c1} = T_{c2}$;

в) одной незамкнутой КС с верхней критической температурой расслаивания T_{c1} , при этом $W_{S2} > 0$, $W_H > 0$;

г) одной незамкнутой КС с нижней критической температурой расслаивания T_{c2} с $W_{S2} < 0$, $W_H < 0$;

д) двух незамкнутых КС при $T_{c1} \leq T_{c2}$ с $W_{S2} < 0$, $W_H > 0$, $D \geq 0$, при $D = 0$ верхняя и нижняя КТР сливаются в одну ($T_{c1} = T_{c2}$), образуя так называемую критическую двойную точку (CDP);

е) ограниченной смешиваемости при любых температурах с $W_{S2} < 0$, $W_H > 0$, $D < 0$.

Следует обратить внимание на то, что температура перехода от ВКТР к НКТР равна $T_t =$

$= (T_{c1}T_{c2})^{1/2}$ и совпадает с температурой НСР или CDP $T_D = (T_{c1} + T_{c2})/2$ только при условии $T_{c1} = T_{c2}$.

На рис. 2а схематически изображен переход через гиперкритическую точку при непрерывном изменении минимального числа параметров. Если фиксировать T_D и W_{S2} , то непрерывный переход от замкнутой КС к ВКТР через НСР происходит при изменении W_H . В случае двух незамкнутых КС, фиксируя два параметра (T_D , W_{S2}) и меняя третий (W_H), достигаем переход через CDP к области ограниченной смешиваемости при любых температурах. Этот случай схематически показан на рис. 2б.

Мы уже рассматривали скейлинговые уравнения КС с двумя КТР [24, 25]. Здесь кратко повторим наши рассуждения для любого числа КТР. Основой для выбора полевой переменной в случае КС с несколькими КТР (не только с НСР, но и с CDP) является определенная нами текущая критическая температура T^* . Легко показать, что относительное расстояние от текущей критической температуры следующим образом связано с приведенными температурами:

$$T^* - T = T_0 \tau_1 \tau_2 \dots \tau_n, \quad (12)$$

где $T_0^{-1} = T_{c1}^{-1} + T_{c2}^{-1} + \dots + T_{cn}^{-1} = \text{const}$, $\tau_i = (T_{ci} - T)/T_{ci}$. Отсюда можно ввести понятие обобщенной приведенной температуры

$$\tau = (T^* - T)/T_0 = \prod_{i=1}^n \tau_i. \quad (13)$$

Для того чтобы распространить идеи масштабной теории на системы с несколькими КТР, необходимо задать непрерывный переход от одной КТР к другим и наоборот. Такой переход может быть обеспечен простой заменой критической температуры T_c на текущую критическую температуру T^* , а приведенной температуры – на обобщенную приведенную температуру. Если симметричную КС с любым числом КТР описывать простым скейлинговым уравнением

$$x_s - 0.5 = \pm B \tau^\beta \quad (14)$$

(“+” и “–” относятся к правой и левой ветвям КС, при этом τ – обобщенная приведенная температура), то τ выражается следующим образом:

$$\tau = [(x_s - 0.5)/B]^{1/\beta}. \quad (15)$$

Для систем с двумя КТР связь температуры расслаивания с концентрацией раствора выглядит так

$$T = (T_{c1} + T_{c2})/2 \pm [(T_{c1} + T_{c2})^2/4 - T_{c1}T_{c2}(1 - \tau)]^{1/2}. \quad (16)$$

Таблица 1. Энергетические параметры КС систем с одной (верхней) КТР ($\delta = \beta = 0.325$, модель РС (регулярного смешения), модель СК (простого скейлинга))

Система А/В	T_c^a , К	T_c , К	В	$\delta F \times 10^{-2}$	T_c , К	В	$\delta F \times 10^{-2}$
	Модель РС				Модель СК		
SiO ₂ /Li ₂ O [29]	~1275	1273.25	0.66	1.4	1273	0.66	6.6
C ₆ H ₁₂ /полистирол ($M = 2 \times 10^5$) [30]	296.99	296.99	19.4	0.9	296.99	2.12	4.8
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ /CH ₃ OH [13]	324.008	324.008	3.05	0.1	324.009	1.00	0.9
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂ /C ₅ F ₁₂ [31]	265.5	265.4	2.51	0.4	265.5	0.90	2.8
Вода/фенол [32]	341.54	341.54	1.07	1.98	341.54	0.75	9.2
NaCl/KCl [33]	765.2	793.3	1.7	4.39	765.2	0.73	18.5
Ne/NH ₃ [34]	415.93	415.74	2.31	0.91	415.93	0.82	11.5

Из уравнения (16) следует, что для замкнутой КС величина $\tau < 0$ и знак “+” будут соответствовать ВКТР, а “–” – НКТР, в случае же $\tau > 0$ мы имеем две незамкнутые КС, и знак “+” будет соответствовать НКТР, а “–” – ВКТР. При $\tau = 0$ ($x_s = 0.5$) мы попадаем в одну из КТР (T_{c1} или T_{c2}), а равенство нулю подкоренного выражения в (16) определяет условие ($T_{c1} = T_{c2}$), когда реализуются либо НСР ($\tau < 0$), либо СДР ($\tau > 0$). Распространение этого подхода на случай n КТР очевиден.

Для иллюстрации возможностей двух моделей количественного описания кривых расслаивания выбраны системы различной физико-химической природы: щелочно-силикатная система (SiO₂/Li₂O), раствор полимера (циклогексан/полистирол), смеси органических полярных и неполярных жидкостей в различной комбинации (*n*-C₇H₁₆/CH₃OH, *n*-C₅H₁₂/C₅F₁₂, вода/фенол), кристаллический расплав (NaCl/KCl), смесь газообразных компонентов под давлением (Ne/NH₃, $p = 911.6$ бар), системы с двумя КТР, имеющие замкнутые КС (восемь смесей), и имеющие две непересекающиеся области расслаивания (три смеси). Результаты аппроксимации КС (энергетические параметры) указанных систем представлены в табл. 1, 2 (концентрационные параметры симметризации даны в работах [21, 22, 24, 25]). Отметим, что при подгонке наблюдается сильная зависимость критической амплитуды B от показателей β и σ для обеих моделей. Поэтому энергетические параметры для разных систем сравниваются при фиксированных значениях $\sigma = \beta = 0.325$.

Полученные значения критических температур согласуются с экспериментальными данными, а во многих случаях уточняют их. Абсолютные величины критических амплитуд B в модели регулярного смешения находятся в интервале от 0.15 до 21, характеризую различный вклад изменений внутренних степеней свободы $\Delta S = x_1 x_2 W_s$ в энтропию смешения. В случае систем с верхней

КТР критическая амплитуда $B = W_{s1}/R$ принимает наибольшее значение для полимерного раствора и наименьшее – для оксидной системы. Большие отрицательные значения B характеризуют замкнутые КС, а большие положительные значения B наблюдаются для систем с двумя незамкнутыми КС. Наиболее типичные бинарные смеси показывают критические амплитуды B в диапазоне от 1 до 3.

При использовании скейлинговых уравнений критическая амплитуда B изменяется не так значительно, как в модели регулярного смешения. Но наибольшее и наименьшее значения B также присущи полимерному и оксидному растворам соответственно. Однако следует заметить, что у

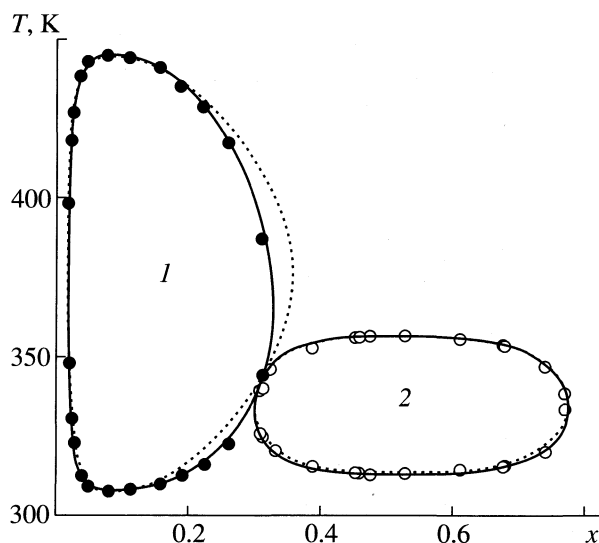


Рис. 3. КС для систем 1-пропоксипропан-2-ол/вода (1) и глицерин/гваякол (2). Точки – экспериментальные данные [35] и [38] соответственно, сплошные линии – расчет с помощью модели регулярного смешения по уравнениям (6), (7) и (10), пунктир – расчет по уравнениям скейлинга (13), (15) и (16).

Таблица 2. Энергетические параметры КС систем с двумя КТР ($\sigma = \beta = 0.325$)

Система А/В	T_{c1}^3 , К	T_{c2}^3 , К	Модель РС				Модель СК			
			T_{c1} , К	T_{c2} , К	B	$\frac{\delta F \times}{\times 10^{-2}}$	T_{c1} , К	T_{c2} , К	B	$\frac{\delta F \times}{\times 10^{-2}}$
Замкнутая КС										
1-Пропоксипропан-2-ол/Н ₂ О [35, 36]	444.85	307.65	444.88	307.54	−7.65	0.65	444.88	307.55	1.08	10.8
2-Пропоксипропан-2-ол/Н ₂ О [35, 36]	435.15	315.95	435.22	315.78	−10.3	0.67	435.23	315.83	1.15	8.5
2-Бутоксизтан-1-ол/Н ₂ О [36, 37]	401.15	322.25	401.16	322.26	−15.8	0.61	401.15	322.25	1.39	8.3
2-Изобутоксизтан-1-ол/Н ₂ О [36, 37]	423.35	295.75	423.56	297.55	−12.9	0.62	423.37	297.67	1.22	10.8
Глицерин/Гваякол [36, 38]	356.65	312.55	356.66	312.68	−21.1	0.98	356.55	312.95	1.69	4.0
Глицерин/ <i>m</i> -толуидин [36, 39]	393.65	279.85	392.85	279.86	−17.0	2.51	393.35	279.87	1.35	19.6
Никотин/Н ₂ О [36, 40]	~483.15	~333.95	481.75	334.05	−20.1	4.0	483.15	334.15	1.35	21.7
Бутилцеллюсолв/Н ₂ О [41]	406.65	317.77	406.04	318.46	−14.4	1.8	406.65	317.77	1.29	11.8
Незамкнутая КС										
Бензол/сера [23]	431.16	498.16	431.45	496.36	16.8	2.6	435.16	496.28	1.36	15.6
Сера/толуол [23]	453.15	495.15	453.26	486.15	8.8	1.8	453.27	491.95	1.16	10.9
Сера/трифенилметан [23]	419.15	472.15	419.5	472.7	14.3	0.82	419.42	472.65	1.4	6.1
Трифенилметан/сера [23]										

всех систем с двумя КТР критическая амплитуда B одного порядка.

Степень аппроксимации экспериментальных данных исследуемыми моделями характеризуется величиной δF

$$\delta F = \left\{ \sum_{i=1}^N (x_i^{\text{calc}} - x_i^{\text{exp}})^2 / (N - Z) \right\}^{1/2}, \quad (17)$$

где x_i^{exp} и x_i^{calc} – экспериментальное и рассчитанное значения концентрации, соответствующей i -й точке, N – число экспериментальных точек, Z –

число подгоночных параметров. Из анализа данных табл. 1, 2 следует, что во всех случаях модель регулярного смешения дает в несколько раз, а в некоторых случаях и на порядок, более точное совпадение рассчитанных и экспериментальных результатов. Этот вывод подтверждается и графическим сравнением исследуемых моделей при аппроксимации экспериментальных КС с двумя КТР (см. рис. 3 и 4). Из рис. 3 и 4 следует, что в модели регулярного смешения интерполирующее уравнение является более удобным для одновременного описания и плоской вершины КС вблизи КТР, и участков фазовой диаграммы, удаленных от критической точки, включая переходные области КС с несколькими КТР. С другой стороны, видно, что уравнения скейлинга, как и следовало ожидать, “работают” только в непосредственной близости от КТР.

Таким образом, предлагаемая расширенная модель регулярного смешения, используя понятие текущей критической температуры, которая является функцией критических температур T_{ci} и абсолютной температуры T , дает возможность единообразного рассмотрения всей совокупности фазовых диаграмм расслаивания бинарных смесей. Эта возможность следует из того, что обобщенный параметр энергии взаимодействия W_G выражается в единообразной форме для любого числа КТР (см. уравнение (7)). Напомним также, что разность $T^* - T$ оказывается пропорциональна произведению приведенных температур $\tau_i = (T_{ci} - T)/T_{ci}$. Это в свою очередь позволяет распространить теорию масштабных преобразований на случай КС с любым числом КТР. Кривые

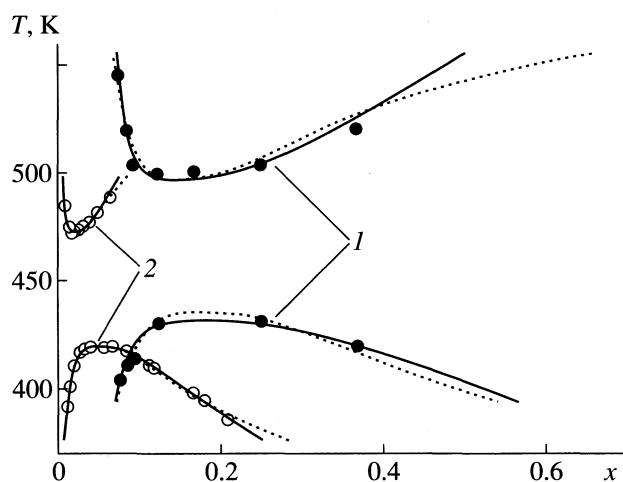


Рис. 4. КС для систем бензол/сера (1) и трифенилметан/сера (2). Обозначения см. рис. 3.

равновесия жидкость–жидкость для систем различной физико-химической природы могут теперь рассматриваться в единых энергетических и концентрационных координатах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
2. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419 с.
3. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. 373 с.
4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
5. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
6. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 512 с.
7. Hildebrand J., Prausnitz J., Scott R. Regular and related solutions. The solubility of gases, liquids, and solids. N.Y.: Rheinhold, 1970. 228 p.
8. Walker J.S., Ghebremichael F. // Pure & Appl. Chem. 1991. V. 63. № 10. P. 1381.
9. Lin J.-Ch., Taylor P.L. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. № 21. P. 2863.
10. Aizpiri A.G., Chazarra P., Rubio R.G. et al. // Chem. Phys. 1990. V. 146. P. 39.
11. Goldstein R.E. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 3. P. 1246.
12. Levelt-Sengers J.M.H., Straub J., Vincentini-Missoni M. // Ibid. 1971. V. 54. № 12. P. 5034.
13. Aizpiri A.G., Correa J.A., Rubio R.G., Pena M.D. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 19A. P. 9003.
14. Singh R.R., Van Hook W.A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 10. P. 6088.
15. Ley-Koo M., Green M.S. // Phys. Rev. A. 1981. V. 23. № 5. P. 2650.
16. Le Guillou J.C., Zinn-Justin J. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. № 9. P. 3976.
17. Sorensen C.M. // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. № 5. P. 703.
18. Schouten J.A. // Phys. Rep. 1989. V. 172. № 2. P. 47.
19. Викторов А.И., Приходько И.В., Решетова Л.И., Смирнова Н.А. // Журн. химии неводных растворов. 1992. Т. 1. № 2. С. 118.
20. Кривожиha С.В., Фабелинский И.Л., Чайков Л.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. № 5. С. 333.
21. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1113.
22. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 1997. Т. 71. № 2. С. 292.
23. Kruyt H.R. // Ann. Chim. Phys. 1908. V. 31. P. 486.
24. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1574.
25. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. В печати.
26. Казаков С.В., Ревокатов О.П., Чернова Н.И. // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 1. С. 29.
27. Thompson J.B. (Jr.) // Researches in Geochemistry. V. 2 / Ed. by P.H. Abelson. N.Y.: J. Wiley & Sons. Inc. 1967. P. 340–361.
28. De Pablo J.J., Prausnitz J.M. // AIChE Journal. 1988. V. 34. № 10. P. 1595.
29. Haller W., Blackburn D.H. // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. V. 57. P. 120.
30. Nakata M., Kuwahara N., Kaneko M. // Ibid. 1975. V. 62. № 11. P. 4278.
31. Simons J.H., Dunlap R.D. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 3. P. 335.
32. Rothmund V. // Z. Phys. Chem. 1898. B. 28. S. 433.
33. Thompson J.B. (Jr.), Waldbaum D.R. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1969. V. 33. P. 671.
34. Myrat C.D., Trappeniers N.J., Schouten J.A. // Physica A. 1978. V. 94. P. 559.
35. Cox H.L., Nelson W.L., Cretcher L.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1927. V. 49. P. 1080.
36. International critical tables. 1928. V. 3. P. 390–395.
37. Cox H.L., Cretcher L.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1926. V. 48. P. 451.
38. McEwen B. // J. Chem. Soc. (L.). 1923. V. 123. P. 2284.
39. Parvatiker R.R., McEwen B.C. // Ibid. 1924. V. 125. P. 1484.
40. Hadson C.S. // Z. Phys. Chem. 1904. B. 47. S. 113.
41. Ochi K., Tada M., Kojima K. // Fluid Phase Equilibria. 1990. V. 56. P. 341.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:546.763

ЭНТАЛЬПИИ ИЗМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИИ КАТИОНОВ Mo⁶⁺, W⁶⁺, Pb²⁺, Sn²⁺ И Cd²⁺ В КИСЛОРОДНОМ ОКРУЖЕНИИ

© 2000 г. Л. А. Резницкий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 06.10.99 г.

Структурные и термохимические свойства молибдатов и вольфраматов, щелочно-земельных и переходных металлов различных структурных типов использованы для вычисления энтальпий изменения координации ионов Mo⁶⁺, W⁶⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ в кислородном окружении. Установлено, что изменение энтальпии координации вольфрама при переходе из октаэдрического в тетраэдрическое окружение ионами кислорода равно 16.4 кДж/моль и не зависит от типа кристаллической структуры двойного оксида.

Термохимические и структурные свойства веществ заимствованы из справочника [1], представляющего наилучшую систему согласованных термодинамических и структурных свойств соединений. При сопоставлении энтальпий образования молибдатов и вольфраматов со структурами типа фенакита Be₂SiO₄, шеелита CaWO₄, вольфрамита (Fe, Mn)WO₄, шпинели MgAl₂O₄ и арканиита K₂SO₄ обращают на себя внимание следующие четыре особенности, связанные с энтальпией образования и координационным числом двойных оксидов.

1. Энтальпии образования молибдатов MMoO₄ из простых оксидов $\Delta_f H^{\text{ox}}$, кДж/моль со структурой вольфрамита, в которой оба катиона находятся в октаэдрическом окружении ионов кислорода, сдвинуты в более положительную сторону по сравнению с изоструктурными вольфраматами MWO₄:

M	Mg	Mn	Fe	Co	Cd	Cu	Zn
MMoO ₄	-54.0	-61.5	-52.3	-47.6	—	-4.6	-18.8
MWO ₄	-74.1	-76.1	-77.4	-56.4	-75.3	-20.5	-35.5

Среднее значение разности энтальпий образования $\Delta = 16.9 \pm 3.8$ кДж/моль, а без учета несколько выпадающего значения для Co величина $\Delta = 18.5 \pm 2.1$ кДж/моль. Следует отметить, что возможные ошибки в энтальпиях образования из простых оксидов составляют ~8 кДж/моль, так как энтальпии образования являются малыми разностями больших значений $\Delta_f H_{298}$ простых оксидов.

Реакция образования молибдатов и вольфраматов из простых оксидов может быть записана с учетом изменения координационных чисел (к. ч.) катионов M²⁺, Mo⁶⁺ и W⁶⁺. В простых оксидах MgO, MnO, CoO, FeO, CdO к. ч.(M) = 6 (октаэдр),

в CuO к. ч.(Cu) = 4 (квадрат), в ZnO к. ч.(Zn) = 4 (тетраэдр). В WO₃ к. ч.(W) = 6 (октаэдр), в MoO₃ в отличие от аналога по группе – вольфрама – определение координации не столь однозначно. Два из шести атомов кислорода находятся на большем удалении от атома молибдена (2.25–2.33 Å), чем остальные четыре атома (1.67–1.95 Å), и поэтому полиэдр MoO_n можно описать как сильно искаженный тетраэдр с расстояниями 1.67–1.73 и 1.95 Å или как искаженный октаэдр [2]. Если выбрать в качестве фрагмента тетраэдр MoO₄, то при образовании молибдатов со структурой вольфрамита происходит изменение к. ч. Mo:



Таким образом, энтальпия изменения координации $\delta H(\text{MoO}_4 \longrightarrow \text{MoO}_6) = 16.9 \pm 3.8$ кДж/моль. Энтальпии образования соединений разных структурных типов из простых оксидов аппроксимируются уравнениями вида $\Delta_f H^{\text{ox}} = A + B \sum \delta H$, где $\sum \delta H$ – сумма энтальпий изменения к. ч. катионов [3]. Энтальпии образования молибдатов со структурой вольфрамита (Fe, Mn)WO₄ описываются уравнением

$$\Delta_f H^{\text{ox}}, \text{ кДж/моль} = -77.7 + 1.41 \sum \delta H,$$

а для изоструктурных вольфраматов уравнением

$$\Delta_f H^{\text{ox}}, \text{ кДж/моль} = -71.8 + 1.47 \sum \delta H.$$

Кислотно-основные свойства молибденовой и вольфрамовой кислот близки и поэтому можно предполагать, что различия в $\Delta_f H^{\text{ox}}$ будут определяться в основном энтальпией изменения к. ч. Mo. Далее эта гипотеза получает дополнительное подтверждение.

2. Обратная термохимическая ситуация наблюдается при сопоставлении $\Delta_f H^{\text{ox}}$ молибдатов

и вольфраматов со структурой типа шеелита CaWO_4 . В этой структуре с крупными двухвалентными катионами к. ч.(M) = 8, к. ч.(Mo, W) = 4 (тетраэдр). При образовании соединений со структурой типа шеелита изменяются к. ч. двухвалентных катионов и вольфрама, а к. ч.(Mo⁶⁺) остается тем же, что и в MoO_3 . Очевидно, что величины $\Delta_f H^{\text{ox}}$, кДж/моль, молибдатов со структурой шеелита более отрицательны, чем их аналогов – вольфраматов-шеелитов:

M	Ca	Sr	Ba	Cd	Sn	Pb
MMoO_4	–162.8	–225.8	–238.1	–88.3	–48.3	–88.7
MWO_4	–162.3	–202.1	(–306.7)	–75.3	–34.5	–59.8

Координационные числа Ca, Sr, Ba, Cd в простых оксидах равны 6 (октаэдр), к.ч. Sn и Pb равны 4 (координационный полиэдр пирамида), атомы металла расположены над атомами кислорода. Энтальпия образования BaWO_4 , вычисленная из данных [3], оказывается более отрицательной по сравнению с энтальпией образования BaMoO_4 , что противоречит зависимости для других соединений. По-видимому, экспериментальное значение $\Delta_f H_{298}(\text{BaWO}_4)$ является ошибочным. Возможно, это связано с методом определения термодинамических свойств – использовался метод э. д. с., в котором не всегда достигается равновесие на границах раздела фаз.

Среднее значение $\Delta = \Delta_f H(\text{W-Mo}) = 16.2 \pm 8.3$ кДж/моль связывается с изменением энтальпии при изменении координации $\text{WO}_6 \rightarrow \text{WO}_4$. Энтальпии образования молибдатов-шеелитов Ca, Sr и Ba описываются уравнением

$$\Delta_f H^{\text{ox}} = -86.6 + 1.71 \Sigma \delta H(\text{M}),$$

выведенным с использованием $\delta H(\text{MO}_6 \rightarrow \text{MO}_8)$ по данным [3]. Это уравнение используется для вычисления $\delta H(\text{MO}_6 \rightarrow \text{MO}_8)$, где M = Cd, Sn, Pb, энтальпии образования которых известны [1]. Вычислены $\delta H(\text{CdO}_6 \rightarrow \text{CdO}_8) = -1$ кДж/моль, $\delta H(\text{SnO}_4 \rightarrow \text{SnO}_8) = 22.4$ кДж/моль и $\delta H(\text{PbO}_4 \rightarrow \text{PbO}_8) = -1.2$ кДж/моль. Использование вычисленных и ранее определенных значений энтальпий изменения к. ч. катионов приводит к уравнению, описывающему энтальпии образования вольфраматов-шеелитов

$$\Delta_f H^{\text{ox}}(\text{MWO}_4) = -98.6 + 1.73 \Sigma \delta H,$$

среднее отклонение от экспериментальных данных ~8 кДж/моль.

Вероятной причиной различного структурного поведения аналогов по группе Mo и W, у которых еще сохраняется лантанидное сжатие, является начальная неодинаковая электронная конфигурация нейтральных атомов: $5s^1 4d^5$ у Mo и

$6s^2 5d^4$ у W. Энергия промотирования d -электронов из наполовину заполненной подоболички молибдена выше, чем d -электронов вольфрама. Более низкая (тетраэдрическая) конфигурация анионов кислорода в MoO_3 указывает на склонность к понижению характеристической степени окисления Mo по сравнению с W. Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}(\text{MoO}_3) = -745$ кДж/моль значительно меньше (на 13%), чем $\Delta_f H_{298}(\text{WO}_3) = -843$ кДж/моль, что также свидетельствует в пользу заметного искажения координационного полиэдра в MoO_3 по сравнению с полиэдром в WO_3 . Различия в $\Delta_f H_{298}$ для пар $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$, где сохраняется лантанидное сжатие атомов переходных металлов, намного меньше (1.5 и 8% соответственно), а координационные полиэдры подобны.

3. Молибдат и вольфрамат лития (Li_2MoO_4 и Li_2WO_4) имеют структуру типа фенакита Be_2SiO_4 с к. ч. обоих катионов, равным 4 (тетраэдр), $\Delta_f H^{\text{ox}} = -177.9$ и -163.1 кДж/моль соответственно. Координация лития в Li_2O также тетраэдрическая. Таким образом, при образовании Li_2WO_4 из оксидов происходит изменение к. ч.(W) с поглощением 14.8 кДж/моль, что практически совпадает с изменением энтальпии $\delta H(\text{WO}_6 \rightarrow \text{WO}_4) = 16.2$ кДж/моль, вычисленным из термохимических данных для соединений со структурой шеелита. Близость этих величин указывает на инвариантность энтальпии изменения координации $\text{WO}_6 \rightarrow \text{WO}_4$ при образовании двойных оксидов разных структурных типов.

4. Другие соединения с тетраэдрическими фрагментами MoO_4 и WO_4 . Тетраэдрические “анионы” MoO_4 и WO_4 присутствуют в молибдате и вольфрамате натрия Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 со структурой шпинели, к. ч.(Na) = 6 (октаэдр), а также в молибдате и вольфрамате калия K_2MoO_4 и K_2WO_4 со структурой типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, к. ч. двух сортов атомов калия 9 и 10. В таблице приведены значения $\Delta_f H^{\text{ox}}$ молибдатов и вольфраматов тяжелых щелочных металлов. Энтальпии образования вольфраматов Na и K сдвинуты к менее отрицательным значениям по сравнению с молибдатами на 18.8 и 15.7 кДж/моль. Эти разности логично связать с энтальпией изменения координации $\text{WO}_6 \rightarrow \text{WO}_4$, так как изменения энтальпии координации натрия и калия при образовании двойных оксидов одинаковы.

Таким образом, из термохимических данных для двойных оксидов различных структурных типов можно сделать вывод о практическом постоянстве энтальпии изменения координации $\delta H(\text{WO}_6 \rightarrow \text{WO}_4) = 16.2$ (п.2), 14.8 (п.3), 18.8 и

Значения $-\Delta_f H^{\circ x}$ (кДж/моль) молибдатов ($M\text{MoO}_4$) и вольфраматов ($M\text{WO}_4$) тяжелых щелочных металлов (M)

M	$M\text{MoO}_4$	$M\text{WO}_4$
Na	309.0	290.2
K	391.0	375.3
Rb	409.6	(393)
Cs	423.5	(407)

15.7 (п.4) кДж/моль, $\delta H = (16.4 \pm 1.3)$ кДж/моль. Энтальпии образования Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 вычислены с использованием $\Delta_f H^{\circ x}$ соответствующих молибдатов и $\delta H(\text{WO}_6 \rightarrow \text{WO}_4) = 16.4$ кДж/моль.

Вычисленные энтальпии изменения к. ч. Mo^{6+} , W^{6+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} и Cd^{2+} расширяют таблицу энтальпий изменения координации катионов в кислородном окружении, приведенную в [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термические константы веществ. Справочник в 10 т. под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
2. Ковба Л.М. Окислы переходных металлов. Курс лекций. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 113.
3. Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 1998. 146 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 661.183:541.1

КИНЕТИКА ОБЖИГА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИЗВЕСТЕЙ

© 2000 г. В. В. Самонин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Поступила в редакцию 06.07.98 г.

Исследованы кинетические закономерности обжига известей, модифицированных щелочами и хлоридами ряда металлов, с целью обоснования технологических параметров процесса регенерации и восстановления отработанных известковых химических поглотителей. Показано, что процессы обжига известковых материалов, модифицированных неорганическими солями и основаниями, характеризуются S-образными кинетическими кривыми и удовлетворительно описываются уравнением Ерофеева, полученным для твердофазных топохимических реакций. Определена кажущаяся энергия активации E_a обжига модифицированных материалов, которая оказалась в 1.3–7.5 раз ниже значений для процессов обжига чистых известняков. Установлено, что введение хлоридов снижает кажущуюся энергию активации процесса в 3.4–5.5 раза значительнее, чем добавление гидроксидов; повышение температуры обжига материала выше точки плавления модифицирующей добавки приводит к снижению E_a в 2.9–5.3 раз.

Для нейтрализации кислых газов, в основном диоксида углерода, широко используются известковые химические поглотители (ХПИ), получаемые на основе гидроксидов кальция и натрия [1, 2], сорбционную емкость которых, как было показано в наших работах [3, 4], можно повышать введением в состав поглотителя ряда различных добавок. Особый интерес представляет использование неорганических модификаторов [3], характеризующихся отсутствием летучести и не разлагающихся при обычных условиях работы химических поглотителей (ХП), в отличие от органических полимерных материалов [4], подвергающихся некоторой деструкции при химическом и температурном воздействии. Данный прием [3] позволяет также несколько повысить прочностные характеристики поглотителя. Следует отметить, что во многом качество продукта определяется характеристикой извести, используемой в производстве [5]. Имеющиеся сведения свидетельствуют о том, что запасы подходящей для данной цели извести в нашей стране не беспредельны [6].

Совокупность указанных причин обусловила пристальный интерес к процессу обжига известковых материалов, модифицированных неорганическими добавками, примером которых является отработанный ХПИ промышленного производства состава $\text{CaCO}_3 + \text{NaOH}$. Обжиг подобных материалов позволил бы многократно использовать высококачественную известь в технологии ХПИ для получения стандартного продукта. Технико-экономическая оценка такого приема характеризует его целесообразность также и с позиций экономики производства. Применение в качестве сырья отработанного ХПИ, взятого от его потребителей в радиусе 500 км, позволит, как

показал расчет, получать значительную экономическую выгоду. По всей вероятности, решением рассматриваемой проблемы может служить изготовление и эксплуатация заводов-модулей по производству поглотителя из отработанного (карбонизованного) материала заданной производительности, располагаемых в регионах интенсивного использования ХПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали карбонизованные ХП, как промышленного состава, так и содержащие вместо NaOH другие химические соединения, представленные хлоридами, бромиды и гидроксидами щелочных металлов, такими как KBr, NaCl, CsCl, KOH, NaOH. Количество модификатора в ХП составляло 4 мас. %. Обжиг модифицированных образцов проводили при температурах 600–900°C в воздушной среде, навеска материала составляла 150–200 мг. При использовании навески массой более 1 г и толщиной более 1 мм для изучения кинетики различных процессов, связанных с наличием твердой фазы, обычно вводится поправка на степень превращения материала к моменту достижения рабочей температуры обжига [7, 8]. Время достижения рабочих условий для навесок подобных объемов в данном интервале температур, как показали наши исследования [9], составляет 30–90 с. В настоящей работе в связи с очень малыми массой и толщиной навески исследуемого материала подобную поправку не вводили, так как она составила бы не более 10–15 с. Степень превращения материала (α) определяли по относительной убыли массы ($\Delta m/m$) с помощью торсионных весов, по-

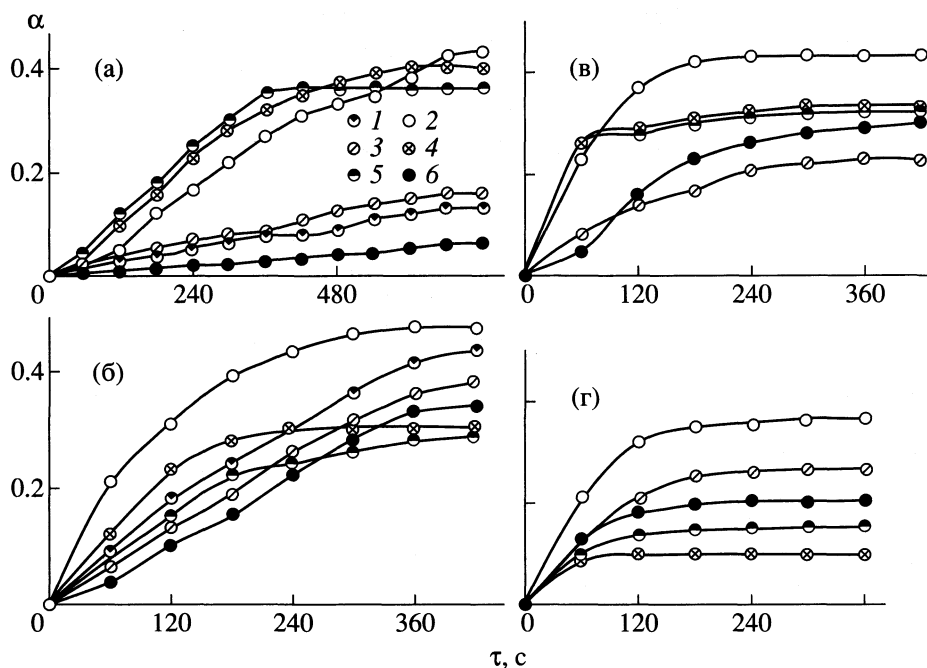


Рис. 1. Экспериментальные кинетические кривые процессов обжига модифицированных известей (карбонизованных ХПИ) в координатах: степень превращения (α) – длительность обжига (τ) при 600 (а), 700 (б), 800 (в) и 900°C (г). Обжигаемые материалы: CaCO_3 (1) и ХП, модифицированные солями (2 – KBr , 3 – NaCl , 4 – CsCl) и основаниями (5 – KOH , 6 – NaOH).

грешность измерения на которых не превышала 3%. Зависимость степени превращения от времени представляли в виде кинетических кривых, обработку которых осуществляли с использованием уравнения Ерофеева [10]. Интерпретация этого уравнения широко рекомендуется [8, 11] для описания твердофазных топохимических реакций. Уравнение Ерофеева

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad (1)$$

применяли для расчетов в логарифмических координатах:

$$\ln \ln [1/(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln \tau, \quad (2)$$

где α – степень превращения вещества, τ – время, k – константа скорости реакции; n – постоянная, зависящая от природы вещества, присутствия начальных центров реакции при $\tau = 0$, от формы зародышей и числа промежуточных стадий в процессе образования начальных центров (порядок реакции). Величину k , вычисляемую по уравнению Ерофеева графически или аналитически, используют для определения кажущейся энергии активации, подставляя в уравнение Аррениуса:

$$k = A \exp(-E_a/RT), \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции, A – коэффициент пропорциональности, E_a – кажущаяся энергия активации, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Кажущуюся энергию акти-

вации вычисляли графически, по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln k - 1/T$.

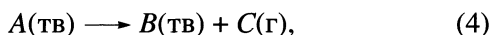
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведение обжига модифицированных известковых материалов позволило получить набор экспериментальных кинетических кривых (рис. 1). Сравнение хода кинетических кривых для материалов, модифицированных различными химическими добавками, показало, что при переходе от низких температур обжига к более высоким в ряде случаев наблюдается изменение соотношения степеней превращения материалов, модифицированных различными соединениями. Например, при температуре обжига 600°C максимальные скорость и степень превращения характерны для известковых материалов, содержащих в своем составе гидроксид калия и хлорид цезия, а образец, модифицированный хлоридом натрия, значительно уступает им по этим показателям. При увеличении рабочей температуры до 700 и 800°C происходит относительное снижение равновесной степени превращения известковых материалов, содержащих гидроксид калия и хлорид цезия при максимальной скорости процесса. При 900°C наблюдается зависимость, обратная характерной для 600°C. Максимальная равновесная степень превращения для трех рассмотренных выше материалов соответствует образцу, в состав которо-

го входит хлорид натрия, а минимальная – материалу, содержащему гидроксид калия и хлорид цезия. Скорость же превращения остается максимальной для поглотителей, модифицированных гидроксидом калия и хлоридом цезия.

В литературе по этому поводу приводятся противоречивые данные [5], из которых однако можно предположить, что этот эффект связан с индивидуальными особенностями химических свойств веществ-модификаторов и с различием в величинах температур их плавления. Для гидроксида калия, хлорида цезия и хлорида натрия эти значения составляют соответственно 410, 642 и 801°C [12], в этом же ряду наблюдается снижение степени превращения для известей, модифицированных указанными соединениями. Наряду с затруднением процесса обжига, наличие расплава в материале также приводит [5] к образованию трудногасящегося крупнокристаллического продукта, который не позволяет получать высококачественный ХПИ.

Большой интерес представляет также внешний вид приводимых на рисунках кинетических кривых. Например, для некоторых процессов обжига характерна вогнутость в начальной стадии с точкой перегиба и переходом к выпуклой части на завершающей стадии превращения. При объяснении этого явления следует учесть механизм протекающих твердофазных процессов разложения [11]. Реакции типа



у которых протекание не осложнено процессами диффузии, называются топохимическими реакциями. Для них характерно увеличение скорости реакций в начальные моменты времени, достижение ее предельного значения и постепенный спад до нуля. Внешним признаком топохимических реакций служит S-образный вид кинетической кривой. Объясняется это тем, что топохимические реакции начинаются обычно не на всей поверхности исходного твердого вещества, а в отдельных точках, на линиях и участках материала, на так называемых потенциальных центрах реакции, откуда реакция распространяется в глубь кристалла. Центрами реакции являются места на поверхности кристалла, где связи данной частицы (атома, молекулы, иона) с ближайшими частицами ослаблены. К таким активным центрам относятся вершины углов, ребра и некоторые другие точки на гранях кристалла. Особенно реакционноспособными оказываются различного рода дефекты на поверхности кристаллов.

В начале реакции поверхность между исходной и вновь образующейся фазами, которую принято называть поверхностью реакции, ничтожно мала, поэтому и скорость процесса тоже мала. По мере развития процесса поверхность реакции отдельных центров (зон), а, следовательно, и сум-

марная поверхность увеличиваются. В результате этого повышается и скорость химического взаимодействия. Скорость процесса будет максимальной при наибольшей величине поверхности реакции, т.е. когда поверхности отдельных зон перекроются.

Из рис. 1 хорошо видно, что при низких температурах обжига вогнутая часть кинетических кривых наиболее ярко выражена (температура обжига 600°C). Для температуры обработки равной 900°C (рис. 1г) все кривые не имеют точки перегиба и характеризуются исключительно выпуклой формой. Особенно хорошо этот процесс трансформации внешнего вида кинетических кривых заметен для материала, модифицированного NaOH (классический стандартный ХПИ). При 600°C кривая имеет очень пологий вид (рис. 1а), перегиб на которой трудно заметить. Однако, если хорошо приглядеться, эту точку можно заметить при длительности экспозиции, равной 8–9 мин. Повышение температуры обжига до 700°C приводит к образованию S-образной формы кривой (рис. 1б), которая становится более заметной для 800°C (рис. 1в). Точка перегиба при этом смещается от 3 мин до 1–1.5 мин. Последующее увеличение температуры обжига до 900°C ведет к дальнейшему сдвигу точки перегиба с ее практическим исчезновением (рис. 1г).

Полученные экспериментальные кинетические кривые (рис. 1) были трансформированы в логарифмические координаты с целью определения констант скорости реакций, соответствующих процессам, протекающим как с участием KBr, NaCl, CsCl, KOH, NaOH, так и без применения модификаторов. Результаты обработки представлены на рис. 2, из которого видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую практически для всех опытов, как с использованием модификаторов, так и без них. Некоторое отклонение экспериментальных точек от прямой, соответствующей уравнению Ерофеева в логарифмических координатах, наблюдается лишь для самой низкой из использованных температур (600°C). При остальных температурах для опытов с использованием NaCl, NaOH, а также без модификатора, наблюдается отличное совпадение экспериментальных и расчетных данных (рис. 2в, 2г, 2е). Применение в качестве модификаторов KBr, CsCl и KOH также приводит к получению достаточно удовлетворительного совпадения экспериментально полученных точек с прямой линией (рис. 2а, 2б, 2д).

Определение константы скорости твердофазных процессов разложения известей осуществляли по величине отрезка, отсекаемого изотермическими прямыми на оси ординат, на диаграммах рис. 2. Полученные значения были обобщены в виде графических зависимостей в координатах

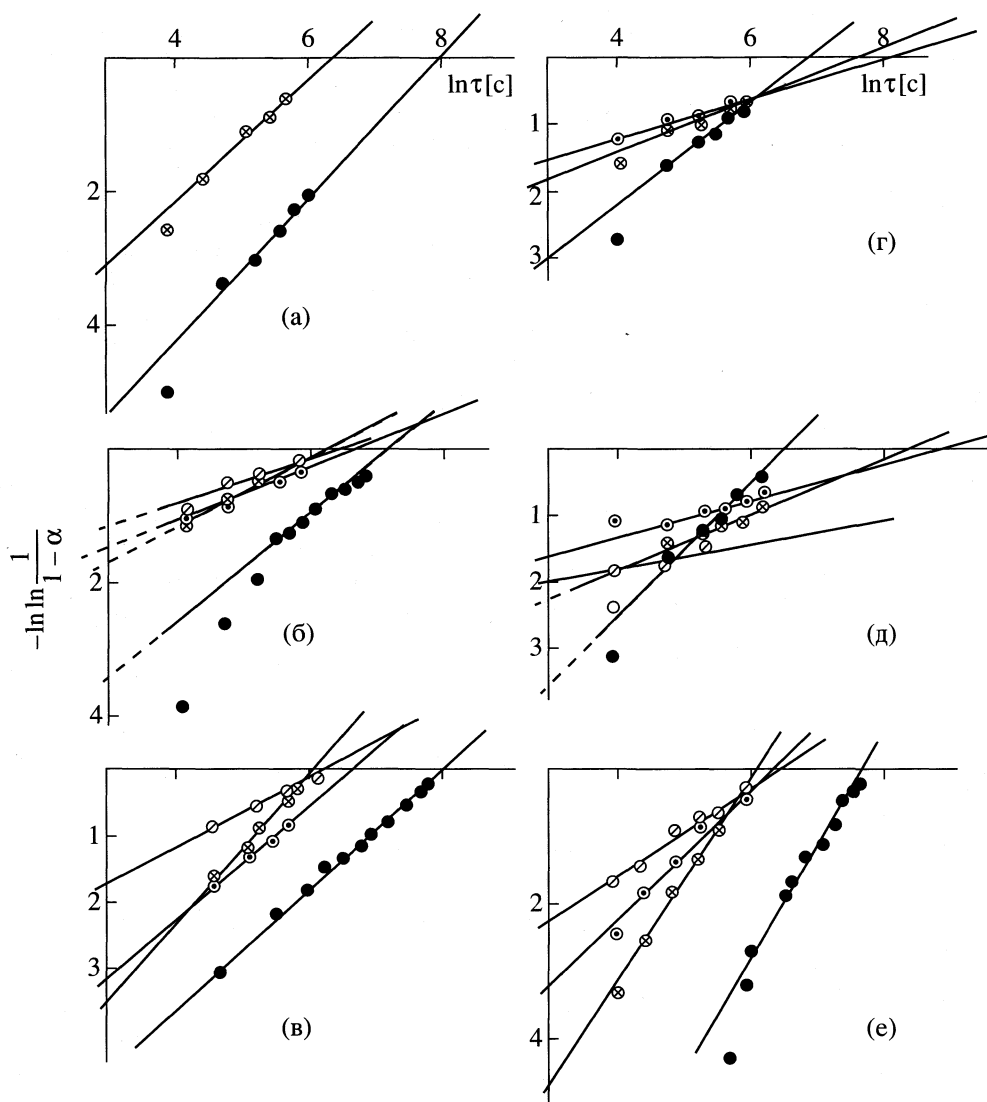


Рис. 2. Зависимость степени превращения материалов от длительности обжига в логарифмических координатах уравнения Ерофеева: для чистого CaCO_3 (а), модифицированного KBr (б), NaCl (в), CsCl (г), KOH (д), NaOH (е). Температуры обжига: 1 – 600, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900°C.

уравнения Аррениуса ($\ln k - 1/T$), представленных на рис. 3. Проведенный расчет кажущейся энергии активации процессов обжига позволил получить их численные значения (таблица). Совокупность приведенных на рис. 3 графиков, а также

Кажущаяся энергия активации (E_a , кДж/моль) процессов обжига извести

Модификатор	$T < T_{\text{пл}}$	$T > T_{\text{пл}}$
–	157	–
NaOH	–	115
KOH	–	89
KBr	120	23
CsCl	80	21
NaCl	75	26

величин кажущейся энергии активации изучаемых процессов иллюстрирует ярко выраженную картину снижения энергии активации процесса обжига при переходе от чистого карбоната кальция к продукту, модифицированному добавками солей и оснований. Как хорошо видно из таблицы, энергия активации при этом уменьшается в 1.3–7.5 раз. Наиболее заметен данный эффект при значениях температуры, превышающих точку плавления модификаторов, введенных в состав обжигаемых известей.

Рассматривая влияние природы добавки-модификатора на изменение кажущейся энергии активации, можно сделать заключение о том, что введение хлоридов оказывает гораздо большее влияние на ее снижение по сравнению с действием гидроксидов. Этот эффект варьируется в преде-

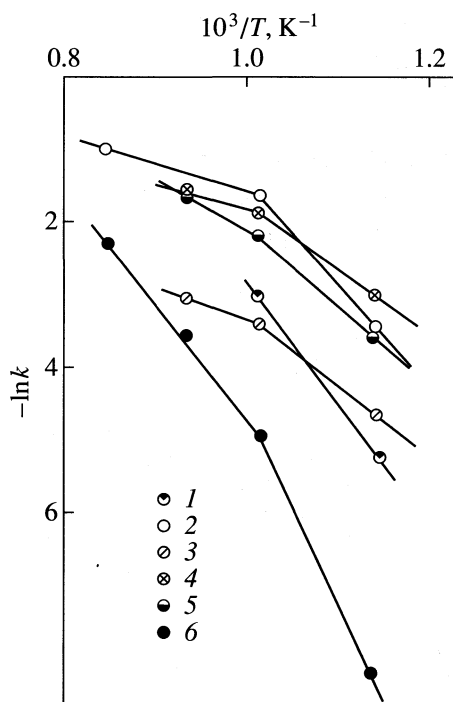


Рис. 3. Зависимости константы скорости процессов обжига ($\ln k$) от обратной температуры; 1–6 – см. рис. 1.

лах 3.4–5.5-кратного уменьшения энергии активации. Из рис. 3 также следует, что представленные зависимости имеют точку перелома в области, соответствующей температурам плавления вводимых в состав извести неорганических добавок. При этом наблюдается значительное (в 2.9–5.3 раз) снижение кажущейся энергии активации при повышении температуры обжига и ее переходе через точку плавления модифицирующей добавки. Для модификаторов, температура плавления которых не приходится на изученную область, а также для чистой извести, не отмечается точки перелома.

Механизм подобных эффектов объясняется [13] внедрением добавки в известковую матрицу с увеличением концентрации точечных и линейных дефектов и тем самым подвижности структурных элементов решетки, что облегчает разрыв связей и способствует снижению кажущейся энергии активации. Концентрируясь на дислокациях, примесные частицы влияют на их подвижность, и тем самым на скорость процессов, имеющих дислокационный механизм. При этом хлори-

ды, внедряясь в структуру известей, оказывают более значительное воздействие на кристаллическую решетку материала по сравнению с гидроксидами, ослабляя внутрикристаллические связи и способствуя более интенсивному протеканию процесса разложения. Этот пример наиболее типичен для иллюстрации действия минерализаторов [13], которые, диффундируя в структуру обжигаемого материала, существенно увеличивают скорость всего процесса при условии его протекания в диффузионной области.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о перспективности разработки технологии производства химических поглотителей известковых из отработанного поглотителя, модифицированного различными химическими добавками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников А.Х. Основы хемосорбции. М.; Л.: Оборонгиз, 1938. 216 с.
2. ГОСТ 6755-88. Поглотитель химический известковый ХПИ. М.: Изд-во стандартов, 1988. 17 с.
3. Самонин В.В., Кругликова И.В., Федоров Н.Ф. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 2. С. 300.
4. Ивахнюк Г.К., Кожина Т.Г., Самонин В.В. и др. // Там же. 1991. Т. 64. № 3. С. 578.
5. Бойнтон Р.С. Химия и технология извести. М.: Стройиздат, 1972. 240 с.
6. Монастырев А.В. // Обз. инф. Сер. 8 / ВНИИ НТИ и экон. пром. строит. матер. 1989. № 1. С. 1.
7. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. пособие для хим. спец. вузов. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1988. 391 с.
8. Булгакова Т.И. Реакции в твердых фазах. М.: Изд-во МГУ, 1972. 55 с.
9. Самонин В.В., Ивахнюк Г.К., Федоров Н.Ф., Ведерникова О.Н. г. Черкассы, 1983. 10 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ. № 858 ХП-Деп. 83.
10. Ерофеев В.В. Сборник научных работ. Минск: Изд-во Ин-та химии АН БССР, 1956. 184 с.
11. Федеров Н.Ф., Туник Т.А. Лабораторный практикум по физической химии силикатов: Учебное пособие. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 188 с.
12. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974. 991 с.
13. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высш. школа, 1988. 400 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАНА И КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДНЫХ СВИНЕЦ-ОЛОВЯННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2000 г. И. А. Курзина, С. И. Галанов, Л. Н. Курина

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 05.08.99 г.

Методами температурно-программированной десорбции кислорода и температурно-программированного восстановления изучено взаимодействие кислорода и метана с поверхностью оксидных свинец-оловянных катализаторов. Рассчитаны кинетические характеристики процессов, протекающих в неизотермических условиях. Показано, что повышенная каталитическая активность модифицированных образцов $\text{Me-Pb-Sn-O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr, Ca, Mg}$) определяется наличием прочносвязанного кислорода. Сделан вывод о характере взаимодействия реагентов с поверхностью катализаторов.

Процесс окислительной димеризации метана (ОДМ) позволяет получать ценные продукты – этан и этилен [1, 2]. Среди катализаторов этого процесса эффективны системы на основе оксидов олова и свинца, промотированные щелочными и щелочно-земельными металлами [3–5]. Введение основных оксидов приводит к образованию многофазных систем, изменению кислотно-основных свойств поверхности и увеличению каталитической активности в реакции ОДМ [3–5]. Для детализации механизма реакции представляется важным изучение вопроса о влиянии модифицирования оксидами щелочно-земельных металлов на прочность связи кислорода с поверхностью катализаторов. С целью исследования состояния поверхностного кислорода и детализации поверхностных стадий реакции ОДМ в данной работе методами температурно-программированной десорбции (ТПД) кислорода [6] и температурно-программированного восстановления (ТПВ) [7–9] изучено взаимодействие метана и кислорода с поверхностью модифицированных оксидами щелочно-земельных металлов свинец-оловянных катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали оксидные свинец-оловянные катализаторы, промотированные щелочно-земельными металлами $\text{Me-Pb-Sn-O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr, Ca, Mg}$). После нанесения на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ влажной пасты смеси гидроксидов олова (II) и свинца (II) ($\text{PbO} : \text{SnO}_2 = 80 : 20$ (мол. %)) и просушивания (200°C , 2 ч) образцы обрабатывали гидроксидами щелочно-земельных металлов, просушивали и прокаливали 10 ч при 800°C . Промотор вводили в количестве 10 мол. % относительно PbO

и SnO_2 . Количество активной фазы на носителе составляло 20 мас. %.

Каталитические свойства образцов исследовали на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора с газохроматографическим анализом продуктов. Эксперименты проводили при атмосферном давлении, 800°C , времени контакта $\tau = 0.5$ с, соотношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4$. Удельная поверхность образцов, измеренная по тепловой десорбции аргона, составляла $2.1\text{--}2.5$ м²/г.

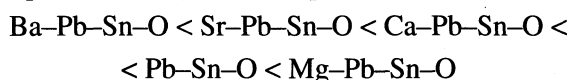
Эксперименты по ТПВ проводили при линейном нагреве образцов (16 К/мин) в токе метан-гелиевой ($\text{CH}_4 : \text{He} = 10 : 90$ (об. %)) смеси с газохроматографическим анализом реакционных газов. Перед опытами по ТПВ поверхность образцов после 3 ч тренировки в токе гелия при $25\text{--}800^\circ\text{C}$ обрабатывали кислородом (800°C , 1 ч). ТПД-спектры кислорода снимали в токе гелия в условиях линейно изменяющейся температуры (16 К/мин). Предварительную адсорбцию кислорода проводили в условиях охлаждения катализаторов в интервале $800\text{--}25^\circ\text{C}$ в токе кислорода (25 мин). В случае получения сложных ТПД-спектров использовали метод ступенчатой термодесорбции, заключающийся в стабилизации температуры в промежутках между ТПД-пиками [10]. Кинетические параметры ТПД-спектров определяли по методике [11], позволяющей одновременно определять энергию активации ($E_{\text{дес}}$), порядок десорбции (n) и предэкспоненциальный множитель (k_0).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение каталитических свойств $\text{Me-Pb-Sn-O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов показало, что состав продуктов реакции ОДМ сильно зависит от природы вводимого оксида металла (табл. 1). Модифи-

цирование оксидами щелочно-земельных металлов приводит к росту общей скорости превращения метана. Влияние на скорость образования этана и этилена не столь однозначно. Ba–Pb–Sn–O/ α -Al₂O₃-катализатор характеризуется меньшими значениями скорости, чем непротитированный образец. Введение Sr, Ca способствует росту скорости образования этилена с одновременным уменьшением по этану. Образец, протитированный Mg, показывает наибольшие скорости образования C₂-углеводородов и превращения метана (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ исследуемых катализаторов показал, что при введении Ba, Sr, Ca в свинец-оловянный катализатор происходит стабилизация четырехвалентного состояния свинца с образованием *орто*-плюмбатов металлов (Me₂PbO₄) (табл. 1). Образование Me₂PbO₄ системам способствует снижению скорости образования C₂-углеводородов в следующем порядке: Ba < Sr < Ca < Mg



Изучение энергетических характеристик поверхностного кислорода оксидных свинецсодержащих систем показало, что ТПД-спектр Pb–Sn–O/ α -Al₂O₃-катализатора характеризуется тремя пиками десорбции кислорода при 114 (I), 470 (II) и 800°C (III) (табл. 2, рис. 1), различающихся энергией связи с поверхностью катализаторов. Можно предположить, что пики I и II связаны с десорбцией слабосвязанных форм кислорода, в то время как высокотемпературный пик III соответствует удалению кислорода решетки катализатора. На ТПД-спектрах исследуемых систем появляются дополнительные пики в интервале температур 260–320 (II) и 450–650°C (III), что связано со сложностью строения катализаторов, наличием в их составе ионов нескольких металлов. Образец с Me–Mg характеризуется смещением температур максимумов пиков II и III в сторону высоких температур, что обусловлено наличием активных центров с большими энергиями взаимодействия адсорбат-адсорбент.

Известны различные точки зрения на природу форм кислорода, принимающих участие в образовании продуктов димеризации метана [1]. В [12, 13] предполагается, что в реакции димеризации участвует кислород решетки катализатора, а в образовании продуктов глубокого окисления – адсорбированные формы кислорода. В противоположность этому другая группа авторов полагает, что в реакции димеризации метана участвуют поверхностные формы кислорода: атомарные [14] или молекулярные [15]. Сопоставление скорости превращения метана с энергией активации и количеством реакционноспособного кислорода, характеризующегося высокотемпературным пиком

Таблица 1. Каталитические свойства Me–Pb–Sn–O/ α -Al₂O₃-образцов

№	Me	Фазовый состав	$W_1 \times 10^6$	$W_2 \times 10^6$	$W_3 \times 10^6$
1	–	PbO _{ромб}	1.2	1.1	4.9
2	Ba	Ba ₂ PbO ₄	0.9	0.6	5.5
3	Sr	Sr ₂ PbO ₄ , SrO	0.9	1.2	5.8
4	Ca	Ca ₂ PbO ₄ , CaO	1.1	1.3	5.9
5	Mg	PbO _{ромб} , MgO	2.5	1.6	6.5

Примечание. Фазовый состав всех образцов включает также α -Al₂O₃, PbO_{тетр}, SnO₂ и Pb₂SnO₄; W_1 и W_2 – скорости образования C₂H₆ и C₂H₄ соответственно, моль CH₄/(м² с); W_3 – скорость превращения CH₄, моль CH₄/(м² с).

Таблица 2. Характеристики ТПД спектров кислорода Me–Pb–Sn–O/ α -Al₂O₃-образцов

$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{дес}}, \text{кДж/моль}$
114	38
470	162
800	256
Me–Ba	
120	27
318	97
450	137
800	270
Me–Sr	
120	42
260	78
460	153
800	290
Me–Ca	
120	34
270	89
460	144
800	285
Me–Mg	
120	45
320	98
650	214
800	310

десорбции (800°C), показало, что наблюдается довольно хорошая корреляция между указанными величинами (рис. 2). Можно предположить, что окислительная димеризация метана на Me–Pb–Sn–O/ α -Al₂O₃-системах происходит с участием кислорода решетки катализатора: чем больше энергия связи Me–O и количество реакционно-

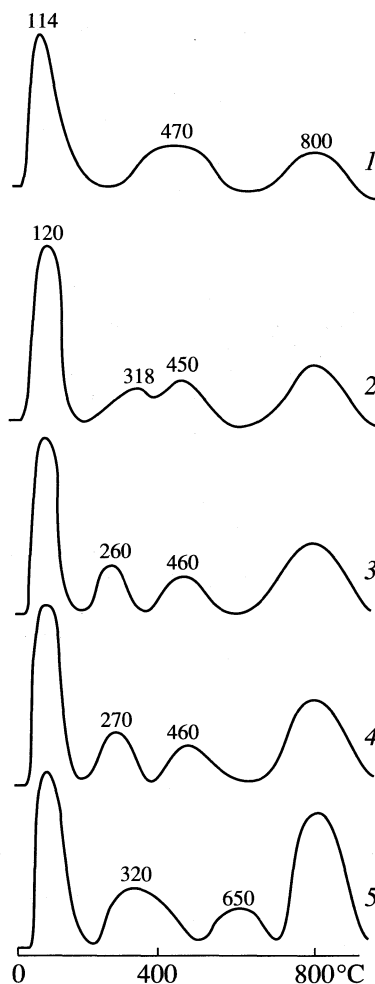


Рис. 1. ТПД-спектры кислорода: 1–5 – номера образцов в табл. 1.

способного кислорода, тем активнее образцы в реакции ОДМ.

Для подтверждения этого предположения были проведены исследования взаимодействия метана с поверхностью указанных систем методом ТПВ. Вид ТПВ-спектров зависит от предварительной обработки поверхности катализаторов. Метан практически не взаимодействует с обедненной кислородом после тренировки в токе гелия (25–800°C, 3 ч) поверхностью катализаторов. Насыщение образцов кислородом приводит к более сильному взаимодействию метана с поверхностью катализаторов и к появлению на ТПВ-спектрах образцов Pb–Sn–O/ α -Al₂O₃ и Me–Pb–Sn–O/ α -Al₂O₃ двух температурных областей газовой выделения (рис. 3).

В области 120°C взаимодействие слабосвязанного с метаном кислорода в условиях ТПВ характеризуется образованием небольших количеств CO₂. С повышением температуры до 640–690°C метан активируется и взаимодействует с поверх-

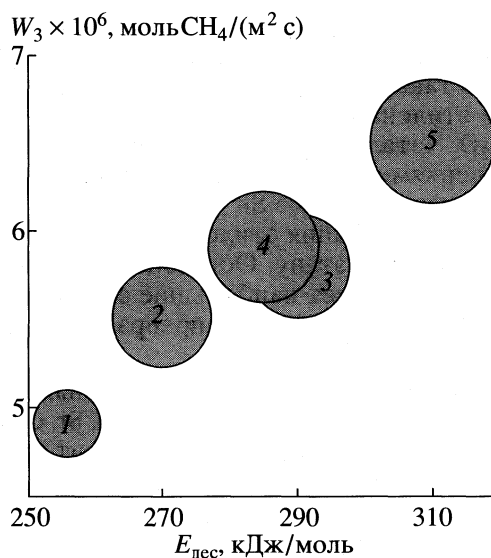


Рис. 2. Связь между энергией активации десорбции решеточного кислорода ($t_{\max} = 800^\circ\text{C}$ на ТПД-спектрах), его количеством и скоростью превращения метана. Размер круга соответствует относительному количеству кислорода; 1–5 см. рис. 1.

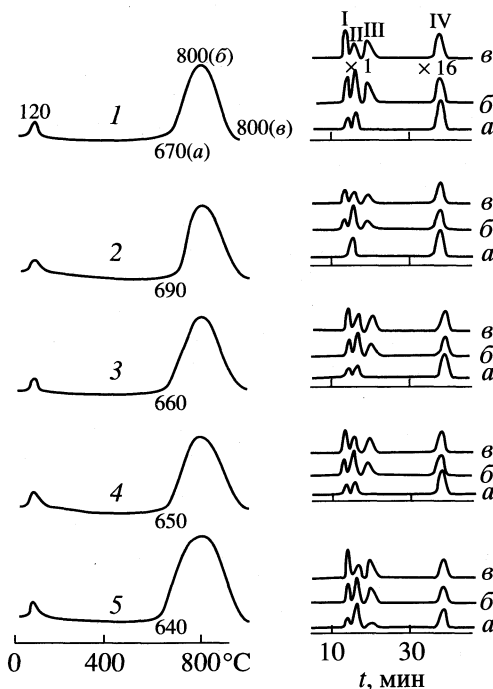


Рис. 3. ТПВ-спектры Me–Pb–Sn–O/ α -Al₂O₃-катализаторов (1–5 – см. рис. 1) и хроматографический анализ продуктов (I – C₂H₆, II – CO₂, III – C₂H₄, IV – CH₄).

ностными формами кислорода с образованием продуктов реакции (этан, этилен, CO₂). Однако температура начала зарождения реакции, количество продуктов и их соотношение зависят от состава образцов и определяются состоянием

кислорода поверхности (рис. 3). Для Mg–Pb–Sn–O/ α -Al₂O₃-катализатора характерно появление этилена уже в области 640°C, что можно связать с наличием более прочно связанных поверхностных форм кислорода. Удаление кислорода решетки катализаторов в области 800°C приводит к росту степени превращения метана, селективности по этану и к появлению на ТПВ-спектре пика с $t_{\text{max}} = 800^\circ\text{C}$. В конце пика b в продуктах реакции преобладают этан и этилен, что связано с прекращением выделения избыточного решеточного кислорода и, возможно, с частичным восстановлением образцов и переходом их в стационарное состояние.

Таким образом, полученные результаты изучения взаимодействия метана и кислорода с поверхностью оксидных свинец-оловянных катализаторов методами ТПД и ТПВ подтверждают возможность участия в реакции димеризации кислорода решетки катализатора [12]. Этот кислород, обладая высокой нуклеофильностью, способствует отщеплению протона от молекулы CH₄ и образованию металл-метильных промежуточных соединений [1, 12]. Образование метильных радикалов происходит при диссоциации этих групп с переносом электрона на акцепторный центр катализатора. Радикалы CH₃• способны димеризоваться в этан как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе. Дальнейшее окислительное дегидрирование этана приводит к образованию этилена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедов Э.А., Соколовский В.Д. Окислительная дегидродимеризация углеводородов. Новосибирск: Наука, 1992. С. 184.
2. Amenomiya Y., Birss V.I., Golezdzinowski M. et al. // Catal. Rev. 1990. V. 32. № 3. P. 163.
3. Galanov S.I., Kurina L.N., Galanov A.I. et al. // Catal. Today. 1995. V. 24. № 3. P. 293.
4. Курзина И.А., Галанов С.И., Курина Л.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2189.
5. Курзина И.А., Галанов С.И., Курина Л.Н., Белюсова В.Н. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. В. 2. С. 242.
6. Кислюк М.У., Розанов В.В. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 1. С. 89.
7. Kursina I.A., Kurina L.N., Galanov A.I., Galanov S.I. // Catal. Today. 1998. V. 42. № 3. P. 263.
8. Томас Дж., Лемберт Р. Методы исследования катализаторов. М.: Мир, 1983. С. 151.
9. Курзина И.А., Галанов А.И., Судакова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 822.
10. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. и др. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата: Наука, 1985. С. 50.
11. Курзина И.А., Поддубный В.В., Галанов А.И., Галанов С.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 1. С. 126.
12. Соколовский В.Д. // Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления. Новосибирск: Изд. ИК СО РАН, 1993.
13. Asami K., Shikada T., Fujimoko K., Tominada H. // Ind. Ehg. Chem. Res. 1987. V. 26. P. 2348.
14. Ito T., Lunsford J.H. // Nature. 1985. V. 314. № 6013. P. 721.
15. Kooh A., Mimoun H., Cameron C.J. // Catal. Today. 1989. V. 4. P. 333.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124,2:542.993+546.215

О СОПРЯЖЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

© 2000 г. Т. М. Нагиев

*Академия наук Азербайджана, Институт теоретических проблем
химической технологии им. акад. М.Ф. Нагиева, Баку*

Поступила в редакцию 20.08.99 г.

Рассмотрены различные виды возможных взаимодействий между реакциями. Расширены представления о сопряженных реакциях и приведена формула детерминанты, с помощью которой охарактеризован тип межреакционных взаимодействий. Сформулировано условие синхронности и связанные с ним корреляции кинетических кривых. Показано, как на основе развитой концепции и экспериментальных данных можно осуществить качественную и количественную оценку межреакционного взаимодействия и осуществить кинетический анализ сложных реакций с недостаточно полно изученными механизмами. В качестве примера рассмотрено взаимодействие синхронных реакций разложения пероксида водорода и окисления метана и пропилена.

Типы межреакционных взаимодействий могут быть самые разнообразные. Наиболее наглядная иллюстрация взаимовлияния и взаимодействия двух и более реакций – сопряженные процессы. Ускоряющее действие одной реакции на другую может проявляться и без химической индукции: например, путем инициирования или синтеза катализатора в одной реакции для другой. Взаимное влияние синхронно протекающих реакций в системе охватывает значительно более широкий круг явлений, чем химическая индукция.

В данной работе рассмотрены различные виды возможных взаимодействий между реакциями, часть из которых можно объединить одной общей идеей синхронизации взаимодействия химических реакций. Само понятие взаимодействия синхронных реакций включает в себе взаимное усиление или ослабление реакций. Так например, скорость образования конечных продуктов первичной реакции снижается, в то время как скорость образования продуктов вторичной сопряженной реакции растет. Отсюда под интерферирующими химическими процессами будем подразумевать такие реакции, течение которых синхронизировано во времени и пространстве. При таком подходе сопряженные процессы [1] оказываются частным случаем синхронно протекающих процессов. Руководствуясь этим понятием, можно определить многие виды взаимодействия реакций. В [2] было сформулировано: явление, состоящее в том, что синхронно протекающие в химической системе реакции взаимно усиливаются и ослабляются, называется интерференцией химических реакций (или химической интерференцией).

Связи и взаимодействия между сложными химическими реакциями в принципе могут быть самыми разнообразными, некоторые, наиболее су-

щественные из них, представлены на рис. 1, на котором схематически изображены многие хорошо известные сложные реакции: последовательные, параллельные, последовательно-параллельные и т.д. Сразу же отметим, что эти схемы не описывают механизмы процессов на уровне элементарных реакций. По-существу, каждое из направлений представляет собой брутто-реакцию. Для последовательных реакций промежуточные продукты (ПП) – это стабильные конечные вещества первой брутто-стадии, которые для второй стадии являются исходными веществами. На рис. 1 отображен также другой тип промежуточных соединений, которые отличаются своей крайне низкой стабильностью (свободные радикалы, лабильные комплексные соединения и т.д.) и высокой реакционной способностью по отношению к субстрату.

Для наглядности на рис. 1 стрелки в последовательных и параллельных реакциях сходятся как бы в одной точке, из чего, однако, не следует, что образующиеся по всем реакционноспособным путям конечные продукты по своему составу одинаковы. Следует помнить, что эти схемы характеризуют сложные реакции в самом общем виде, и в каждом направлении образуются свои характерные конечные продукты. В последовательных реакциях взаимосвязь осуществляется путем синтеза на первой стадии промежуточного продукта, который является исходным для второй стадии. Отсюда усиление первой сложной реакции приводит к ожидаемому усилению другой, зависимой реакции. Из параллельных реакций взаимное влияние испытывают только те реакции, которые в качестве одного из компонентов содержат хотя бы одно общее для них вещество (на данной схеме – А). Как следует из рис. 1, изменение кон-

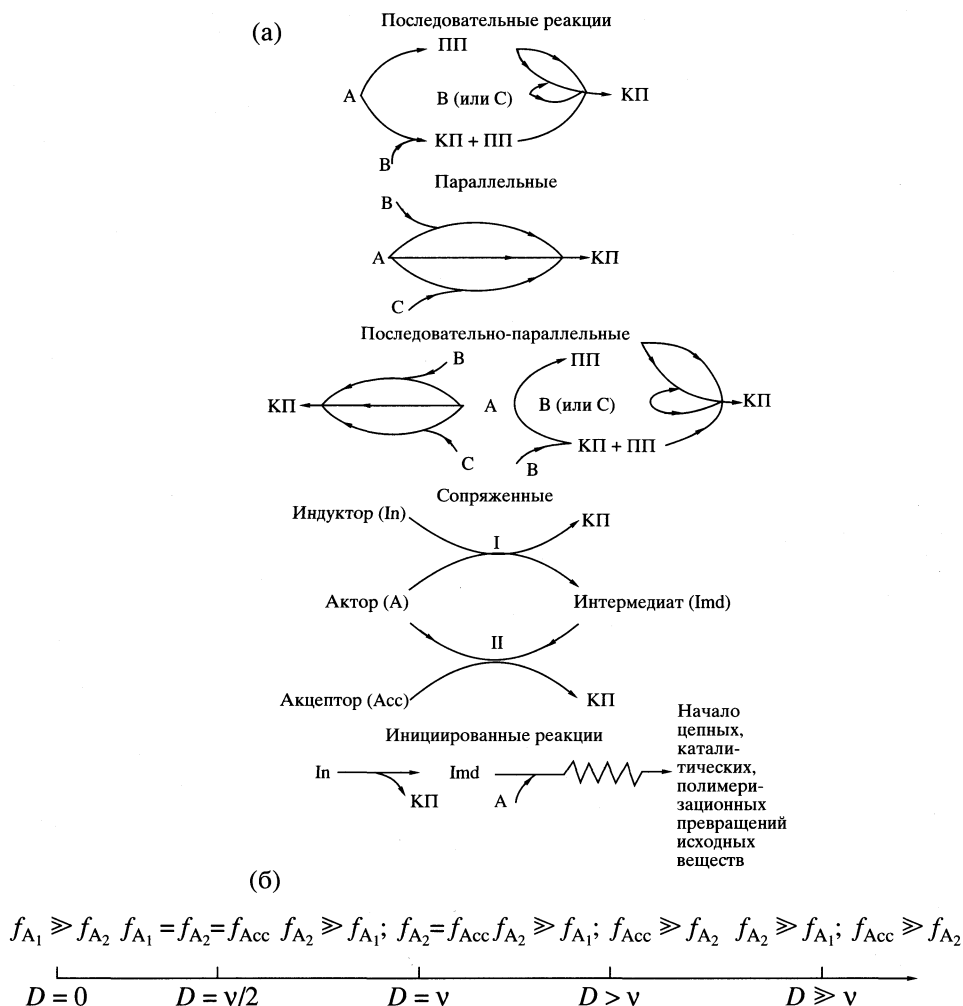


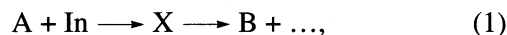
Рис. 1. Схематическое изображение взаимосвязанных реакций (а) и шкала детерминанты химической интерференции: $D = 0-v$ – область химического сопряжения, $D > 0$ – область протекания других взаимосвязанных реакций.

центрации вещества А в результате его расходования в общем случае с различной скоростью по указанным параллельным реакционным узлам будет оказывать воздействие на их кинетику.

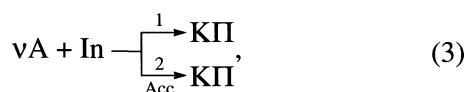
Таким образом, через изменение концентрации общего реагента А параллельные реакции как бы в неявной форме взаимно влияют на кинетику протекания каждой из них. Поскольку последовательно-параллельные реакции представляют собой комбинацию рассмотренных выше, то характер взаимодействия между отдельными сложными реакциями будет осуществляться аналогичным образом (рис. 1). Сопряженные процессы на рис. 1 представлены схемой, которая четко передает их основные особенности. В частности, видно, что образующиеся в первичной реакции промежуточные соединения вызывают и ускоряют несамопроизвольную вторичную реакцию между актором и акцептором. При этом чаще всего меняется тип вторичной реакции, и она в

трансформированной форме становится самопроизвольным процессом. Иницирование самопроизвольных реакций в основном осуществляется по механизму, приведенному на рис. 1. Сопоставляя его с механизмом химического сопряжения, видим существенное различие, проявляющееся в принципиально различной роли промежуточных соединений в реализации того или иного механизма. Итак, взаимодействие между реакциями может осуществляться как с помощью стабильных промежуточных продуктов (последовательные реакции), лабильных, высокоактивных промежуточных соединений (иницирование, сопряженные реакции и т.д.), так и в их отсутствие (определенный тип параллельных реакций).

Рассмотрим сопряженную реакцию



которую более наглядно можно представить в виде следующей схемы:



где v – стехиометрический коэффициент. Сопоставляя схему (3) с ее обычной формой, выраженной реакциями (1) и (2), отметим, что в ней наилучшим образом раскрывается роль промежуточного вещества X (общего для обеих сопряженных реакций) и индуктор расходуется в количестве, обеспечивающем расход A в обеих реакциях. Для разбираемой схемы было получено следующее выражение [2]:

$$(1/v)f_A = f_{In} = (f_{A_1} + f_{A_2})(1/v), \quad (4)$$

где f_{A_1} и f_{A_2} , f_{In} соответственно обозначают количество актора, затраченное в единицу времени на образование конечных продуктов в первичной (1) и вторичной (2) реакциях, а также расход индуктора. Подставляя (4) в уравнение фактора индукции [1]

$$I = f_{Acc}/f_{In}, \quad (5)$$

получим

$$D = v(f_{A_1}/f_{Acc} + f_{A_2}/f_{Acc})^{-1},$$

или

$$D = v(r_{A_1}/r_{Acc} + r_{A_2}/r_{Acc})^{-1}, \quad (6)$$

где r_{A_1} , r_{A_2} , r_{Acc} – соответственно скорости расхода актора и акцептора, f_{Acc} – расход акцептора. Определяемый уравнением (6) фактор D назван нами детерминантой [2].

Из (4) и (6) следует, что отнюдь не обязательно в расчетах оперировать количеством израсходованного индуктора. Уравнение (6) полнее раскрывает физический смысл проблемы и из него вытекает ряд весьма важных следствий, которые не удастся получить непосредственно из уравнения (5). Таким образом, введя качественно новое представление о химической индукции (участие индуктора не является обязательным фактором сопряжения), уравнение (5) модифицировали так, чтобы оно могло описать любой тип сопряженных процессов. С другой стороны, уравнение (6), для вывода которого потребовалось знание только двух параметров (r и v), носит достаточно универсальный характер и может описывать различные формы взаимосвязанных реакций.

Другими словами, отличие общего выражения, описывающего взаимодействие синхронных реакций, от известного ранее фактора индукции обусловлено тем, что оно дает математический аппарат, описывающий всевозможные виды вза-

имодействующих реакций и как частный случай, все типы сопряженных реакций. Используя уравнение (6), приходим к ряду весьма важных следствий для различных форм химической интерференции.

1. Рассмотрим случай $f_{A_1} \gg f_{A_2}$ и f_{Acc} , $(1/v)f_{A_1} \approx f_{In}$.

Тогда из (6) имеем

$$D = v f_{Acc}/f_{A_1}.$$

Это означает, что в системе в основном протекает первичная реакция, причем чем выше ее скорость, тем меньше значение фактора индукции, которое в пределе стремится к нулю. Разумеется, при таких условиях расход акцептора незначителен.

2. Если же $f_{A_2} \gg f_{A_1}$, то возможны три варианта химической системы с взаимосвязанными (интерферирующими) реакциями.

а) Пренебрегая значением той части актора, которая расходуется на образование конечных продуктов первичной реакции (f_{A_1}), и при условии, что актор полностью расходуется только на образование целевых продуктов по схеме (1) и (2), имеем $f_{A_2} = f_{Acc}$. Тогда уравнение (6) сводится к

$$D = v f_{Acc}/f_{A_2} = v.$$

Согласно уравнению (4), расход индуктора фактически будет равен $(1/v)f_{A_2}$. В таком случае химическая индукция осуществляется наиболее эффективным образом. Следовательно, совершенствуя систему сопряженных реакций, необходимо стремиться к указанному предельному соотношению.

б) При $f_{Acc} \gg f_{A_2}$ и $(1/v)f_{A_2} = f_{In}$ имеем $D = v f_{Acc}/f_{A_2} \gg v$.

Чем эффективнее каталитическое действие промежуточного вещества на вторичную реакцию или на цепное превращение субстрата, тем выше значение D .

Допустим, что первичная реакция генерирует в систему активный центр, который является катализатором вторичной реакции. Между тем катализатор может вызвать или ускорить только самопроизвольную реакцию и в лучшем случае способствовать достижению выходов, близких к равновесным, в то время как при химической индукции могут наблюдаться выходы, превышающие равновесные. Отсюда следует, что если в первичной реакции аккумулируются активные центры в форме катализатора для другой, синхронно протекающей с ней реакции, то последняя обязательно должна быть самопроизвольной, и для ее протекания первичная реакция не совер-

шает полезной работы. Напротив, при химической индукции промежуточные вещества обязательно расходуются во вторичной несамопроизвольной реакции, используется химическая энергия, освобождающаяся в первичной реакции, и тем самым совершается полезная работа.

В то же время из биохимии известно, что подавляющее большинство биохимических реакций являются сопряженными каталитическими процессами. Сопряженные каталитические реакции подчиняются закономерностям, характерным для химической индукции ($D \leq v$), использование катализаторов приближает систему к идеальному варианту ($D \approx v$), и его следует отнести к случаю (а). Все эти моменты отражены в уравнении (6), и ниже показано, как по значению фактора D можно не только количественно оценить эффективность химической интерференции, но и установить в конкретных условиях, какой тип взаимодействия реакций доминирует в исследуемой химической системе.

Действительно, в последнем случае катализатор (который вводится в систему наряду с исходным реагентом) только ускоряет взаимодействие промежуточного продукта первичной реакции с акцептором и $D < v$, следовательно, имеет место химическое сопряжение. Это означает, что как бы не ускорялась с помощью катализатора реакция акцептора с промежуточным продуктом, фактор индукции (детерминанта) не может быть выше v . При $D \gg v$ первичная реакция генерирует в систему катализатор для вторичной самопроизвольной реакции, при этом химическая индукция отсутствует. Отсюда приходим к важному заключению: численное значение детерминанты химической системы характеризует сопряжение реакции и является известным фактором только в том случае, когда выполняется неравенство $0 < D \leq v$. Отметим также, что это неравенство характерно только для систем, в которых проявляется химическое сопряжение. Уравнение фактора индукции (5) правильно описывает трехкомпонентную систему, в которой благодаря индуктору образуется промежуточный продукт, а не катализатор. Использование уравнения (5) для других типов взаимодействующих химических реакций приводит к неверным его значениям.

Более того, если первичная реакция является мономолекулярной и в данной системе имеет место химическая индукция, то определить фактор индукции из уравнения (5) практически невозможно. Это демонстрирует ограниченный характер применения уравнения (5) даже для описания сопряженных химических реакций. Напротив, с помощью уравнения (6) можно определить детерминанту и по ее значению установить тип взаимодействия реакций. Здесь следует отметить, что под взаимосвязанными реакциями в широ-

ком смысле будем понимать только те, которые протекают через общие промежуточные вещества, способные быть реагентами, инициаторами или катализаторами вторичных реакций, ибо в противном случае к таким реакциям можно было бы отнести последовательные реакции. Среди взаимосвязанных реакций широко распространены инициированные радикально цепные реакции. При инициировании генерирование высокорекционноспособных промежуточных соединений (в частности, свободных радикалов) является необходимым условием интенсификации целевой реакции. Однако инициирующее вещество применяется в виде добавок в малых количествах, причем стадия инициирования цепей должна быть значительно медленнее стадий продолжения цепей, в противном случае укорачивается длина цепей, и цепное превращение субстрата становится неэффективным [3]. Другими словами, инициаторы как бы играют роль "пускового механизма" радикального или цепного процесса. Действительно, свободные радикалы, генерируемые в систему в реакции инициирования, могут вызвать цепное превращение акцептора только в самопроизвольной реакции, протекающей с достаточно длинными цепями, ибо в противном случае процесс не будет развиваться с заметной скоростью.

Детерминанта инициированных цепных реакций будет всегда больше единицы, и тем больше, чем длиннее цепь. В данном случае ситуация аналогична каталитическому воздействию первичной реакции на вторичную. Отметим, что при химической индукции первичная реакция от начала до конца сопровождает сопрягаемую реакцию (которая может быть несамопроизвольной), как бы совершая для нее в течение всего времени полезную работу. Компоненты первичной реакции берутся в больших количествах, при этом целевая реакция, если она цепная, может протекать с любой длиной цепи, в том числе и с очень малой. Таким образом, химическая индукция позволяет реализовать процессы, протекающие с очень короткими цепями, что в принципе невозможно при простом инициировании.

в) Допустим, что $f_{A_2} > f_{Acc}$. Тогда $D = v f_{Acc} / f_{A_2} < v$. Это означает, что при данных условиях в принципе может иметь место химическая индукция. Однако весьма маловероятно, чтобы вторичная реакция, требующая для своего осуществления две, а то и более молекул актора, могла бы протекать со сколь-нибудь заметным выходом.

3. Наконец, рассмотрим случай, когда актор поровну расходуются в обеих реакциях, т.е. $f_{A_1} =$

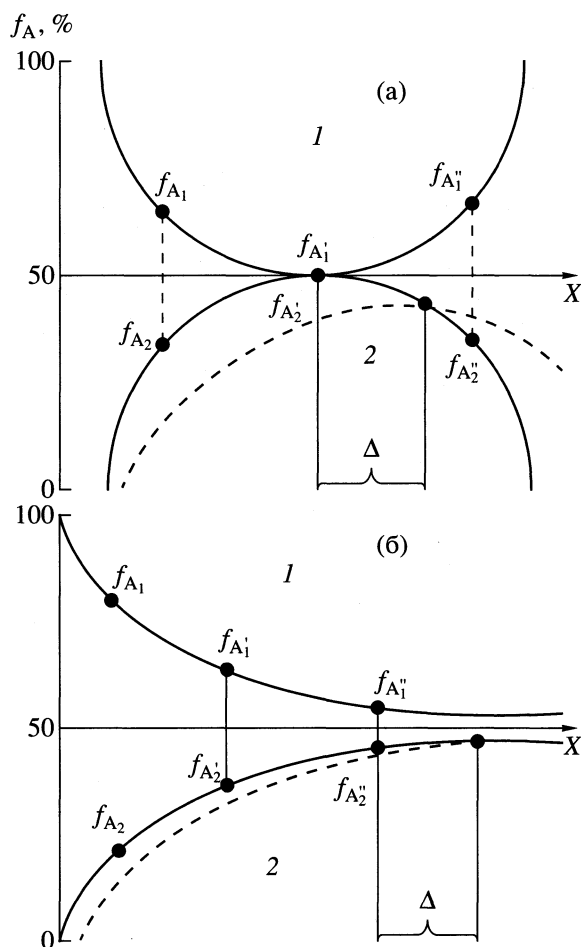


Рис. 2. Теоретические кривые взаимодействия синхронных реакций (1 – первичной, 2 – вторичной): кинетические кривые носят экстремальный (а) и асимптотический характер (б), Δ – фазовый сдвиг.

$= f_{A_2}$. При этом здесь, как и в предыдущих примерах, возможен ряд вариантов:

а) $f_{A_2} = f_{Acc}$, тогда $D = v f_{Acc} / (f_{A_1} + f_{A_2}) = v_{Acc} / 2 f_{A_2} = v/2$;

б) $f_{A_2} > f_{Acc}$, тогда $f_{Acc} < 2 f_{A_2}$, $D < v$;

в) $f_{A_2} < f_{Acc}$, тогда $f_{Acc} = \begin{cases} < 2 f_{A_2}, & D < v, \\ = 2 f_{A_2}, & D = v, \\ > 2 f_{A_2}, & D > v. \end{cases}$

Не будем подробно анализировать случай 3, поскольку эти варианты уже рассмотрены выше. Отметим, что при взаимодействии синхронных химических реакций может измениться эффективная константа скорости вторичной реакции, нарушиться принцип независимости элементарных химических реакций, могут протекать несамостоятельные процессы, что исключается при

параллельных и последовательных реакций. При химической индукции вторичная сопряженная реакция никогда не может быть мономолекулярной.

На рис. 1 приведена шкала значений детерминанты, по которой легко определить наличие в реакционной системе того или иного взаимного влияния химических реакций. Кинетическое исследование химической системы, в которой имеет место взаимодействие реакций, позволяет на основе экспериментальных данных сделать выбор между различными типами химических реакций, что может оказаться полезным при изучении механизмов реакций.

Физико-химические особенности химической интерференции, отраженные с помощью теоретических кривых рис. 2, позволяют раскрыть некоторые нюансы, на которых и остановимся ниже. При построении этих, по-существу, идеализированных кривых было постулировано, что первичная реакция (1) при отсутствии вторичной реакции (2) протекает до конца, т.е. ее исходные реагенты расходуются полностью. Это означает, что процесс ускорения вторичной реакции исследуется в условиях, когда первичная реакция практически идет до конца.

Как видно из хода кривых рис. 2а, в условиях, когда вторичная реакция практически отсутствует, первичная реакция (1) протекает почти со 100%-ной реализацией реагентов. По мере накопления продуктов вторичной реакции (2) количество продуктов первичной реакции убывают, и обе кривые проходят через экстремальные точки. Согласно теоретическим представлениям, минимуму реакции (1) будет соответствовать максимум реакции (2). Когда же реакция (2), главным образом, в силу причин кинетического характера будет синхронизирована с первичной реакцией (1) с некоторым запозданием, тогда возникает сдвиг по фазе (Δ), который продемонстрирован на рис. 2а пунктирной кривой. Сдвиг по фазе характеризует различие между положением минимума первичной реакции и максимума для вторичной реакции.

На основе кинетических закономерностей, вытекающих из характера этих кривых, можно получить очень важное следствие, заключающееся в том, что для каждого конкретного условия сумма продуктов реакций будет соответствовать расходу актора или в соответствии со стехиометрией (схема 3) индуктора и согласно допущению о полном его расходовании становится справедливым следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} f_A = f_{In} &= f_{A_1} + f_{A_2} = f_{A_1}' + f_{A_2}' = \\ &= f_{A_1}'' + f_{A_2}'' = \dots = \text{const.} \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7), как мы полагаем, выражает условие возможной синхронизации химических процессов, по крайней мере, для того случая, когда D изменяется от нуля до v , т.е. имеет место химическое сопряжение.

Подчеркнем важное следствие из уравнения (7): эффективное наблюдение взаимозависимости двух реакций возможно, когда первичная реакция в отсутствие вторичной практически идет до конца.

Другой случай, также отраженный на рис. 2б, характеризуется тем, что кинетические кривые не имеют экстремальных точек, а асимптотически приближаются к прямой X . Такой характер кривых свидетельствует о том, что концентрация актора и общих высокорекционноспособных промежуточных частиц на участке, когда асимптотические кривые максимально приближены к прямой X , практически равна нулю.

Могут быть реализованы и другие случаи, в основном связанные с тем, что первичная реакция в отсутствие вторичной протекает не полно и осложняется протеканием побочных реакций и в особенности с участием индуктора. В отмеченных случаях необходимо при расчете расхода актора или индуктора на первичную и вторичную реакцию вычесть из общего количества те, которые пошли на образование побочных продуктов, а при неполном расходе количество непрореагировавшего A или In .

Заметим, что прямая X рис. 2б, может располагаться выше и ниже 50%-ного уровня накопления продуктов обеих взаимодействующих реакций или расходования актора (индуктора) и акцептора. Расположение прямой выше этого уровня означает, что большая часть общих высокоактивных промежуточных частиц (активных центров) расходуется на образование продуктов вторичной реакции. Сдвиг кривых на рис. 2б показан пунктирной кривой, происхождение Δ объясняется так же, как и в случае рис. 2а.

Для сопряженных реакций предельное значение детерминанты равно v ($D = v$). Это означает, что в реакционной среде протекает только вторичная реакция, полностью совпадающая по стехиометрии с соответствующей несопряженной реакцией. Одновременно с этим величина $D = v$ является предельно малой для реакций инициирования, автокатализа, цепных и других типов интерферирующих реакций, которые, как в предыдущем случае, сводятся к стехиометрической реакции. Таким образом, рассмотрев с позиций принципа соответствия предлагаемую теорию, приходим к следующему заключению: при $D = v$ сопряженные, цепные, инициированные, автокаталитические реакции неизбежно сводятся к сте-

хиометрическим реакциям, т.е. описываются в рамках классической теории химических реакций.

На конкретных примерах окисления метана в метанол и пропилен в пропиленоксид рассмотрим экспериментальные подходы к исследованию динамики интерферирующих реакций и с помощью уравнения детерминанты оценим потенциальные возможности реакционных сред.

Исследование монооксигеназной реакции получения метанола из метана была изучена в присутствии биоимитаторов цитохрома P-450, таких как железопротопорфириновые катализаторы, отличающихся носителями (Al_2O_3 , NaX , алюмохромосиликат и алюмомагнийсиликат) позволило обнаружить наибольшую каталитическую активность в последнем случае [4]. Наибольшая каталитическая активность в гидроксилировании обнаружена для протопорфиринового комплекса железа – $PPFe^{3+}OH/AlMgSi$. Показано, что при оптимальных условиях гидроксилирующая активность катализатора наилучшим образом проявляется в первые 30 мин его функционирования (выход метанола 60 мас. %, селективность 97 мас. %). Как видно из рис. 3, кинетическая кривая зависимости выхода метанола от температуры имеет максимум при $180^\circ C$, а молекулярного кислорода – проходит через минимум. В этом эксперименте выход метанола достигает 46.5 мас. % при конверсии метана 48 мас. %. Нецелевые продукты CH_2O и $HCOOH$ образуются в незначительном количестве ($\sim 1.5\%$), и температура не оказывает заметного влияния на их выход. Сравнивая ход кривых 2 и 5 рис. 3 в рамках вышеизложенных представлений, видим их полную аналогию с теоретическими кривыми рис. 2а. Некоторое отклонение экспериментальных и теоретических значений f_{In} объясняется образованием побочных продуктов окисления, а также систематическими ошибками, обычно сопровождающими химический эксперимент. Однако численное значение f_{In} отвечает основному условию, вытекающему из уравнения (7): $f_{In} \approx \text{const}$ для данных условий проведения реакции. Эта величина легко рассчитывается из кривых рис. 3а. Другой интервал варьирования условий реакции рассмотрен на рис. 3б. Из сравнения кривых рис. 3б с теоретическими рис. 2б видно, что они адекватны и относятся к тому случаю, когда скорость окисления CH_4 несколько выше скорости образования молекулярного кислорода, а прямая X на рис. 3б расположена выше 50%.

В исследуемой химической системе, биоимитатор катализирует две взаимосвязанные реакции – каталазную и монооксигеназную, которые син-

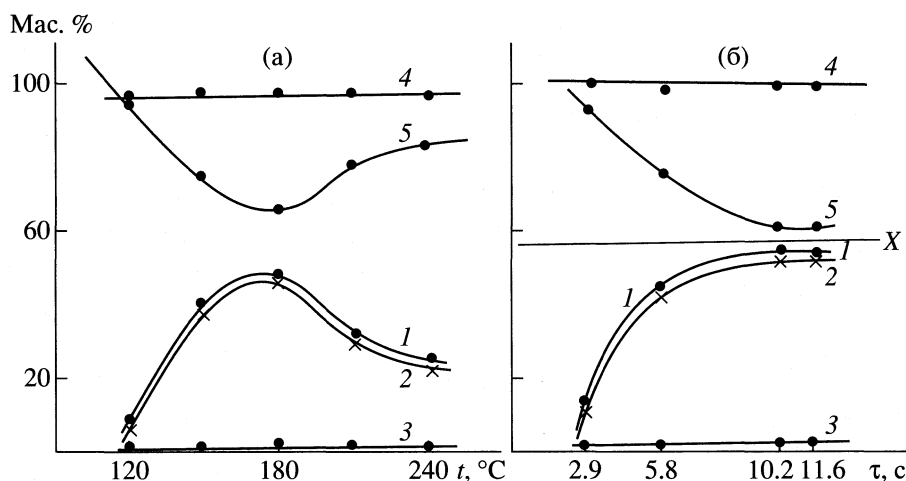
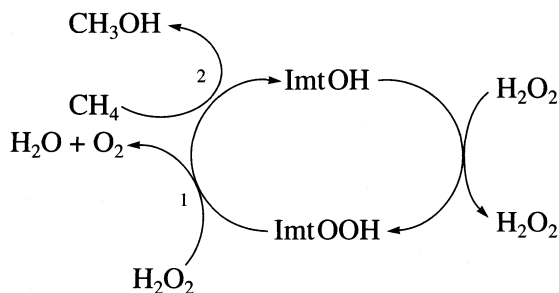


Рис. 3. Зависимости выходов продуктов гидроксирования метана от температуры (а) и времени контакта при 180 °С (б): 1 – конверсия CH₄, 2 – выход CH₃OH, 3 – выход CH₂O и HCOOH, 4 – селективность, 5 – выход O₂; CH₄ : H₂O₂ = 1 : 1.4 (а) и 1 : 1.8 (б), V_{CH₄} : V_{H₂O₂} = 0.8, [H₂O₂] = 20 мас. %.

хронизированы и протекают по следующему механизму:



Здесь ImtOH – биоимитатор PPFe³⁺OH/AlMgSi, ImtOOH – интермедиатор PPFe³⁺OOH/AlMgSi, 1 – каталазная первичная реакция, 2 – гидроксирование (вторичная, монооксигеназная реакция).

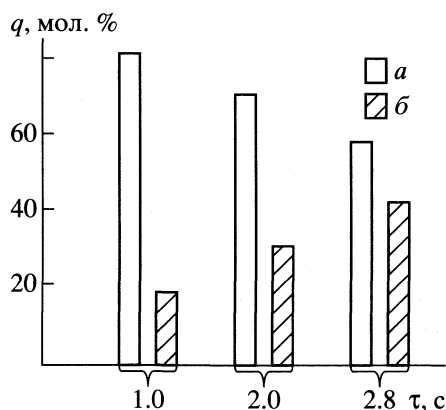


Рис. 4. Расход пероксида водорода (q) в каталазной (а) и монооксигеназной (б) реакциях в зависимости от времени контакта; 200 °С, C₃H₆ : H₂O₂ = 1 : 1.2 (мол.).

Обе изображенные на схеме реакции – каталазная и монооксигеназная – протекают через общий интермедиат PPFe³⁺OOH/AlMgSi, который, несомненно, является переносчиком индуцирующего действия первичной на вторичную реакцию. С помощью уравнения (6), позволяющего идентифицировать тип межреакционного взаимодействия, получено значение $D = 0.48$. Из этого следует, что реакции 1 и 2, действительно, являются сопряженными, так как значение на шкале детерминанты (рис. 1) располагается в области химического сопряжения $D < 1$, в данном случае $v = 1$.

На диаграммах рис. 4 наглядно продемонстрирован сопряженный характер двух реакций – распада H₂O₂ и эпексидирования пропилена пероксидом водорода [5]. На самом деле снижение скорости накопления продукта (O₂) каталазной активности биоимитатора сопряжено с увеличением скорости образования продуктов эпексидирования, а их интерференция осуществляется через общий высокоактивный интермедиат пер-FTPhFe³⁺OOH/Al₂O₃.

Однако изображение взаимодействия этих реакций с помощью диаграммы имеет ряд недостатков принципиального характера: 1) не показывает, каким образом осуществляется взаимодействие, 2) невозможно продемонстрировать фазовые сдвиги, 3) отсутствие максимумов и минимумов в накоплении продуктов обеих реакций; 4) отсутствие асимптотических кривых. С другой стороны, достоинством диаграммы является большая наглядность в изображении химического сопряжения между рассматриваемыми реакциями.

Рассмотрим приведенные на рис. 5 экспериментальные данные, полученные при гомогенном газофазном окислении метана (или природ-

ного газа) пероксидом водорода в метанол под давлением [6]. Увеличение времени контакта до 0.95 с (рис. 5а) приводит к максимуму выхода метанола и минимуму выхода кислорода. Дальнейшее увеличение времени контакта снижает выход метанола, в то время как выход молекулярного кислорода увеличивается. Похожая кинетическая закономерность наблюдается в опытах с варьированием давления (рис. 5б).

Таким образом, из сравнения кривых накопления молекулярного кислорода и расходования CH_4 (или накопления CH_3OH) видно, что минимуму накопления O_2 соответствует максимум превращения CH_4 . Благодаря почти 100%-ной селективности реакций, четко проявляется химическая интерференция: усиление образования O_2 , приводит к одновременному уменьшению расхода CH_4 в CH_3OH и наоборот.

Рассматривая кривые рис. 5, отметим, что данная реакционная среда отличается от рассмотренных выше относительно низкой конверсией субстрата (CH_4) – около 20 мас. %, хотя разложение H_2O_2 идет практически до конца. Это обстоятельство необходимо учесть в рамках описанного выше подхода к подобному случаю.

Экспериментальное определение детерминанты химической интерференции по уравнению (6)

$$D = v \left(\frac{r_1}{r_{\text{CH}_4}} + \frac{r_2}{r_{\text{CH}_4}} \right)^{-1} \quad (8)$$

(где r_1 , r_2 и r_{CH_4} – соответственно скорости расхода актора (H_2O_2), индуктора (H_2O_2) и акцептора (CH_4), v – стехиометрический коэффициент, в этом случае $v = 1$, при условии опыта, отвечающем минимуму образования O_2 и максимуму CH_3OH) дало значение $D = 0.18$. Это значение D лежит в области сопряженных реакций, которое не только количественно характеризует индуцирующее действие H_2O_2 на окисление CH_4 , но и указывает на наличие потенциальных возможностей усиления индуцирующего эффекта исследуемой системы (теоретически D в данном случае может расти до 1, а практически попытаться достичь хотя бы 0.5) [7]. Несомненно, существуют экспериментальные приемы, в основном физико-химического характера, позволяющие манипулировать скоростями сопряженных реакций [2]. С другой стороны, уравнение (6) позволяет, не прибегая к методу стационарных концентраций как допущению, анализировать кинетику сложных реакций с недостаточно полно изученными

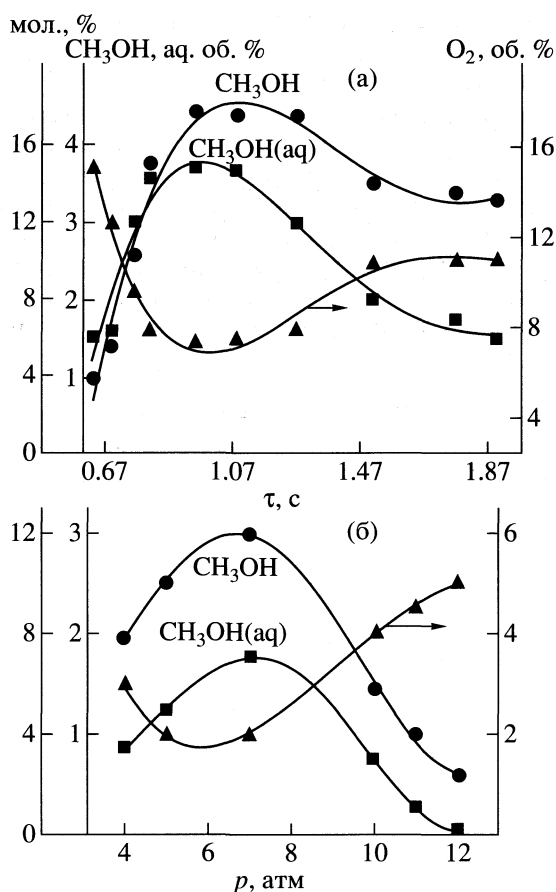
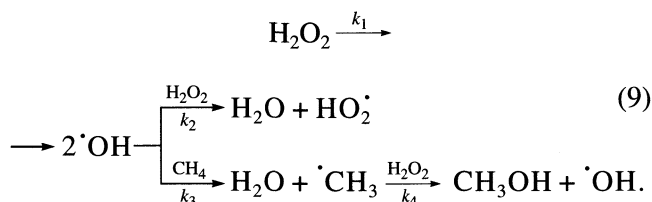


Рис. 5. Зависимости выхода метанола от времени контакта (а) и давления (б) при 400°C и $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30$ мас. %; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.18$ л/ч; а: $p = 7$ атм, $V_{\text{CH}_4} = 31.4$ л/ч, $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1.4$ (мол); б: $V_{\text{CH}_4} = 62.4$ л/ч, $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 0.4$ (мол).

механизмами. Механизм сопряжения двух этих реакций следующий:



Из уравнения (8) имеем

$$r_{\text{Acc}(\text{CH}_4)} = \frac{D}{v} (r_{A_1} + r_{A_2})$$

или

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{D}{v} (k_2[\text{H}_2\text{O}_2] + k_3[\text{CH}_4])[\text{OH}\cdot]. \quad (10)$$

В [8] с использованием экспериментально найденных значений r_{CH_4} и D были произведены со-

ответствующие кинетические расчеты, которые показали, что уравнение (10), адекватно описывает кинетику реакций (9).

Таким образом, использование уравнения детерминанты для анализа кинетики сложных реакций оказалась полезным, как в смысле упрощения кинетических расчетов при нахождении кинетической модели, протекающих в реакционной среде взаимосвязанных и синхронизированных реакций, так и для качественной и количественной оценки самой химической интерференции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления. М., 1905. С. 304.
2. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. С. 216.
3. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. С. 308.
4. Нагиев Т.М., Аббасова М.Т. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1213.
5. Нагиев Т.М., Гасанова Л.М., Зульфугарова С.З., Мустафаева Ч.А. // Там же. 1996. Т. 70. № 11. С. 2063.
6. Мамедов Э.М., Фараджев Э.Г., Нагиев Т.М. // Азерб. хим. журн. 1997. № 1–4. С. 45.
7. Нагиев Т.М. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 456.
8. Нагиев Т.М., Фараджев Э.Г., Гасанова Л.М., Мамедов Э.М. // Азерб. хим. журн. 1998. № 1. С. 101.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:541.127:547.235.4:547.313

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛКАРБОНИЛОКСИДА С ОЛЕФИНАМИ

© 2000 г. А. М. Назаров*, С. Л. Хурсан**, П. В. Крупин*, В. Д. Комиссаров**

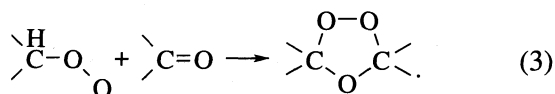
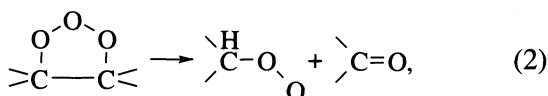
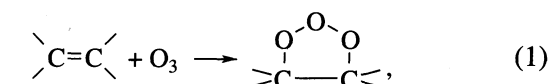
* Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии, Уфа

** Башкирский государственный университет, Уфа

Поступила в редакцию 26.08.99 г.

Методом импульсного фотолиза определены константы скорости k_{11} реакции дифенилкарбонилоксида с рядом олефинов (всего семь соединений). Установлено, что величины k_{11} зависят от природы олефина и растворителя и изменяются в интервале от 11 ± 3 для стирола (растворитель – ацетонитрил) до $(6.0 \pm 0.6) \times 10^4$ дм³ моль⁻¹ с⁻¹ для 1,4-дихлорбутена-2 в среде *n*-декана. Найдено, что константы скорости для симметричных олефинов (1,4-дихлорбутен-2, стильбен, *цис*-1,2-дихлорэтилен) на 1–2 порядка выше, чем для стирола, гексена-1, *n*-бутилвинилового эфира и 2-бромпропена-1. Влияние растворителя на величину k_{11} охарактеризовано в рамках уравнения Уинштейна–Грюнвальда; повышение полярности растворителя стабилизирует карбонилксид и уменьшает константу скорости реакции. Исследованы продукты реакции Ph₂COO со стиролом. Обсужден возможный механизм реакции.

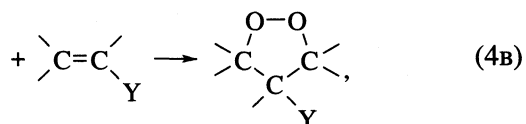
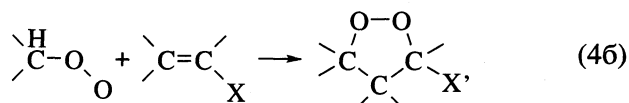
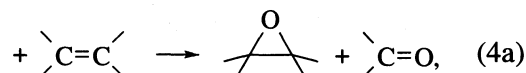
Карбонилксиды являются ключевыми интермедиатами озонлиза ненасыщенных органических соединений [1].



Они образуются при разложении первичного озонида – 1,2,3-триоксолана (реакция (2)). В инертных растворителях, а также в отсутствие активных добавок, основным каналом расходования карбонилксидов является реакция (3) – взаимодействие с карбонильной группой альдегида, приводящее к образованию 1,2,4-триоксолана.

Если сопродукт реакции (2) – малоактивное карбонильное соединение (например, кетон, сложный эфир), то карбонилксиды расходуются в других процессах, в частности, взаимодействуют с исходным олефином. В зависимости от природы непредельного соединения и степени поляризации двойной связи C=C продуктами взаимодействия являются эпоксиды, либо 1,2-диоксоланы [2]. Заместители – доноры или акцепторы электрон-

ной плотности – определяют региоселективность [3 + 2]-циклоприсоединения [3, 4]:



где X и Y – донор и акцептор электронной плотности соответственно.

Прогресс в химии карбонилксидов был достигнут, когда удалось экспериментально их зафиксировать с помощью спектроскопии временного разрешения [5–9]. Это позволило исследовать кинетику некоторых реакций с участием карбонилксидов. В частности, определены константы скорости их бимолекулярной гибели [9, 10], изучено влияние растворителя на кинетику рекомбинации карбонилксидов [11–13], оценены константы скорости их присоединения к некоторым альдегидам [8–10]. Однако кинетика реакции карбонилксидов с олефинами практически не изучена.

В работах [6, 7] для взаимодействия дифенилкарбонилоксида Ph₂COO с 2,5-диметилгексадиеном-2,4 (ДМГД) приводится значение $k \sim 1 \times$

$\times 10^6 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (300 К, ацетонитрил). Те же авторы нашли, что в случае реакции флуоренонооксида с ДМГД при аналогичных условиях $k < 10^4 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [8].

Цель данной работы – определение констант скорости реакции Ph_2COO с олефинами $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$; $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Ph}$ (I), *n*-Bu (II), *n*-BuO (III), BrCH_2 (IV); $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Ph}$ (V); $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{ClCH}_2$ (VI); $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Cl}$ (VII).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители очищали по известным методам [14]. Олефины очищали фракционированием в аргоне при атмосферном или пониженном давлении. Синтез и очистку дифенилдиазометана (Ph_2CN_2) выполняли согласно [15]. Кинетические измерения проводили на установке импульсного фотолиза [16]. Фотолитический источник – лампа ИФП 5000-2, максимальная энергия импульса 400 Дж при $U = 5 \text{ кВ}$, $C = 32 \text{ мкФ}$, $\sim 90\%$ световой энергии излучается за 50 мкс. Реактор – кварцевая ячейка с оптической длиной 10 см, диаметр $\sim 1 \text{ см}$.

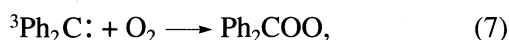
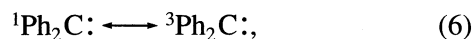
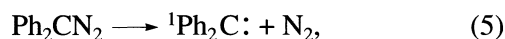
Опыты проводили следующим образом. В кювету помещали раствор дифенилдиазометана (концентрация $2.0 \times 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$) и олефина в исследуемом растворителе. Раствор насыщали воздухом, типичная концентрация кислорода в растворе составляла $\sim 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$. Рабочую концентрацию олефина выбирали в зависимости от его реакционной способности и варьировали не менее чем на порядок. Импульсный фотолиз светом $\lambda = 270\text{--}380 \text{ нм}$ (светофильтр УФС-2) приводит к образованию карбонилоксидов Ph_2COO . Чтобы исключить разложение Ph_2CN_2 под действием зондирующего луча, область его поглощения вырезали светофильтром СС-15, пропускающим свет в интервале длин волн 300–520 нм. Кинетические кривые расходования карбонилоксидов для различных концентраций олефинов обрабатывали с помощью нелинейных методов регрессионного анализа. Все кинетические эксперименты проводили при комнатной (295 К) температуре.

Продукты реакции Ph_2COO с олефинами изучали на примере соединения I, окисление которого проводили в условиях стационарного фотолиза. В термостатируемый цилиндрический реактор помещали 5 мл ацетонитрила, дифенилдиазометан и олефин, концентрации которых составляли 2×10^{-3} и 0.9 моль/дм^3 соответственно. Фотолиз проводили светом $\lambda = 270\text{--}380 \text{ нм}$ (светофильтр УФС-2, ртутная лампа ДРТ-400) при 25°C в течение 20 мин до исчезновения розовой окраски раствора. Во время фотолиза раствор продували воздухом. Продукты анализировали хромато-масс-спектрометрически. Для анализа пробу кон-

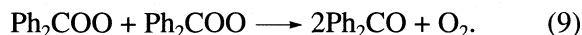
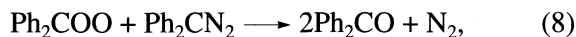
центрировали в 10–20 раз отгонкой растворителя. Основными продуктами окисления стирола являются бензофенон (42% от суммарного выхода идентифицированных продуктов), бензальдегид (36%), а также эпексид стирола (12%). В незначительных количествах зафиксированы α -толуиловый альдегид (3%, по-видимому, продукт изомеризации эпексида при нагревании в хроматографической колонке), бензойная кислота (2%) и 1,1,2-трифенилциклопропан (4%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика реакции. Фотооблучение раствора дифенилдиазометана светом 270–380 нм приводит к образованию соответствующего карбонилоксида [12]:



который расходуется по реакциям

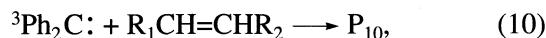


Как показано ранее [12], при $[\text{Ph}_2\text{CN}_2] \leq 3 \times 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ реакцией (8) можно пренебречь, тогда кривая убыли оптической плотности дифенилкарбонилоксида описывается кинетическим уравнением второго порядка

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{2k^9}{\epsilon l} A^2,$$

где $\epsilon = 1900 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [12], $l = 10 \text{ см}$.

Добавление олефина делает возможным протекание следующих реакций:



здесь P_i – продукты соответствующих стадий. Например, в случае реакции (10) дифенилкарбен может либо присоединяться к двойной связи $\text{C}=\text{C}$, либо отрывать аллильный атом водорода [17–21]. В присутствии кислорода основным каналом расходования дифенилкарбена является реакция (7), протекающая с диффузионной константой скорости [6]. Взаимодействие ${}^3\text{Ph}_2\text{C}$ с олефином является несущественным, хотя и детектируемым каналом, о чем свидетельствует обнаружение 1,1,2-трифенилциклопропана (выход 4%) среди продуктов окисления стирола. Другое следствие протекания реакции (10) – зависимость начальной концентрации карбонилоксида от количества добавленного олефина. С ростом $[\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2]$ уменьшается вклад реакции (7) в суммарное расходование ${}^3\text{Ph}_2\text{C}$ (рис. 1). Из этих зависимостей оценена константа скорости k_{10} , которая для

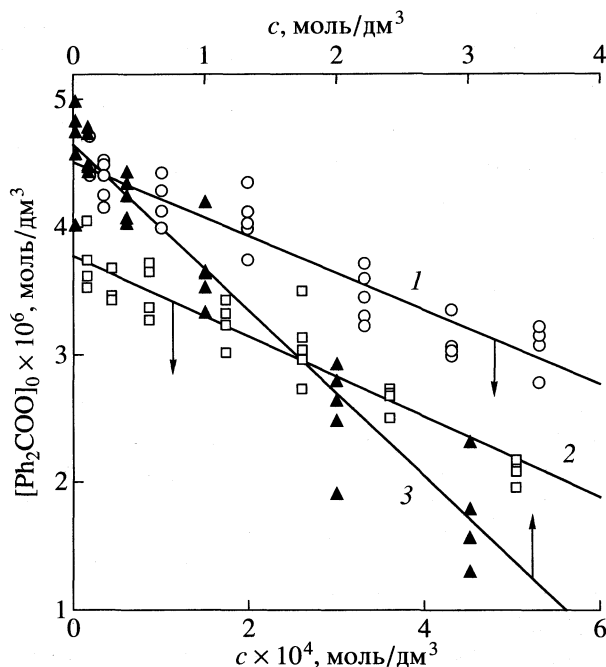


Рис. 1. Зависимости начальной концентрации дифенилкарбонилоксида, регистрируемой в условиях импульсного фотолиза, от концентрации (c) олефина: 1 – VII (растворитель – CH_3CN), 2 – IV (растворитель – C_6H_6), 3 – II (растворитель – CH_3CN).

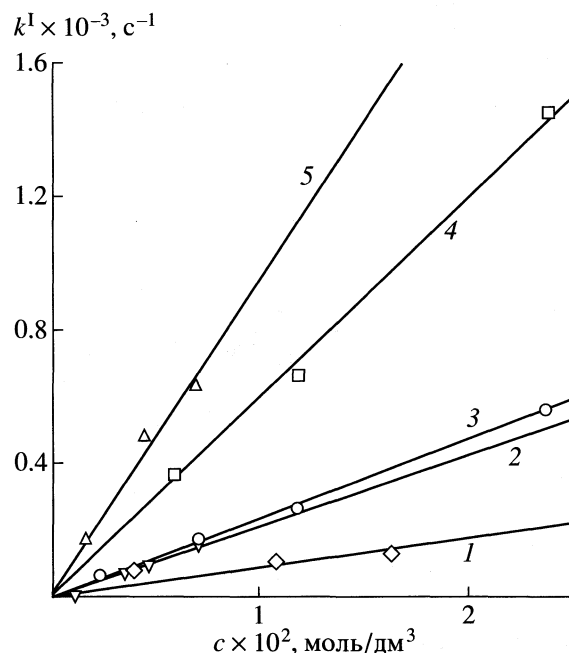


Рис. 2. Зависимости эффективной константы скорости первого порядка k^I от концентрации олефина: 1 – V (CH_3CN); 2 – VI ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$); 3 – VI (C_6H_6); 4 – V ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$); 5 – VI ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$).

олефинов IV и VII составляет $\sim 10^6$, а для II $\sim 10^7$ дм^3 $\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$. Найденные величины k_{10} согласуются с приведенными для реакций триплетного дифенилкарбена с рядом линейных и циклических алкенов [17, 19, 21]. При расчете k_{10} использовали $k_7 = 5 \times 10^9$ дм^3 $\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ [6] и $[\text{O}_2] \sim 10^{-3}$ моль/дм^3 [22].

В присутствии олефинов время жизни дифенилкарбонилоксида уменьшается и изменяется формальный порядок реакции n : с ростом концентрации олефина величина n изменяется от 2 до 1 вследствие параллельного протекания реакций (9) и (11). Кинетическое уравнение для скорости расходования Ph_2COO имеет вид

$$-(d[\text{Ph}_2\text{COO}])/dt = k_{11}[\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2][\text{Ph}_2\text{COO}] + 2k_9[\text{Ph}_2\text{COO}]^2.$$

Переходя к значениям оптической плотности, получаем

$$-dA/dt = k^I A + k^{II} A^2,$$

где $k^I = k_{11}[\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2]$, $k^{II} = 2k_9/\epsilon l$. Решением этого дифференциального уравнения является выражение

$$\ln \frac{(k^I + k^{II} A_0) A_0}{(k^I + k^{II} A) A} = k^I t,$$

с помощью которого находили константы k^I . При расчете использовали известные значения $2k_9$, равные 1.8×10^7 , 7.4×10^7 и 1.5×10^9 дм^3 $\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ для ацетонитрила, бензола и n -декана соответственно. В хлорбензоле значение $2k_9 = 7.4 \times 10^7$ дм^3 $\text{моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ [13]. Из углового коэффициента зависимости k^I от концентрации олефина (рис. 2) определены константы скорости k_{11} взаимодействия Ph_2COO с олефинами I–VII (таблица). Значения k_{11} согласуются с оценкой, сделанной в работе [8]. Структура непредельного соединения оказывает заметное влияние на константу скорости k_{11} : при переходе от наименее реакционноспособного соединения I к активным соединениям V, VI и VII она возрастает в 100–1000 раз. Данные таблицы свидетельствуют, что для соединений I, III, V и VI константы скорости реакции в бензоле больше значений k_{11} , измеренных в среде ацетонитрила. Для олефинов II, IV и VII константы скорости реакции в бензоле и ацетонитриле в пределах экспериментальной ошибки совпадают.

Более подробно влияние растворителя изучали на примере реакции Ph_2COO с олефинами V и VI. В случае VI величина k_{11} возрастает в ~ 8 раз при переходе от ацетонитрила к n -декану (таблица). Для обоих изученных олефинов константы скорости увеличиваются с уменьшением полярности среды. Для количественного описания эффекта растворителя на кинетику исследуемой

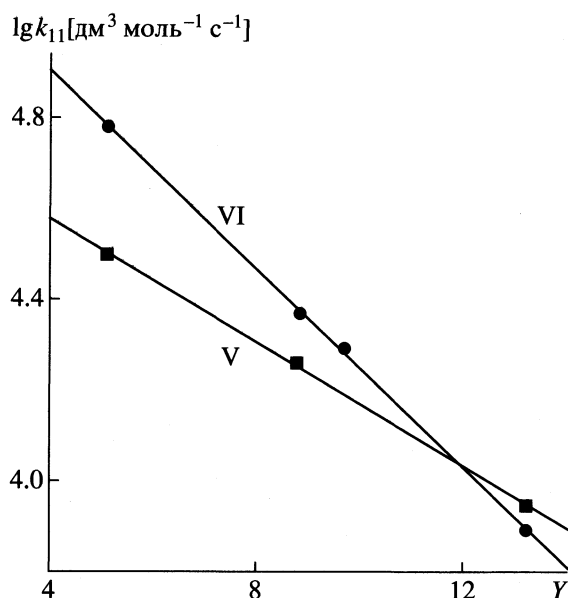


Рис. 3. Влияние природы растворителя на константу скорости реакции дифенилкарбонилоксида с олефинами V и VI.

реакции были использованы различные корреляционные соотношения, такие как уравнения Лейдлера–Эйринга, Амиса, Броунштейна [23]. Однако наилучшая корреляция между величиной k_{11} и эмпирическим параметром растворителя достигается с помощью уравнения Уинштейна–Грюнвальда [23, 24]:

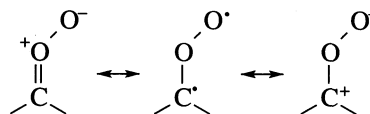
$$\lg k_{11} = \lg k_{11}^0 + mY, \quad (12)$$

где $\lg k_{11}$ – логарифм константы скорости реакции взаимодействия Ph_2COO с олефинами; Y – ионизирующая сила растворителя по эмпирической шкале [25]; m – константа, характеризующая реакционную способность реагента; $\lg k^0$ – константа скорости исследуемой реакции в стандартном (80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 20% H_2O) растворителе. Зависимость в координатах уравнения (12) показана на рис. 3. Согласно данным таблицы,

$$\lg k_{11} = (5.4 \pm 0.9) - (0.11 \pm 0.02)Y, \quad r = 0.9993 \text{ (VI)},$$

$$\lg k_{11} = (4.9 \pm 0.8) - (0.07 \pm 0.01)Y, \quad r = 0.9998 \text{ (V)}.$$

Влияние растворителя на электронную структуру и химические свойства карбонилосидов изучено в [26, 27]. Наиболее точно их свойства КО описываются в рамках представлений как о сильнополярных интермедиатах с выраженными бирадикальными свойствами. Чаще всего это иллюстрируется комбинацией резонансных структур карбонилосидов – цвиттер-ионных и бирадикальной:



Существенное смешение этих состояний свидетельствует о близости энергий резонансных форм. Таким образом, сольватация полярными растворителями будет понижать энергию цвиттер-ионных состояний, увеличивая их вклад в волновую функцию молекулы и влияя на химические свойства карбонилосидов.

Известно, что рекомбинация карбонилосидов подвержена сильному влиянию растворителя [11–13]. Так, для Ph_2COO при переходе от ацетонитрила к декану наблюдается рост константы скорости рекомбинации $2k_9$ более чем в 100 раз [12]. В менее полярных растворителях карбонилосид проявляет в большей степени бирадикальные свойства, что приводит к росту константы скорости $2k_9$. В ацетонитриле реакционная способность Ph_2COO понижается вследствие увеличения вклада цвиттер-ионных (малоактивных) составляющих в волновую функцию.

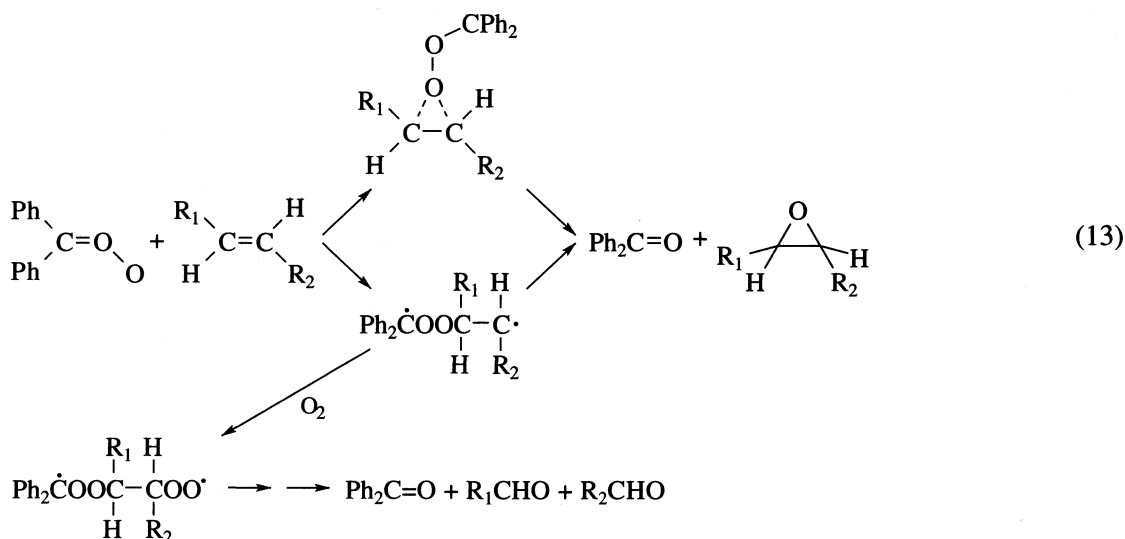
По-видимому, аналогичный эффект наблюдается в реакции дифенилкарбонилоксида с олефинами. Полярные растворители (ацетонитрил, хлорбензол) способствуют более эффективному разделению зарядов и, как следствие, относительной стабилизации менее реакционноспособной цвиттер-ионной резонансной формы Ph_2COO . В бензоле и декане, видимо, преобладает бирадикальная структура, что приводит к росту константы скорости. В исследуемой реакции среда существенно изменяет свойства только одного реагента, что обуславливает меньший эффект растворителя по сравнению с реакцией рекомбинации, где действию растворителя подвержены оба участника реакции. Отсутствие заметного влияния растворителя на константу скорости реакции дифенилкарбонилоксида с олефинами II,

Константы скорости ($k_{11} \times 10^{-2}$, $\text{дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$) реакции взаимодействия Ph_2COO с олефинами I–VII

Растворитель	I	II	III	IV	V	VI	VII
CH_3CN	0.11 ± 0.03	1.4 ± 0.8	1.6 ± 0.5	22 ± 5	89 ± 42	78 ± 12	100 ± 20
C_6H_6	1.2 ± 0.1	1.5 ± 0.2	11 ± 1	25 ± 4	180 ± 20	240 ± 20	110 ± 10
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$					320 ± 20	600 ± 60	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$						200 ± 90	

Полученные кинетические результаты не позволяют однозначно судить о механизме взаимо-

1. Взаимодействие дифенилкарбонилоксида с I приводит к образованию эпоксида стирола с выходом 12%, что согласуется с результатами фотосенсибилизированного окисления диазосоединений в присутствии неполярных олефинов. Реакция характеризуется низким выходом¹ основного продукта – эпоксида [28, 29]. В соответствии с этими данными, для неполярных несимметричных олефинов I и II найдены низкие значения константы скорости k_{11} (таблица). Малая вероятность образования эпоксидов может быть связана как с невысокой реакционной способностью упомянутых алкенов, так и с возможностью параллельного протекания реакций, не приводящих к образованию эпоксида:



3. Согласно [39], энергия переходного состояния, в котором терминальный атом кислорода карбониоксида ориентирован по центру связи C=C (окисление симметричных олефинов), на 22 кДж/моль ниже энергии переходного состояния, соответствующего атаке атома О одного из

¹ В работе [28] для генерации дифенилкарбонилоксида применяли также озонид трифенилфлосфита. При этом выход эпоксида возрастает до 6–27%. Однако авторы отмечают, что возможно прямое оксидирование олефина озонидом, искажающее результаты эксперимента.

атомов углерода двойной связи. Последнее направление реакции вероятно в несимметричных олефинах, когда π -электронная плотность деформирована вследствие влияния неэквивалентных заместителей. Квантово-химическая оценка выгодности симметричного переходного состояния подтверждается кинетическими данными (таблица): значения k_{11} для V–VII больше, чем k_{11} для I–IV.

Характер взаимодействия граничных молекулярных орбиталей объясняет амбифильность карбонилосидов в исследуемой реакции. Найдено [39], что для олефинов с пониженной электронной плотностью на связи C=C превалирует перекрывание верхней занятой молекулярной π -орбитали (ВЗМО) карбонилосида с нижней свободной π^* -МО алкена. Это взаимодействие усиливается электроноакцепторными заместителями, которые понижают энергию π^* -НСМО неопредельного соединения. Другой возможностью стабилизации переходного состояния реакции эпексидирования является перекрывание π -ВЗМО алкена с низколежащей антисвязывающей O–O молекулярной σ^* -орбиталью карбонилосидов [39]. Таким образом, оба взаимодействия облегчают эпексидирование, что объясняет, почему олефины с повышенной и пониженной электронной плотностью легче эпексидируются.

4. Нельзя исключить возможность протекания исследуемой реакции по радикальному механизму. Согласно [29], флуореноноксид гомолитически взаимодействует с аллильной связью C–H. Такой тип взаимодействия может приводить к возрастанию k_{11} для олефинов II, IV и, возможно, VI. Вопрос о том, может ли эпексидирование протекать радикальным путем, в настоящее время остается дискуссионным. Хотя авторы [39] нашли, что данная реакция представляет собой S_N2 -атаку алкена на терминальный атом кислорода карбонилосида, протекающую молекулярно, однократное описание может искусственно “благоприятствовать” поляризованной или цвиттер-ионной структуре переходного состояния. Радикальный механизм объясняет образование бензальдегида (выход 36%) при окислении стирола. Обобщая результаты анализа продуктов, изучения кинетики реакции Ph_2COO с олефинами I–VII, а также литературные данные [29, 39], можно предположить, что взаимодействие карбонилосидов с олефинами протекает по схеме (13).

В целом можно заключить, что ни молекулярный, ни радикальный характер взаимодействия не могут объяснить всех особенностей реакции дифенилкарбонилосида с олефинами. По-видимому, природа реагента и растворителя оказывают существенное влияние на электронное строение карбонилосида, который “подстраивается” под экспериментальные условия, проявляя в боль-

шей степени либо цвиттер-ионные, либо бирадикальные свойства.

Работа выполнена при финансовом содействии федеральной целевой программы “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997–2000 годы”, госконтракт № 2.1-573.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bailey P.S. Ozonation in Organic Chemistry. N.Y.; San Francisco; L.: Acad. Press, 1978. V. 1.
2. Bunnelle W.H. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 3. P. 335.
3. Graziano M.L., Iesce M.R., Cermola F. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. P. 1608.
4. Iesce M.R., Graziano M.L., Cermola F. et al. // Gazz. Chim. Ital. 1990. V. 120. P. 629.
5. Sugawara T., Iwamura H., Hayashi H. et al. // Chem. Lett. 1983. P. 1261.
6. Werstiuk N.H., Casal H.L., Scaiano J.C. // Canad. J. Chem. 1984. V. 62. P. 2391.
7. Casal H.L., Sugamori S.E., Scaiano J.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 24. P. 7623.
8. Casal H.L., Tanner M., Werstiuk N.H., Scaiano J.C. // Ibid. 1985. V. 107. № 16. P. 4616.
9. Scaiano J.C., McGimpsey W.G., Casal H.L. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 7. P. 1612.
10. Girard M., Griller D. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 26. P. 6801.
11. Nazarov A.M., Chainikova E.M., Safiullin R.L. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 61. № 1. P. 173.
12. Назаров А.М., Чайникова Е.М., Хурсан С.Л. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 7. С. 1329.
13. Nazarov A.M., Chainikova E.M., Khursan S.L. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1998. V. 65. № 2. P. 311.
14. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. Technics of Organic Chemistry. V. 7. Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. N.Y. etc: Intersci. Publ. Inc., 1955.
15. Regitz M., Maas G. Diazo Compounds. Properties and Synthesis. Orlando et al: Acad. Press, 1986.
16. Масленников С.И., Николаев А.И., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 326.
17. Closs G.L., Rabinow B.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 25. P. 8190.
18. Griller D., Nazran A.S., Scaiano J.C. // Ibid. 1984. V. 106. № 1. P. 198.
19. Hadel L.M., Platz M.S., Scaiano J.C. // Ibid. 1984. V. 106. № 2. P. 283.
20. Griller D., Nazran A.S., Scaiano J.C. // Tetrahedron 1985. V. 41. № 8. P. 1525.
21. Eisenthal K.B., Turro N.J., Sitzmann E.V. et al. // Ibid. 1985. V. 41. № 8. P. 1543.
22. Комиссаров В.Д., Назаров А.М., Ямилова Г.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 2. С. 276.
23. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк. 1978.
24. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1967.

25. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1988.
26. Steinke T., Hansele E., Clark T. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 25. P. 9107.
27. del Rio E., Aplincourt P., Ruiz-Lopez M.F. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 280. P. 444.
28. Hinrichs T.A., Ramachandran V., Murray R.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 5. P. 1282.
29. Sawaki Y., Kato H., Ogata Y. // Ibid. 1981. V. 103. № 13. P. 3832.
30. Pryor W.A., Govindan C.K. // Ibid. 1981. V. 103. № 25. P. 7681.
31. Gillies C.W. // Ibid. 1977. V. 99. № 22. P. 7239.
32. Nakamura N., Nojima M., Kusabayashi S. // Ibid. 1986. V. 108. P. 4671.
33. Nakamura N., Nojima M., Kusabayashi S. // Ibid. 1987. V. 109. № 16. P. 4969.
34. Adam W., Rodriguez A. // Ibid. 1980. V. 102. № 1. P. 404.
35. Keul H., Kuczkowski R.L. // Ibid. 1984. V. 106. P. 5370.
36. Keul H., Choi H.-S., Kuczkowski R.L. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 18. P. 3365.
37. Keul H., Kuczkowski R.L. // Ibid. 1985. V. 50. № 18. P. 3371.
38. Wojciechowski B.J., Pearson W.H., Kuczkowski R.L. // Ibid. 1989. V. 54. № 1. P. 115.
39. Cremer D., Bock C.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 12. P. 3375.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.27

ОЦЕНКА ОРИЕНТАЦИОННОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ЧАСТИЧНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ
ИЗ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ЭПР

© 2000 г. А. Х. Воробьев, С. Ферстер, В. С. Гурман

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 14.09.99 г.

Рассмотрена возможность определения из спектров ЭПР ориентационной функции распределения частично ориентированных парамагнитных центров. Показано, что из угловой зависимости спектра может быть получена оценка формы ориентационной функции распределения. Получена оценка разрешающей способности метода. Установлено, что получаемая функция распределения для сильно ориентированных систем оказывается сглаженной относительно истинной. Предложенный метод использован для оценки ориентационной функции распределения фотоориентированных анион-радикалов Cl_2^- , Br_2^- и I_2^- в низкотемпературных стеклах.

В настоящее время интенсивно изучаются среды, содержащие частично ориентированные парамагнитные центры – растянутые полимеры, жидкие кристаллы, пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) и т.п. Наиболее точной характеристикой степени упорядоченности парамагнитных центров в таких системах является ориентационная функция распределения $\rho(\theta)$, которая показывает число (или долю) частиц, ориентированных в угловом интервале от θ до $\theta + d\theta$. Экспериментально, однако, ориентационные функции распределения практически никогда не определяют. Частичную ориентационную упорядоченность чаще всего характеризуют усредненными величинами – степенью ориентированности, параметром порядка и т.д. (см. например, [1, 2]). Одна из главных причин этого – использование оптических методов, которые по своей природе всегда дают величины, усредненные по всему ансамблю изучаемых молекул [2]. Метод ЭПР лишен указанного недостатка, и из спектров ЭПР анизотропных частиц в принципе может быть определена ориентационная функция распределения. Однако данная задача, с математической точки зрения, относится к некорректным, и в настоящее время нет общепринятых методов ее решения. Чаще всего определение ориентационной функции распределения производится методом проб и ошибок. При этом делаются предположения о виде искомой функции распределения и моделируются соответствующие ей спектры ЭПР. Качественное сравнение модельного и экспериментального спектра служит подтверждением или опровержением сделанного предположения. Этот метод использован, например, для описания ориентационной упорядоченности в биологических системах

[3, 4]. В [5] функция распределения малеиннитрилдитиолатного комплекса никеля в жидкокристаллической среде взята в виде больцмановского выражения. В [6] методом проб и ошибок находили ориентационную функцию распределения в виде разложения по матрицам Вигнера.

В упомянутых выше работах выводы о виде ориентационной функции распределения делаются на основе анализа формы спектра ЭПР образца в заданной ориентации в магнитном поле спектрометра. Другой подход основан на анализе угловой зависимости спектра ЭПР. В работе [7] угловая зависимость параллельной компоненты спектра ЭПР использована для определения ориентационной функции распределения ацетилацетоната ванадила в жидкокристаллической среде. При этом предполагалось, что амплитуда параллельной компоненты спектра при заданном угле между осью образца (директором жидкого кристалла) и направлением магнитного поля пропорциональна числу частиц, ориентированных параллельно магнитному полю. Функция распределения находилась в виде:

$$f(\theta) = \exp[(-q/kT)\cos^2\theta],$$

где параметр q определялся из экспериментальной угловой зависимости ЭПР-спектра.

Этот подход подвергнут критике в работе [8], в которой с помощью моделирования спектров показано, что интенсивность параллельной компоненты спектра при заданном угле между осью образца и направлением магнитного поля не пропорциональна истинной доле парамагнитных центров, ориентированных параллельно полю. Найдено, что отклонение тем больше, чем больше ориентированность парамагнитных центров.

Несмотря на эту критику, очевидно, что угловая зависимость спектра ЭПР несет в себе информацию об ориентационной функции распределения. В связи с этим, в настоящей работе мы ставим перед собой задачу выяснить, насколько функции, полученные из угловой зависимости параллельной компоненты спектра ЭПР, соответствуют истинной функции ориентационного распределения. В качестве модельного объекта исследования мы выбрали анион-радикалы Cl_2^- , Br_2^- и I_2^- , ориентированные в низкотемпературных стеклообразных матрицах в ходе процесса фотоориентации [9–11]. Этот выбор объясняется тем, что

1) спектры оптического поглощения и спектры ЭПР анион-радикалов Hal_2^- хорошо охарактеризованы в литературе [11–14], а кинетика и механизм процесса фотоориентации этих частиц описаны в [10, 11];

2) ориентационная функция распределения в ходе процесса фотоориентации всегда имеет аксиальную симметрию и, таким образом, имеет простой и наглядный вид; форма функций распределения и форма спектров ЭПР могут быть предсказаны теоретически [9];

3) изменение времени облучения светом и изменение поляризации света в ходе фотоориентации позволяют легко изменять степень ориентированности парамагнитных центров, т.е. вид функции распределения.

Под процессом фотоориентации будем понимать процесс появления в исходно изотропной среде наведенной светом макроскопической ориентированности частиц, возникающей вследствие реориентации частиц при поглощении фотона [2, 9–11, 15, 16]. В ходе такой стимулированной светом реориентации молекулы ориентируются таким образом, чтобы не поглощать падающий на образец свет.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Анализ возможности извлечения ориентационной функции распределения из угловой зависимости формы спектров ЭПР производился следующим образом. Известная из теории фотоориентации функция распределения использовалась для расчета спектров ЭПР при различных углах между осью анизотропии образца и направлением внешнего магнитного поля спектрометра. Далее решалась обратная задача: из полученных модельных спектров восстанавливалась ориентационная функция распределения, которая сравнивалась с использованной исходной функцией.

Описание кинетики фотоориентации рассмотрено в [15, 16]. Соответствующие уравнения позволяют предсказать эволюцию во времени ориентационной функции распределения. Как уже бы-

ло отмечено, эта функция распределения имеет осевую симметрию, т.е. является аксиальной. Главная ось наведенной светом анизотропии образца совпадает с направлением электрического вектора облучающего света в случае линейно-поляризованного света и с направлением облучающего луча при фотолизе параллельным лучом неполяризованного света. Этот вывод является общим. Однако проще всего рассмотреть ориентационную функцию аксиально симметричной молекулы. В этом случае главная ось аксиального тензора дипольного момента оптического перехода и главные оси аксиальных магнитных параметров (g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ)) совпадают между собой и определяются осью молекулы. Тогда ориентационная функция распределения является функцией только угла между осью анизотропии образца и главной осью молекулы.

Моделирование формы ЭПР спектров $F(H, \eta)$ и их угловых зависимостей производилось в соответствии с формулой

$$F(H, \eta) = \int_0^\pi f(H, \xi) \rho(\xi) d\xi, \quad (1)$$

где ξ – угол между главной осью аксиального g -тензора и направлением магнитного поля, $\rho(\xi)$ – ориентационная функция распределения, $f(H, \xi)$ – форма индивидуальной линии ЭПР (использовалась гауссова форма линии), η – угол между осью анизотропии образца и направлением магнитного поля.

Пусть β и γ – углы Эйлера, связывающие главную ось g -тензора с осью анизотропии образца, тогда

$$\cos \xi = \sin \beta \sin \gamma \sin \eta + \cos \beta \cos \eta. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1) и интегрируя по переменным β и γ , получаем форму спектра ЭПР для заданного угла поворота образца в магнитном поле $F(H, \eta)$. На рис. 1 показаны рассчитанные теоретически по формулам, предложенным в [15, 16], ориентационные функции распределения молекул в исходном изотропном образце и в образце, подвергнутом фотоориентации, а также соответствующие этим функциям распределения спектры ЭПР модельной парамагнитной частицы, имеющей аксиальный g -тензор. Спектры, представленные на рис. 1, рассчитаны для случая, когда магнитное поле спектрометра направлено параллельно электрической компоненте поляризованного света или направлению неполяризованного света. Видно, что в ходе фотоориентации поляризованным светом уменьшается число молекул парамагнитного зонда, у которых дипольный момент оптического перехода (и параллельная ей главная ось g -тензора) параллельны магнитному полю. При фотоориентации неполяризованным светом

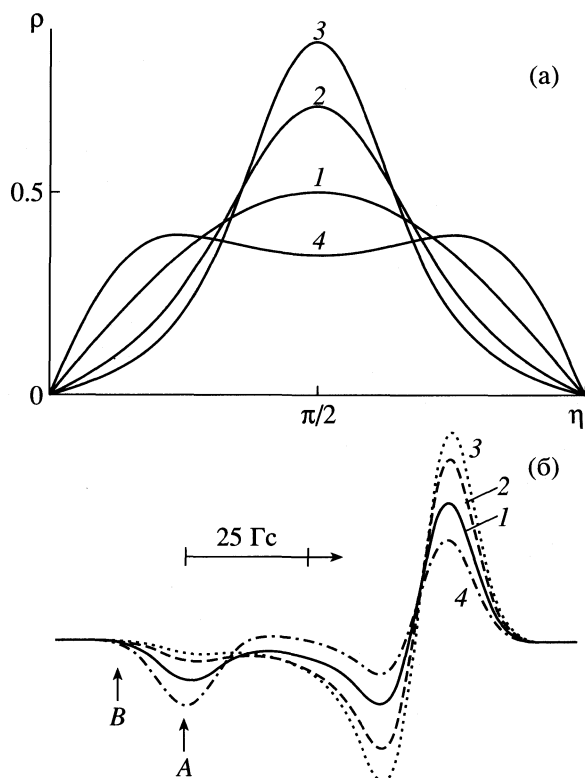


Рис. 1. Теоретически рассчитанные ориентационные функции распределения (а) для изотропного образца (1), образцов, подвергнутых фотоориентации поляризованным светом, при $\tau = 0.5$ (2), 1.0 (3) и образца, подвергнутого фотоориентации неполяризованным светом, при $\tau = 1.0$ (4); б – теоретически рассчитанные для этих функций распределения спектры ЭПР модельной анизотропной парамагнитной частицы; угловая зависимость амплитуды спектра рассчитывалась для внешней части параллельной компоненты спектра – в точках А и В. Безразмерное время фотоориентации τ определяется как $\tau = I_0 \epsilon \phi t$, где I_0 – интенсивность света, t – время облучения, ϵ – коэффициент оптического поглощения, ϕ – квантовый выход фотоориентации.

число таких молекул растет. В спектре ЭПР это выражается в соответствующем изменении амплитуды параллельной компоненты.

По формуле (1) были рассчитаны также спектры ЭПР для различных ориентаций образца в магнитном поле спектрометра (различных углов η), т.е. угловая зависимость формы спектра. На рис. 2а показана угловая зависимость амплитуды параллельной компоненты спектра, полученная в ходе этих расчетов.

Обратная процедура оценки ориентационной функции распределения из угловой зависимости ЭПР-спектра основана на следующих соображениях. Известно, что внешняя часть параллельной компоненты спектра ЭПР, записанного в виде производной (см. рис. 1б), приближенно описывается следующим выражением [17]:

$$F(H, \eta) \cong \rho(\eta) f(H - H_{\parallel}), \quad (1')$$

где $f(H - H_{\parallel})$ – форма индивидуальной линии. Это выражение качественно соответствует предположению о пропорциональности амплитуды параллельной компоненты спектра числу частиц в образце, ориентированных параллельно магнитному полю. В соответствии с выражением (1'), регистрируя амплитуду параллельной компоненты при различных ориентациях образца, можно “сканировать” распределение парамагнитных центров и определить ориентационную функцию распределения:

$$\rho(\eta) \cong k F(H_{\parallel}, \eta) \sin \eta, \quad (3)$$

где k – нормировочный коэффициент, η – как и прежде, угол между осью анизотропии образца и направлением магнитного поля, а $\sin \eta$ – множитель, учитывающий аксиальность распределения.

На рис. 2б показана полученная из угловой зависимости в соответствии с формулой (3) ориентационная функция распределения в сравнении с истинной. Видно, что они могут отличаться. Качественно ясно, что отклонения полученной из угловой зависимости функции распределения от истинной связаны с перекрыванием сигналов от парамагнитных центров близкой, но не одинаковой ориентации. Перекрываются сигналы, положение которых по величине резонансного магнитного поля различается меньше, чем на ширину индивидуальной линии. Таким образом, полученная функция распределения является сглаженной.

Из условия сингулярности параллельной компоненты ЭПР-спектра можно получить оценку характеристики сглаживания – величину углового интервала $\Delta\eta$:

$$\Delta\eta = \left[\frac{2\beta\Delta H}{P''_{\eta\eta}(0)} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где

$$P''_{\eta\eta}(0) = h\omega(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)/g_{\parallel}^3 + \\ + m[g_{\perp}^2(2T_{\parallel}^2 - T_{\perp}^2) - g_{\parallel}^2 T_{\perp}^2]/g_{\parallel}^3 T_{\parallel},$$

ΔH – ширина индивидуальной линии, $T_{\parallel}$ и $T_{\perp}$ – константы сверхтонкого расщепления. Парамагнитные центры, ориентация которых отличается меньше, чем $\Delta\eta$, не разрешаются в спектре и в полученной из него функции распределения. Таким образом, величина $\Delta\eta$ характеризует разрешение метода точно так же, как спектральная ширина зондирующего луча света характеризует разрешение оптических спектральных методов.

Из (4) следует, что чем меньше отношение ширины индивидуальной линии к выраженному в единицах поля расщеплению между параллельной и перпендикулярной компонентами спектра, тем меньше сглажена получаемая функция распределения. Следовательно, наилучшие результаты

должны получаться при определении функции распределения из угловой зависимости крайних компонент спектра. Как показывает анализ рассчитанных спектров, дополнительно уменьшить сглаживание можно, если регистрировать угловую зависимость не в максимуме параллельной компоненты спектра, а на ее внешнем хвосте (рис. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анион-радикалы Cl_2^- и Br_2^- получали облучением при 77 К стеклообразных водных растворов 5М LiCl или LiBr с примесью 10^{-3} М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$ светом 254 нм. Анион-радикал I_2^- получали облучением светом 365 нм стеклообразного водного раствора 5М LiI, содержащего примесь CCl_4 , которая выполняла роль ловушки электронов. Образцы приготавливали погружением кварцевых ампул с соответствующими растворами в жидкий азот. Ориентирование анион-радикалов Cl_2^- , Br_2^- и I_2^- производили облучением образцов при 77 К светом 365 нм.

Фотолиз осуществляли с помощью ртутной лампы высокого давления 500 Вт, снабженной кварцевыми линзами и стандартными стеклянными узкополосными фильтрами для выделения линий спектра. Облучение светом 254 нм производили резонансной ртутной лампой низкого давления. Поляризацию света осуществляли с помощью пленочных поляроидов или призмой Глана. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К спектрометром "Varian E-3". Для получения угловой зависимости амплитуды отдельных компонент спектра образцы поворачивали в резонаторе с частотой 2 оборота в минуту и регистрировали сигнал при выбранном постоянном значении магнитного поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как показывают приведенные расчеты, ориентационная функция распределения может быть оценена из угловой зависимости амплитуды параллельной компоненты ЭПР-спектра. Этот вывод справедлив также для случая, когда ЭПР-спектр характеризуется не только анизотропией g -фактора, но и анизотропией констант СТВ. Экспериментальная проверка предложенного метода производилась на примере аксиальных частиц анион-радикалов, NaI_2^- спектры ЭПР которых демонстрируют довольно большую анизотропию как g -фактора, так и констант СТВ.

Спектры ЭПР анион-радикалов Cl_2^- , после проведения фотоориентации показаны на рис. 3. Видно различие спектров при ориентации оси анизо-

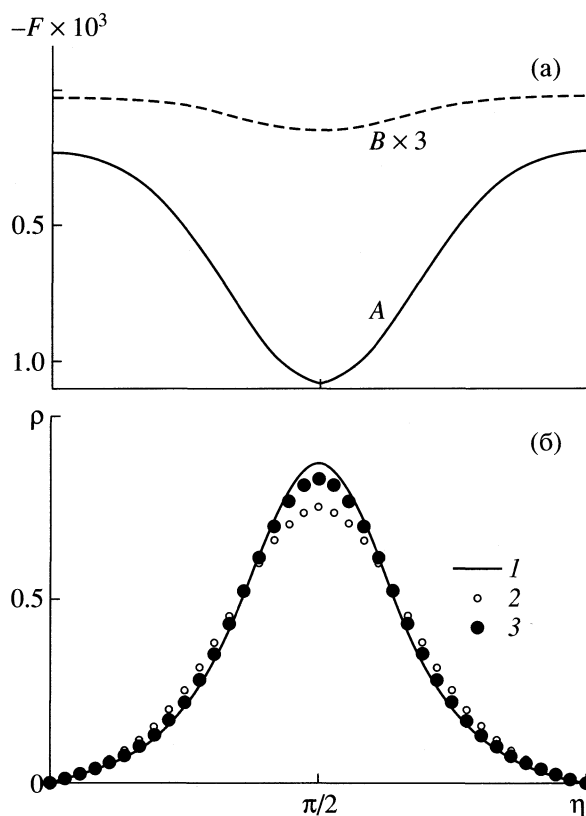


Рис. 2. Рассчитанная угловая зависимость амплитуды ЭПР спектра в точках A и B (см. рис. 1б) для образца, подвергнутого фотоориентации поляризованным светом в течение $\tau = 1.0$ (а) и ориентационные функции распределения (б) для изотропного образца (1), и полученные из угловых зависимостей в точках A (2) и B (3) в соответствии с формулой (3).

тропии образца параллельно и перпендикулярно направлению магнитного поля. Угловые зависимости крайних низкополевых компонент спектра анион-радикала Cl_2^- показаны там же. На рис. 4 представлены полученные из них ориентационные функции распределения. Видно, что они качественно согласуются с функциями распределения, рассчитанными теоретически.

Используя (4), можно оценить угловое разрешение метода (угловой интервал сглаживания) для приведенного эксперимента. Для оценки использованы известные величины компонент g - и T -тензоров [12, 13]. Ширина индивидуальной линии ΔH , входящая в (4), из эксперимента непосредственно не определяется. В качестве ее верхней границы можно использовать экспериментально определяемые полуширины различных компонент спектра. В этом случае, однако, оценка $\Delta\eta$ будет завышенной. Результаты оценки $\Delta\eta$ в соответствии с (4) для анион-радикалов Cl_2^- , Br_2^- (ядерные спины 3/2) для крайних низкополевых компонент спектров составили соответственно

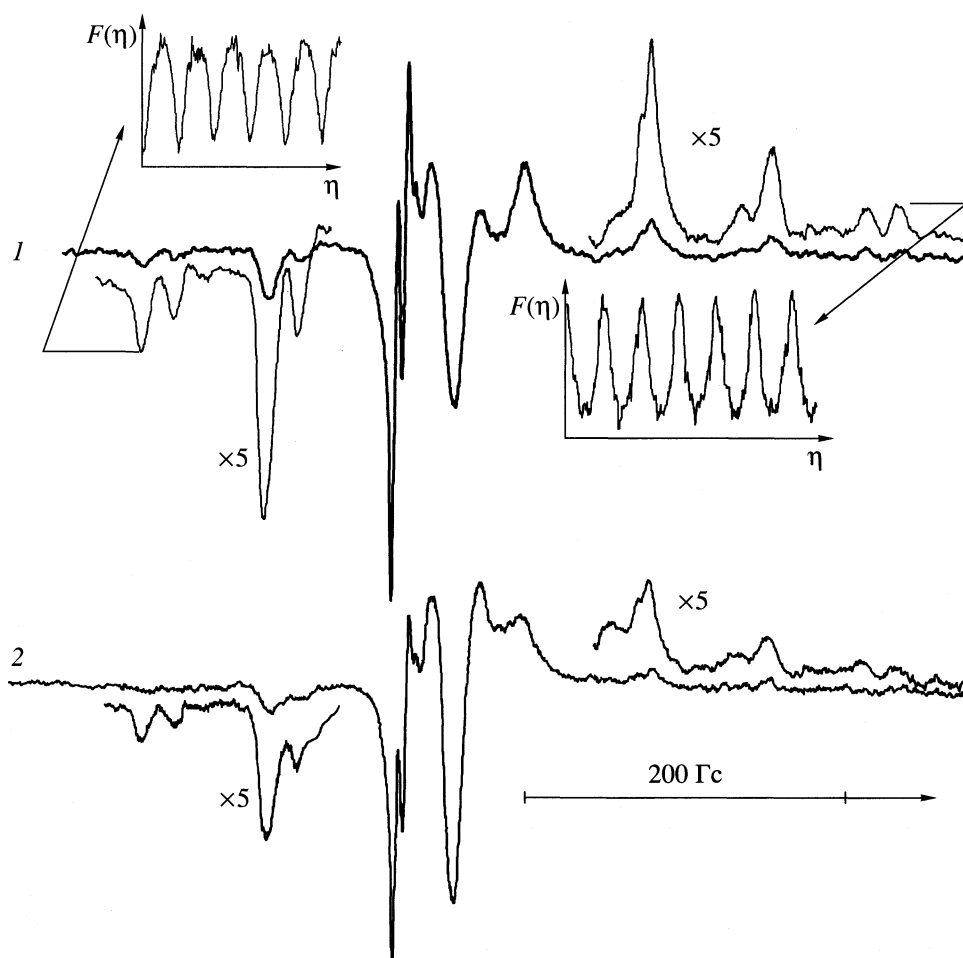


Рис. 3. Экспериментальные спектры ЭПР анион-радикала Cl_2^- после фотоориентации неполяризованным светом 365 нм при параллельной (1) и перпендикулярной (2) ориентациях оси анизотропии образца относительно магнитного поля. На вставках показаны угловые зависимости крайних параллельных компонент спектра, зафиксированные при непрерывном поворачивании образца.

$\Delta\eta = 19$ и 24 град, а для крайних высокополевых компонент спектров – 15 и 18 град соответственно. Это различие вызвано тем, что анизотропия g -фактора и анизотропия СТВ складываются в случае высокополевых компонент ЭПР-спектров и частично компенсируют друг друга в случае низкополевых компонент. Таким образом, в случае анион-радикалов NaI_2^- более точной является оценка ориентационной функции распределения по угловой зависимости высокополевых компонент ЭПР-спектров. В случае анион-радикала I_2^- (ядерный спин $5/2$) крайние компоненты сверхтонкого расщепления не удастся надежно зарегистрировать вследствие их малой интенсивности. Несмотря на это, полезная оценка ориентационной функции распределения может быть произведена по другим компонентам спектра, хотя угол сглаживания $\Delta\eta$ при этом несколько возрастает.

Так, для компоненты $m = 3$ анион-радикала I_2^- угол сглаживания составляет 28° . Во избежании ошибок, следует иметь в виду, что в центральной области спектра параллельные компоненты перекрываются с перпендикулярными, угловая зависимость которых противоположна.

Угловые интервалы сглаживания, рассчитанные в соответствии с (4), несмотря на то, что они завышены, полезны для оценки надежности получаемых из угловых зависимостей функций распределения. Действительно, детали функции распределения, которые характеризуются угловыми интервалами, меньшими интервалов сглаживания, по-видимому, должны быть существенно искажены, т.е. достоверность функции распределения уменьшается для сильно ориентированных центров, функция распределения которых имеет узкие пики с шириной меньше интервала сглаживания.

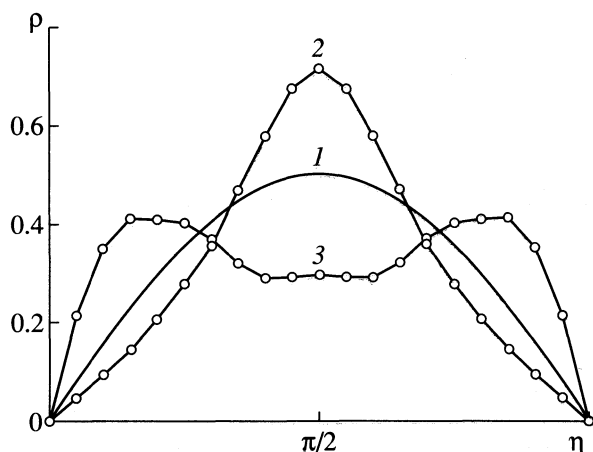


Рис. 4. Ориентационные функции распределения изотропного образца (1) и полученные по формуле (3) из экспериментальных угловых зависимостей параллельных компонент ЭПР-спектров анион-радикала Br_2^- после фотоориентации поляризованным светом (2) и анион-радикала Cl_2^- после фотоориентации неполяризованным светом (3).

Таким образом, из угловой зависимости параллельной компоненты спектра ЭПР анизотропных частиц может быть непосредственно получена ориентационная функция распределения этих частиц. Оценена разрешающая способность метода, которая определяется тем, насколько анизотропны магнитные параметры исследуемых частиц. Для наиболее распространенных частиц метод позволяет получать практически правильные функции распределения, если частицы ориентированы в небольшой степени. Разрешающая способность метода недостаточна для получения точной ориентационной функции распределения в случае сильно ориентированных систем (монокристаллы, сильно ориентированные жидкие кристаллы). В этом случае получаемые функции распределения будут сглажены по сравнению с истинными. Предлагаемый метод применен для определения ориентационных функций распре-

деления анион-радикалов Cl_2^- и Br_2^- и I_2^- , подвергнутых фотоориентации. Показано, что получаемые из эксперимента функции распределения удовлетворительно согласуются с рассчитанными.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33161), Программы Министерства образования РФ (раздел "Химия") и Федеральной программы РФ "Интеграция" (грант К0093).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berliner L.J. Spin labeling. N.Y. etc.: Acad. Press, 1979.
2. Michl J., Thulstrup E.W. Spectroscopy with polarized light. N.Y.: WCH Inc., 1986.
3. Friesner R., Nairn J.A., Sauer K. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 1. P. 258.
4. Friesner R., Nairn J.A. // Ibid. 1980. V. 72. № 1. P. 221.
5. Swartz J.C., Hoffman B.M., Krizek R.J., Atmatzidis D.K. // J. Magn. Res. 1979. V. 36. P. 259.
6. Hentschel R., Schlitter J., Sillescu H., Spiess H.W. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 1. P. 56.
7. Diechl P., Schwerdtfeger C.F. // Mol. Phys. 1969. V. 17. № 4. P. 417, 423.
8. James P.G., Luckhurst G.R. // Ibid. 1970. V. 19. № 4. P. 489.
9. Vorobiev A.Kh. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 46. P. 1835.
10. Лазарев Г.Г., Лебедев Я.С. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 12. С. 1700.
11. Vorobiev A.Kh., Gurman V.S. // Chem. Phys. 1992. V. 167. P. 341.
12. Catton R.C., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. (a). 1969. P. 446.
13. Marov I., Symons M.C.R. // Ibid. 1971. P. 201.
14. Nagarajan V., Fessenden R.W. // J. Phys. Chem. 1980. V. 89. P. 2330.
15. Воробьев А.Х., Гурман В.С. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 319.
16. Воробьев А.Х., Гурман В.С. // Там же. 1987. Т. 28. № 2. С. 325.
17. Weil J.A., Hecht H.G. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 284.

УДК 543.422.25:541.65

АНАЛИЗ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ВОДОНЕФТЯНЫХ
ЭМУЛЬСИЯХ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

© 2000 г. Р. С. Кашаев

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 23.08.99 г.

Методом импульсного ЯМР проведен структурно-динамический анализ водонефтяных эмульсий по температурной зависимости времен релаксации протонов воды и нефти, а также зависимости времен релаксации от частоты посылок импульсов по методике Карра–Парселла–Мейбума–Гилла. Получены значения времен корреляции, энергий активации, времена жизни при обмене. Сделан вывод о наличии процессов структурного упорядочения на границах раздела фаз эмульсий.

Структурно-динамический анализ водонефтяных эмульсий методом импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) дает ценные сведения о динамике молекулярного движения и обменных процессах между молекулами компонентов нефти и воды. Немногочисленные работы в этой области [1–4] посвящены в основном изучению методом ЯМР широких линий и импульсным градиентом магнитного поля микроэмульсий.

Нами были исследованы эмульсии нефти (плотность 887 кг/м³). С помощью шестеренчатой

мешалки были приготовлены образцы 17, 30 и 50%-ной влажности. Образцы, содержавшие большее количество воды были неустойчивы и расслаивались уже при $\approx 40^\circ\text{C}$. Дисперсное распределение капель для 30%-ной эмульсии представлено на рис. 1. Измерения времен спин-спиновой релаксации $T_{2A, B, C}$ производились на релаксометре ЯМР-08РС [5, 6] по методике Карра–Парселла–Мейбум–Гилла (КПМГ) [7]. Режим измерений: период запуска $T = 4$ с, интервал между 90° - и 180° -импульсами $\tau = 300$ мкс, число импульсов $n =$

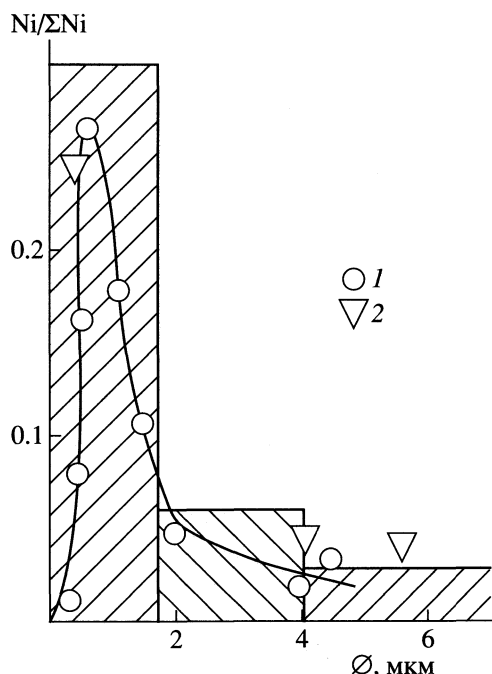


Рис. 1. Дисперсное распределение капель воды 30%-ной водонефтяной эмульсии, полученной диспергированием в шестеренчатой мешалке; 1 – данные микроскопического метода, 2 – ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

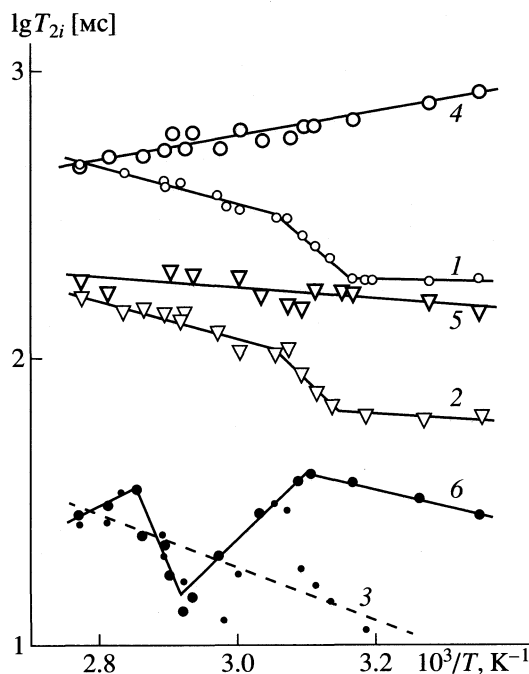


Рис. 2. Зависимости времен спин-спиновой релаксации от обратной температуры (1, 2 и 3 – T_{2A} , T_{2B} и T_{2C} нефти с $\rho = 887$ кг/м³; 4, 5 и 6 – T_{2W} , T_{2A} и T_{2B} воды и нефти в 17%-ной эмульсии).

= 500–3500, число накоплений $N = 10$. Огибающая сигналов спин-эха являлась полиэкспоненциальной и графоаналитическим способом разлагалась на три компоненты. Результаты измерений температурной зависимости $T_{2A, B, C}$ для исходной нефти и T_{2W} воды и $T_{2A, B}$ нефти 17%-ной эмульсии представлены на рис. 2. На рис. 3 приведены зависимости населенностей протонов $P_{A, B, C}$ данных образцов. Параметры $T_{2A, B, C}$ для 30%- и 50%-ной эмульсий представлены на рис. 4 и 5.

Из температурной зависимости времен спин-спиновой релаксации $T_{2A, B, C}$ исходной нефти видно, что все три времени растут с увеличением температуры, при этом зависимости $T_{2A, B, C}$ ($1/T$) испытывают изломы при ≈ 40 и 55°C . Первый может быть связан с “размораживанием” молекулярного движения концевых и алифатических цепочек этой довольно вязкой тяжелой нефти. Второй излом, приводящий к уменьшению наклона и соответственно энергий активаций молекулярного движения как алифатических (T_{2A}), так и циклических ароматических и нафтеновых (T_{2B}) фрагментов, по-видимому, связан с более свободной вращательной и трансляционной диффузией в результате “таяния” сольватных оболочек нефти. На это косвенно указывает экстремальная зависимость T_{2C} . Первый экстремум зависимости T_{2C} находится в области температур фазового перехода, связанного с интенсивной вращательной диффузией парафиновых цепей как в битумах [8, 9], так и в наполненном сажей полиэтилене [10, 11].

Для более высоких температур начиная с $t \approx 63^\circ\text{C}$ зависимость T_{2C} имеет отрицательный наклон, свидетельствующий о структурной перестройке фрагментов молекул (полиароматических компонентов нефти), имеющих времена релаксации T_{2C} . С ростом температуры вновь наблюдается увеличение значений T_{2C} с максимумом при ≈ 80 – 90°C . Это близко к температуре фазового перехода в битумах, имеющих температуру размягчения ≈ 42 – 45°C . Температурная зависимость $P_{A, B, C}$ (рис. 3) указывает на некоторое уменьшение P_B протонов при “таянии” вначале внешней сольватной оболочки, в которую в основном входят бензол и нафтены, значительное уменьшение P_C на 14% внутренней сольватной оболочки и рост P_A (переход соответственно нафтеновых, ароматических и частично полиароматических молекул в дисперсионную среду). Значения энергий активации, рассчитанные в предположении аррениусовой зависимости времен корреляции τ_c , представлены в табл. 1.

Для 17%-ной эмульсии наиболее длинное время должно быть отнесено к протонам воды, поскольку при комнатной температуре оно составляет $T_{2W} \approx 1300$ – 1400 мс, т.е. близко к временам

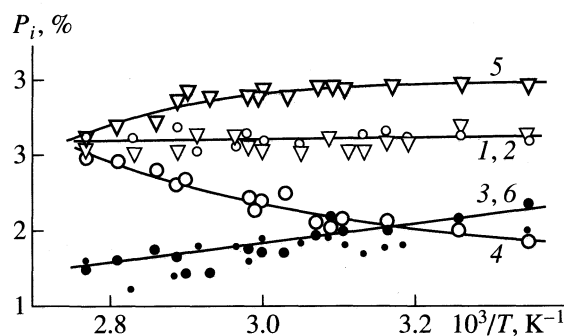


Рис. 3. Зависимости населенностей протонов (1, 2 и 3 – P_{2A} , P_{2B} , P_{2C} нефти; 4, 5 и 6 – P_{2W} , P_{2A} , P_{2B} воды и нефти в 17%-ной эмульсии) от обратной температуры.

релаксации свободной воды, но несколько короче вследствие малых ($\varnothing_{\max} \approx 1.2$ мкм) размеров капель. Среднее время релаксации ≈ 200 – 300 мс соответствует времени релаксации T_{2A} нефти, а наиболее короткое наблюдаемое в эмульсии время соответствует T_{2B} нефти.

Температурные зависимости $T_{2A, B}$ протонов в водонефтяной эмульсии радикально изменились по сравнению с наблюдаемыми в нефти: с повышением температуры происходило падение времен релаксации с отрицательной энергией активации E_a во всем интервале температур (≈ 20 – 90°C). Это свидетельствует о структурном упорядочении алифатических и нафтеновых молекул нефти на границах раздела фаз со снижением величины эн-

Таблица 1. Энергии активации (E_a , ккал/моль) структурно-фазовых переходов водонефтяных эмульсий, определенные по значениям T_{2i}

T_{2i}	25–40°C	40–55°C	55–65°C	65–80°C	80–95°C
нефть					
T_{2A}	0	7.9	3.57	3.57	3.57
T_{2B}	0	8.88	3.56	3.56	3.56
T_{2C}	0	9.80	3.80	9.80	9.80
17% воды					
T_{2W}	–1.82	–1.82	–1.82	–1.82	–1.82
T_{2A}	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
T_{2B}	2.39	2.39	–13.6	14.6	–7.21
30% воды					
T_{2W}	–2.605	–2.605	–2.605	–2.605	–2.60
T_{2A}	–2.38	–2.38	–2.38	–2.38	–2.38
T_{2B}	–10.47	–10.47	–5.91	–5.91	–5.91
50% воды					
T_{2W}	–1.76	–1.76	–1.76	–1.76	–1.76
T_{2A}	–0.46	–0.46	–0.46	–0.46	–0.46
T_{2B}	–1.35	–2.95	–3.32	–3.32	–3.32

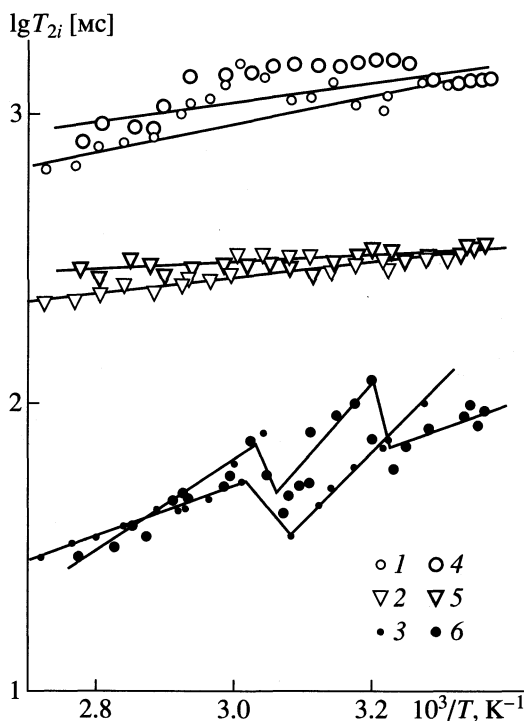


Рис. 4. Зависимости времен спин-спиновой T_{2W} и $T_{2A,B,C}$ релаксации от обратной температуры; 1, 2 и 3 – T_{2W} , T_{2A} и T_{2B} для 30%-ной эмульсии, 4, 5 и 6 – для 50%-ной эмульсии.

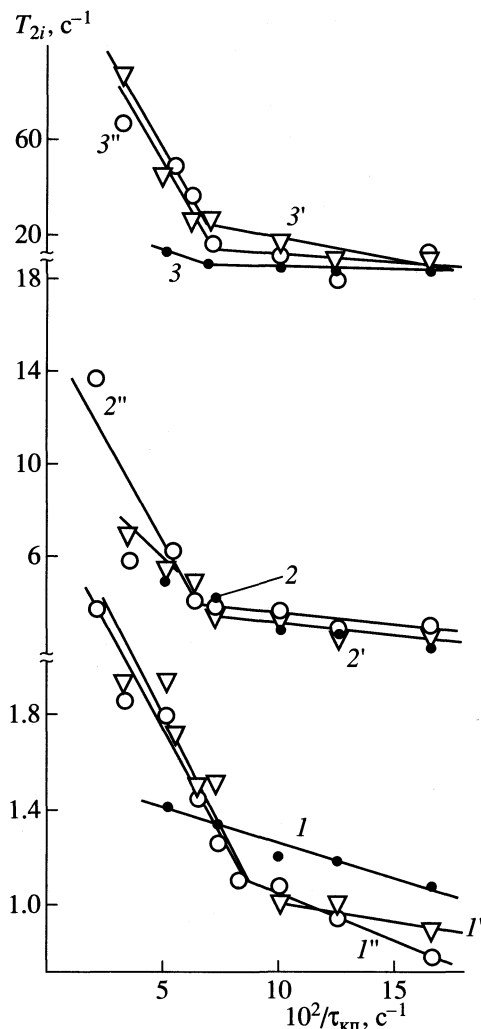


Рис. 5. Зависимости T_{2W}^{-1} (1–1'), T_{2A}^{-1} (2–2') и T_{2B}^{-1} (3–3') от частоты посылок τ_{kp}^{-1} 180°-импульсов в 50%-ной эмульсии; 1–3 – 20, 1'–3' – 40, 1''–3'' – 55°C.

тропии S , что в соответствии с известным соотношением, вытекающим из теории Эйринга:

$$\tau_c = (h/kT) \exp[(\Delta H/RT) - \Delta S/R], \quad (1)$$

где h и k – постоянные Планка и Больцмана, ΔH – изменение энтальпии, ΔS – изменение энтропии, R – универсальная газовая постоянная, дает отрицательное значение энергии активации E_a , поскольку при взаимодействии углеводородов с водой изменения $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, но $|\Delta H| > |\Delta S|$. Для данного образца наблюдаются структурирование молекул воды и поэтапное упорядочение молекул ароматики и нафтенных в сольватной оболочке нефти.

Зависимость времени релаксации воды T_{2W} для эмульсий с большей концентрацией воды (рис. 4) имеет экстремальный характер, который может быть объяснен в рамках модели структурного упорядочения. Действительно, граница раздела фаз по данным [12] имеет толщину ≈ 20 – 30 Å и представляет собой прямую микроэмульсию типа масло в воде. При повышении температуры малая растворимость углеводородов в воде становится еще меньше. Нерастворимость определяется понижением энтропии при растворении. Следовательно, вода, окружающая молекулу углеводорода, приобретает более упорядоченную структуру. Эффект является энтропийным, и выталкивание

молекул углеводорода из воды является результатом гидрофобных взаимодействий. Отрицательные энергии активации служат мерой этих взаимодействий.

Температурная зависимость населенностей протонов данной эмульсии показывает, что для всех времен релаксации протонов фракций нефти происходит уменьшение населенности $P_{A,B}$. Это может быть связано с включением парафиновых и нафтенных молекул, дающих в основном вклад в $P_{A,B}$, в структуру раздела фаз. Значительное (30%) увеличение населенности протонов воды P_W с ростом температуры, очевидно, связано с нарастающим вкладом от протонов легкой фракции нефти. Действительно, при 85–95°C значения времен релаксации воды (T_{2W}) и нефти (T_{2A}) близки.

Таблица 2. Времена обмена $\tau_{об} \times 10^4$, с, определенные по значениям T_{2i}

T_{2i}	20°C		40°C		55°C	
	$\tau_{кп}^{-1}$	$\tau_{об} \times 10^4$, с	$\tau_{кп}^{-1}$	$\tau_{об} \times 10^4$, с	$\tau_{кп}^{-1}$	$\tau_{об} \times 10^4$, с
T_{2W} (вода)		1.8	>900	1.15	>850	2.2
			<900	4.15	<850	5.3
T_{2A} легкая фракция нефти)	$>10^3$	1.5	$>10^3$	1.5	>650	1.64
	$<10^3$	6.6	$>10^3$	6.6	<650	7.0
T_{2B} (средняя фракция нефти)	>700	0.5	>700	2.7	>700	2.3
	<700	5.0	<700	6.44	<700	7.0

Увеличение концентрации воды в образцах водонефтяных эмульсий до 30 и 50% приводит (см. рис. 4) к сглаживанию температурных зависимостей и уменьшению E_A структурного упорядочения молекул нефти, очевидно, связанного с нехваткой природных поверхностно-активных веществ (ПАВ) для формирования межфазных структур больших объемов воды. По данным [13], фактором стабильности эмульсий являются многослойные межфазные пленки из микроэмульсий, спонтанно образующихся на границе раздела фаз. Число их по подсчетам авторов составляет $n \leq 5$, и микроэмульсии имеют размеры капель 100–200 Å.

Молекулы пограничного слоя подвержены интенсивному обмену, на что указывают зависимости T_{2W}^{-1} и $T_{2A,B}^{-1}$ от частоты посылок $\tau_{кп}^{-1}$ 180°-импульсов в методике КПМГ, представленные на рис. 5. Зависимости, полученные для 50%-ных эмульсий при 20, 40 и 55°C, имеют изломы при определенных значениях $\tau_{кп}^{-1}$, характеризующие медленный и быстрый обмены. Расчеты с использованием формулы [14]

$$T_{2a}^{-1} = T_{2ao}^{-1} + P_a P_b (\omega_a - \omega_b)^2 \tau [1 - (2\tau_{об}/\tau) \text{th}(\tau/2\tau_{об})], \quad (2)$$

где 2τ – интервал между 180°-импульсами в последовательности КПМГ [7], T_{2ao} – время релаксации, не подверженное влиянию обмена, $\tau_{об}$ – время корреляции обмена, дают времена $\tau_{об}$, равные обратной частоте обмена (табл. 2). При $\tau/2\tau_{об} \geq 5$ в уравнении (2) функция $\text{th}(\tau/2\tau_{об})$ может быть опущена. Как видно из табл. 2, с повышением температуры времена обмена $\tau_{об}$ в соответствующих позициях возрастают, что также подтверждает структурное упорядочение всех компонен-

тов водонефтяной эмульсии, несмотря на рост температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронов В.Ф., Анисимов В.В., Колонтаевская Л.А. // Коллоидн. журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 152.
2. Kashaev R.S.-H., Idiatullin Z.Sh. // Abstr. 14 EENC98 Europ. Experimental 1 NMR Conf. Bled, Slovenia, 1998. P. 133.
3. Fedotov V.D., Zuev Yu.F., Archipov V.P., Idiatullin Z.Sh. // Appl. Magnetic Resonance. 1996. V. 11. P. 7.
4. Feldman Yu., Kozlovich N., Nir I. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 9. P. 3745.
5. Кашаев Р.С., Тарасов В.Ф., Идиятуллин З.Ш. и др. // ПТЭ. 1993. № 1. С. 242.
6. Идиятуллин З.Ш., Темников А.Н., Кашаев Р.С. // Там же. 1992. № 5. С. 237.
7. Meiboom S., Gill D. // Rev. Sci. Instruments. 1958. № 29. P. 688.
8. Кашаев Р.С. Применение импульсного ЯМР в нефтехимии и нефтедобыче. Казань: Грандан, 1999. 115 с.
9. Кашаев Р.С., Кемалов А.Ф., Диаров И.Н., Фахрутдинов Р.З. // ХТТМ. 1999. № 2. С. 37.
10. Кашаев Р.С., Кемалов А.Ф., Темников А.Н. и др. // Сб. докл. VI Междунар. научно-практической конф. "Высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефти разрабатываемых месторождений". Казань. 8–9 сент. 1999 г. С. 11.
11. Кашаев Р.С., Прокопьев В.П., Дебердеев Р.Я. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26Б. С. 115.
12. Лифшиц В.А., Дзиковский Б.Г. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 9. С. 1650.
13. Никитина С.А., Колпаков Л.В., Таубман А.Б. // Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1972. В. 1. С. 106.
14. Luz Z., Meiboom S. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 366.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.171

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЯДЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛЕ KD_2PO_4 В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ КЮРИ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ УРОВНЯ ФОНА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

© 2000 г. А. Г. Липсон, Д. М. Саков, Е. И. Саунин, В. А. Кузнецов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 03.09.99 г.

Изучено влияние величины фона тепловых нейтронов на интенсивность эмиссии нейтронов и величину спонтанной поляризации в кристаллах KD_2PO_4 в процессе сегнетоэлектрического фазового перехода через точку Кюри. Показано, что при увеличении внешнего фона тепловых нейтронов, падающих на кристалл, происходит значительное повышение выхода нейтронов, сопровождающееся изменением тока деполяризации и увеличением скорости деградации образцов. Получено полуэмпирическое выражение для выхода нейтронной эмиссии в зависимости от значения внешнего нейтронного фона, удовлетворительно описывающее экспериментальные данные. Установлено, что эмиссия нейтронов в неравновесных дейтерированных конденсированных средах может экспериментально наблюдаться лишь в ограниченном интервале значений фона тепловых нейтронов.

В работах [1–3] было показано, что при фазовых переходах типа сегнетоэлектрик–параэлектрик в монокристаллах KD_2PO_4 (DKDP) с высокой степенью дейтерирования (97–98% D) в окрестности точки Кюри генерируются слабые нейтронные потоки, свидетельствующие о протекании dd-реакции. В [4] обнаружено, что абсолютная величина эффекта эмиссии нейтронов (за вычетом фона) зависит от уровня внешнего фона тепловых нейтронов, так что при увеличении фонового потока нейтронов в 100 раз происходит усиление эмиссии нейтронов из кристалла в ~20 раз. Аналогичные эффекты зависимости эмиссии нейтронов от фона наблюдали ранее для дейтеридов палладия в [5, 6].

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предположить, что основная доля нейтронов, эмиттируемых в экспериментах по иницированию ядерных реакций в неравновесных дейтерийсодержащих конденсированных средах, связана с генерацией вторичных нейтронов, образованных “затравочными” (фоновыми), катализирующими протекание dd-реакции при взаимодействии когерентных многофононных возбуждений (КМВ) с решеткой неравновесных дейтеридов. В этом случае становится очевидной причина плохой воспроизводимости генерации ядерных продуктов в экспериментах, связанных с наблюдением ядерных реакций, индуцированных кристаллической решеткой твердых тел. Поскольку фоновые условия в экспериментах различных наблюдателей различны, то выход ядерных излучений и изотопов (продуктов трансмутации) также колеблется. При этом в условиях сверхнизкого

нейтронного фона, как правило, вообще не фиксируется следов ядерных превращений [7].

В настоящей работе мы покажем, что для конкретных кристаллов DKDP, термоциклируемых в окрестности T_c , существует достаточно узкая область значений фона тепловых нейтронов, в которой возможно наблюдение продуктов dd-реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сегнетоэлектрические монокристаллы KD_2PO_4 ($T_c = 221$ K), выращенные из раствора в D_2O . Степень дейтерирования кристаллов, согласно микрокалориметрическим измерениям T_c , составила 97%. Образцы представляли собой прямоугольные призмы массой ~0.5 г, вырезанные из единого моноблока в направлении (001). Изучение электрической активности образцов и контроль температурного положения сегнетоэлектрического перехода осуществляли с помощью метода термостимулированной деполяризации (ТСД) [8, 9].

Для регистрации эмиссии нейтронов из кристалла, а также величины внешнего нейтронного потока, проходящего через кристалл, использовали блок пропорциональных счетчиков нейтронов, описанный в [1–4], окруженный пассивной защитой из полиэтиленовых блоков “neutrostop” (Со) толщиной 15 см. ^{252}Cf -Источник нейтронов, помещенный в свинцовый контейнер, находился внутри полиэтиленового блока с толщиной стенок 2.5 см. Источник располагался на фиксированном расстоянии $r_1 = 8$ см от поверхности образца. Расстояние r_2 (источник–детектор) было

переменным, в результате чего менялся и фон детектора. Интенсивность источника нейтронов составляла $2.2 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$ в телесный угол 4π . Геометрия установки позволяла изменять фон детектора в интервале $N_x/N_0 = 1-300$, где N_x – значение фона детектора с источником нейтронов, N_0 – среднее значение космического нейтронного фона (без источника). Калибровочные измерения показали, что поток тепловых нейтронов от источника, падающий на кристалл (I_x), и значение фона детектора в используемой установке можно считать близкими с точностью до множителя $a \approx 4$, так что $I_x/N_x \approx 4$. Это обусловлено тем фактом, что тепловые нейтроны пересекают поверхность кристалла многократно [10], тогда как единица площади поверхности детектора нейтронов может быть пересечена лишь один раз, так как он покрыт поглотителем (кадмием). При удалении кадмиевого покрытия фон детектора соответственно возрастает в ~ 4 раза. Таким образом, в дальнейшем мы учтем, что $I_x/I_0 \approx 4 N_x/N_0$ (где I_0 – поток тепловых нейтронов космического фона, падающих на кристалл).

При исследовании эмиссии нейтронов вследствие достаточно быстрой (как будет показано ниже) деградации образцов при каждом фиксированном значении фона детектора выполняли не более 20 циклов нагрев–охлаждение в окрестности T_c с использованием одного кристалла. В качестве контрольных экспериментов проводили термоциклирование тех же самых кристаллов в температурных интервалах, лежащих вне области электрической активности образцов, т.е. при $T \gg T_c$ и $T \ll T_c$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Типичные результаты по эмиссии нейтронов с температурной привязкой к спектру ТСД в условиях космического нейтронного фона представлены на рис. 1. Как следует из рис. 1, эмиссия нейтронов в окрестности T_c в кристаллах DKDP носит дискретный характер: нейтронный счет отсутствует во всем интервале электрической активности образцов и оказывается связан с моментами начала и окончания деполяризационного тока. После 20 циклов нагрев–охлаждение достоверной эмиссии нейтронов не наблюдается (рис. 1, кривые 4), а спектр ТСД претерпевает существенные изменения: резко уменьшается интенсивность сигнала, происходит его уширение и смещение максимумов в области более низких температур (рис. 1, кривые 2). Последнее обстоятельство связано с значительным дефектообразованием в образцах DKDP при их многократном термоциклировании.

На рис. 2 представлены спектры ТСД и эмиссия нейтронов (за вычетом фона) в образцах DKDP, подвергнутых облучению потоком тепло-

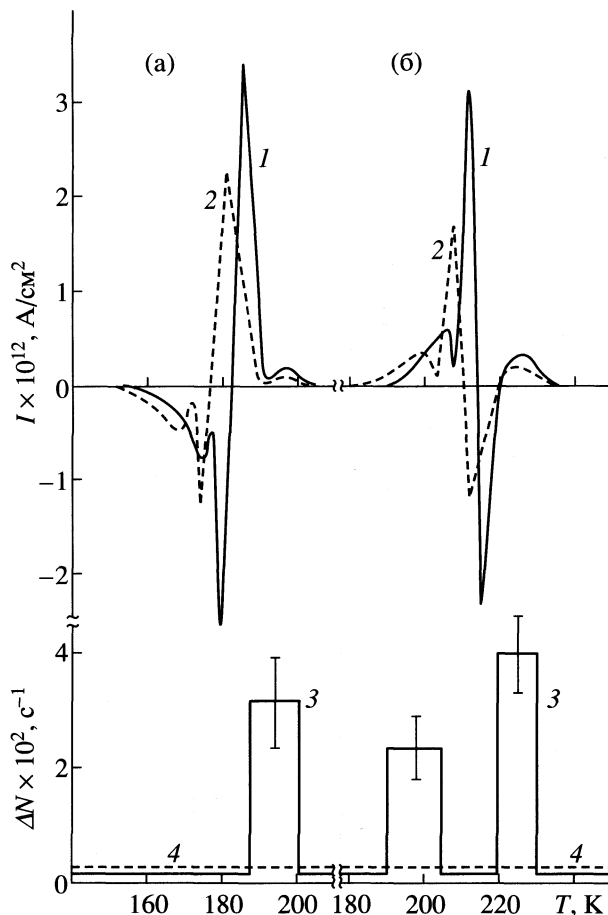


Рис. 1. Спектры ТСД (1, 2) и интенсивность эмиссии нейтронов (3, 4) при охлаждении (а) и нагревании (б) кристалла DKDP в окрестности T_c в условиях космического нейтронного фона; 1, 3 – первый, 2, 4 – 20-й цикл охлаждения (нагрева).

вых нейтронов в окрестности T_c ($N_x/N_0 = 100$). Сопоставление данных рис. 1 и 2 приводит к выводу о том, что абсолютная величина эмиссии нейтронов при $N_x/N_0 = 100$ возросла в ~ 20 раз по сравнению с условиями космического фона $N_x/N_0 = 1$. При этом происходят также кардинальные изменения спектров ТСД. Интенсивности главных максимумов кривой ТСД, соответствующие переполяризации доменов, при $N_x/N_0 = 100$ (рис. 2, кривые 1) уменьшаются более чем в 2 раза по сравнению с полученными в условиях космического нейтронного фона, как в случае охлаждения, так и в случае нагрева образцов в окрестности T_c . Вместе с тем сдвига данных максимумов в область низких температур не происходит, а, наоборот, имеет место увеличение T_c на 1.5–2.0 К. Это свидетельствует о том, что при облучении кристаллов DKDP (97% D) слабым потоком тепловых нейтронов подавление спонтанной деформации (поляризации) отсутствует, в отличие от кристаллов DKDP (80% D), где данный процесс

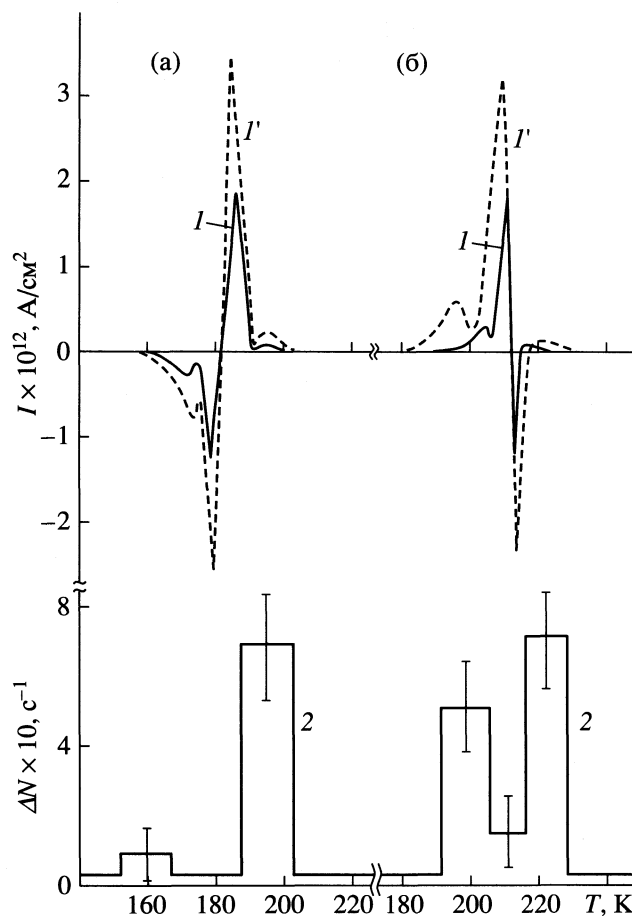


Рис. 2. Спектры ТСД (I) и интенсивность эмиссии нейтронов для первого цикла (кривая 2) при охлаждении (а) и нагревании (б) кристалла DKDP в окрестности T_c при одновременном облучении его тепловыми нейтронами от ^{252}Cf -источника ($N_x/N_0 = 100$); I' – спектр ТСД I при $N_x/N_0 = 1$, изображенный на рис. 1а.

достаточно ярко выражен [11]. Кроме того, в случае $N_x/N_0 = 100$ происходит существенная трансформация малых максимумов (минимумов) интенсивности тока ТСД, расположенных по краям спектра и отвечающих перемещению дейтронов вдоль связей О–D–О в процессе формирования поляризованного состояния кристалла [12, 13]. Это выражается при $N_x/N_0 = 100$ в более чем двукратном уменьшении интенсивности указанных максимумов, сопровождающееся также уменьшением их полуширины, т.е. увеличением энергии активации подвижности дейтерия.

Наблюдаемые изменения спектра ТСД при повышении фона тепловых нейтронов указывают на то, что объем области переполаризации в кристалле при $N_x/N_0 = 100$ существенно уменьшается по сравнению с условиями космического фона ($N_x/N_0 = 1$). Аналогичный процесс имеет место и в случае кристаллов DKDP (97% D), подвергнувшихся многократному термоциклированию в ок-

рестности T_c в условиях космического нейтронного фона (рис. 1, кривые 2) и является следствием деградации кристалла за счет протекающих в нем процессов пластической деформации (образование дефектов и трещин).

При термоциклировании DKDP в условиях $N_x/N_0 = 100$ изменения в спектре ТСД (по сравнению с космическим фоном тепловых нейтронов) обусловлены возрастанием трения между доменами, т.е. уменьшением их подвижности, что приводит к уменьшению тока переполаризации [13]. Этот процесс осуществляется вследствие диссипации упругой энергии. Поэтому процесс энерговыделения в кристаллах DKDP (97% D) при взаимодействии со слабым нейтронным потоком в окрестности T_c можно рассматривать как преимущественно неупругий, т.е. протекающий посредством передачи энергии возбуждения ядер-акцепторов нейтронов атомам решетки, окружающим КМВ, с образованием дефектов структуры [14].

Одновременно в условиях высокого фона нейтронов ($N_x/N_0 = 100$) резко возрастает скорость деградации кристаллов DKDP при многократном термоциклировании через T_c по сравнению с кристаллами, термоциклированными в условиях $N_x/N_0 = 1$ (рис. 3). Так, после пяти циклов нагрев-охлаждение в облучаемых кристаллах интегральная интенсивность тока ТСД (Q) уменьшается в 2.5 раза по сравнению с исходной (первый цикл) и далее остается практически неизменной (рис. 3, кривая 2). В отличие от описанного случая при $N_x/N_0 = 1$ значительное понижение Q наблюдается лишь при числе термоциклов $n \geq 15$ (рис. 3, кривая 1). Столь быстрая деградация облучаемых кристаллов DKDP может быть связана с хаотическим взаимодействием соседних доменов в условиях преимущественного выделения энергии упругих деформаций, что приводит к резкому увеличению трения между доменами.

На рис. 4 (кривая 1) представлена зависимость абсолютной величины эмиссии нейтронов ΔN от уровня фона тепловых нейтронов. Видно, что эта зависимость имеет вид кривой с насыщением:

$$\Delta N = A[1 - \exp(-kI_x/I_0)],$$

где A и k – постоянные. Таким образом, рост внешнего потока тепловых нейтронов приводит к росту величины избыточной эмиссии нейтронов из кристалла DKDP (или к усилению внешнего нейтронного потока), приближающейся к насыщению уже при $N_x/N_0 \geq 100$.

Очевидно, что наблюдаемые эффекты изменения электрофизических свойств DKDP и генерации нейтронов в окрестности T_c в данных условиях нейтронного облучения связаны исключительно со взаимодействием тепловых нейтронов с образцом. Действительно, в контрольных экспериментах с образцами, закрытыми кадмиевой

фольгой, получены спектры ТСД, совпадающие с полученными в условиях космического нейтронного фона (без нейтронного источника) – рис. 1, кривые 1, 2. При этом достоверная (в пределах ошибки измерений) эмиссия нейтронов (ΔN) за вычетом фона источника полностью отсутствует. Результаты этого контрольного эксперимента, на наш взгляд, убедительно свидетельствуют о том, что надтепловая и быстрая компоненты нейтронов деления не могут внести существенного вклада в наблюдаемые эффекты.

Таким образом, очевидно, что наблюдаемые нами эффекты полностью обусловлены взаимодействием потока термализованных внутри пассивной защиты нейтронов с кристаллами DKDP в процессе фазового перехода через T_c .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже указывалось выше, характер зависимости ΔN от уровня фона тепловых нейтронов (внутри полиэтиленовой защиты) удовлетворительно описывается функцией вида $\Delta N = A[1 - \exp(-kI_x/I_0)]$, где $I_x/I_0 = 4N_x/N_0$. С учетом того, что: а) истинное количество нейтронов от внешнего источника в кристалле в любой произвольный момент времени $F_x = I_x(h/v_t)$ (где h – эффективная толщина кристалла, v_t – скорость теплового нейтрона) и б) число диффундирующих нейтронов космического фона в кристалле $F_0 = (h/L_D)I_0\tau_D$ (где L_D и τ_D – длина и время диффузии тепловых нейтронов в окрестности узлов кристаллической решетки DKDP, содержащих дейтерий), получим

$$\Delta N = \Delta N_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{I_x L_D}{I_0 v_t \tau_D}\right) \right]. \quad (1)$$

Анализ формулы (1) показывает, что при $N_x/N_0 \ll 1$ интенсивность эмиссии нейтронов ΔN , быстро выходит за пределы чувствительности современных нейтронных детекторов. Так, уже при $N_x/N_0 = 0.1$, полагая $\Delta N_{\max} \approx 0.12 \text{ с}^{-1}$ (рис. 4, кривая 1) превышение над фоном составляет $\Delta N = 2.5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что слишком мало при уровне фона $N_0 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. И, наоборот, при $N_x/N_0 \geq 10^3$ величина отношения $\Delta N/N_x \rightarrow 0$, так что статистически достоверно определить ΔN в случае больших значений фона также практически невозможно.

Таким образом, в рассматриваемом случае достоверное наблюдение избыточной эмиссии нейтронов из кристалла DKDP возможно лишь в довольно узком интервале внешнего фона тепловых нейтронов, а именно: $1 \leq (N_x/N_0) < 10^3$. Исходя из вида соотношения (1), выражение для вероятности пребывания фонового теплового нейтрона

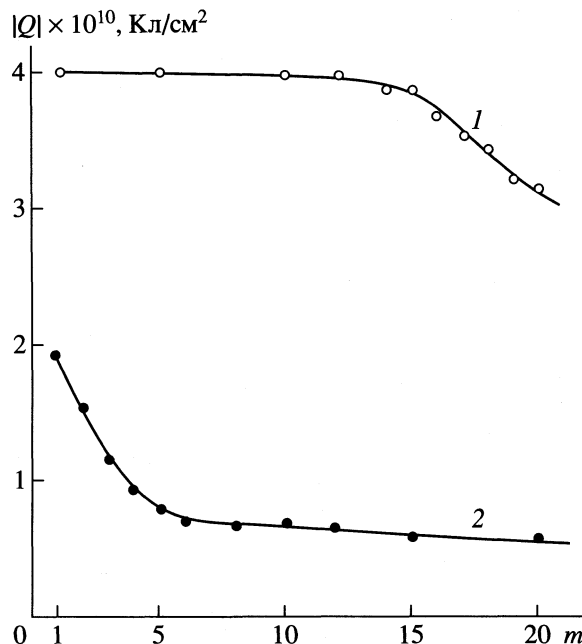


Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности (абсолютной величины заряда) спектров ТСД кристаллов DKDP в зависимости от числа термоциклов при $N_x/N_0 = 1$ (1) и 100 (2).

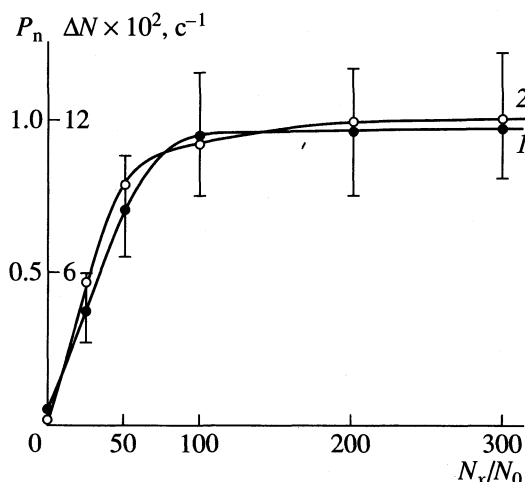


Рис. 4. Экспериментальная зависимость интенсивности эмиссии нейтронов за вычетом фона (статистические данные по первым двум циклам нагрев-охлаждение, взятые для 20 кристаллов), в DKDP при термоциклировании в окрестности T_c (1) рассчитанная по формуле (2) зависимость изменения вероятности P_n (2) от величины N_x/N_0 , $a = 4.0$, $L_D = 160 \text{ см}$, $\tau_D = 0.12 \text{ с}$.

вблизи дейтерона в узле кристаллической решетки DKDP можно записать как

$$P_n = \left[1 - \exp\left(-\frac{I_x L_D}{I_0 v_t \tau_D}\right) \right] \quad (2)$$

Сравнение кривых 1 и 2 рис. 4 приводит к выводу о том, что экспериментальная кривая зависимость

(или термоядерном) механизме образования нейтрона:

$$I_n = N_e^2 \rho^2 (\epsilon/2m_d)^{1/2} \sigma(\epsilon). \quad (4)$$

Здесь m_d – масса дейтерона. Величина N_e представляет собой полное число взаимодействующих с сечением $\sigma(\epsilon)$ дейтронов в единице массы DKDP, расположенных на изоэнергетической поверхности сфер с радиусом $R = c\hbar/\alpha\epsilon$ [21], окружающих КМВ. Число таких сфер, в соответствии с моделью процесса, принимается равным количеству КМВ (N_s), образующихся в единице массы DKDP в процессе фазового перехода через T_c . В соответствии с результатами [17], среднее число КМВ, образующихся в единице массы DKDP в течение одного фазового перехода составляет

$$N_s = \beta E_t / \alpha W_s, \quad (5)$$

где E_t – среднее значение полной удельной энергии, выделяемой на доменных стенках кристалла DKDP в процессе одного фазового перехода ($E_t = 5 \times 10^6$ эрг/г переход); β – коэффициент “упругости” процесса, определяющий энергию упругих деформаций $E_{el} = \beta E_t$, которая именно и затрачивается на образование КМВ в единице массы кристалла ($\beta = 6 \times 10^{-2}$); $\alpha = 0.2$; W_s – энергия, сконцентрированная в одном КМВ ($W_s \approx 8$ МэВ). Таким образом,

$$N_e = 4\pi(c\hbar/\alpha\epsilon)^2 n_d N_s. \quad (6)$$

где n_d – число дейтронов, расположенных на единице поверхности сферы и соответствующее расстоянию между ними, равному $r_{dd} = 3.5$ Å [13]. В выражении (4) ($\sigma(\epsilon)$ – полное сечение реакции $d(d, \text{He}^3)n$, соответствующее любой заданной энергии дейтрона ϵ . При $\epsilon < 1.5 \times 10^5$ эВ зависимость $\sigma(\epsilon)$ с достаточной точностью выражается формулой [20]

$$\sigma = (1.2 \times 10^{-19} / \epsilon) \exp(-1.4 \times 10^3 / \epsilon^{1/2}). \quad (7)$$

Подставляя выражения (6) и (7) в (4), получим окончательно для скорости реакции $d(d, \text{He}^3)n$ соотношение

$$I_n = 1.7 \times 10^{-24} \pi^2 (n_d N_s \rho)^2 (c\hbar/\alpha)^4 \times \times m_d^{-1/2} \epsilon^{-9/2} \exp(-1.4 \times 10^3 / \epsilon^{1/2}). \quad (8)$$

Максимум функции $I_n(\epsilon)$ соответствует энергии дейтрона $\epsilon \approx 22.5$ кэВ (рис. 6). Как видно, максимальный выход нейтронов в реакции $d(d, \text{He}^3)n$, протекающей в неравновесных конденсированных средах, должен наблюдаться лишь в шаровом слое, ограниченном изоэнергетическими поверхностями $\epsilon_1 = 60$ кэВ и $\epsilon_2 = 10$ кэВ. При $\epsilon < 10$ кэВ сечение реакции $\sigma(\epsilon)$ стремительно убывает вследствие сильного влияния кулоновского барьера дейтронов. И, наоборот, при $\epsilon > 60$ кэВ количе-

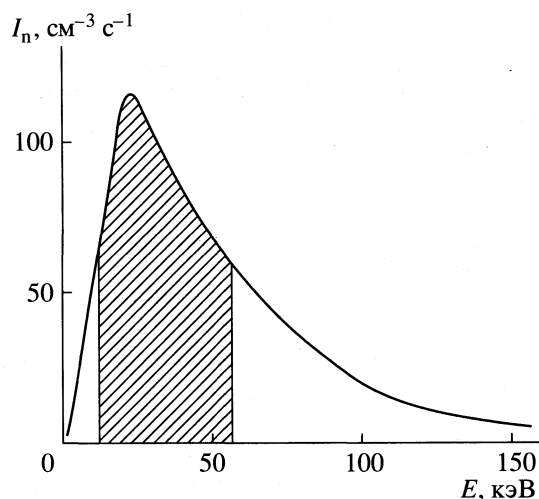


Рис. 6. Зависимость величины выхода dd-реакции от энергии дейтрона, сообщенной ему при возбуждении решетки DKDP после присоединения нейтрона к ядру-акцептору.

ство дейтронов, расположенных на изоэнергетических поверхностях, становится пренебрежимо малым.

Подставляя выражение (8) в (3), найдем величину выхода нейтронов $\langle N_n \rangle$ в условиях космического фона ($N_x/N_0 = 1$) при энергии дейтронов $\epsilon \approx 22.5$ кэВ: $\langle N_n \rangle \approx 0.84$ см⁻³ с⁻¹ или с учетом эффективности детектора нейтронов ($E = 1.1 \times 10^{-2}$ величина $\langle N_n \rangle \approx 9.0 \times 10^{-3}$ см⁻³ с⁻¹. Аналогично, например, при $N_x/N_0 = 100$ соответствующая величина выхода нейтронов составит $\langle N_n \rangle = 0.18$ см⁻³ с⁻¹. Полученные расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментально измеренными значениями выхода нейтронов при термоциклировании кристаллов DKDP в окрестности T_c . Так, при $N_x/N_0 = 1$ величина $N_n(\text{эксп}) = (1.8 \pm \pm 0.5) \times 10^{-2}$ см⁻³ с⁻¹, при $N_x/N_0 = 100$ величина $N_n(\text{эксп}) = 0.33 \pm 0.10$ см⁻³ с⁻¹.

Таким образом, учет интенсивности внешнего фона тепловых нейтронов позволяет удовлетворительно оценить выход нейтронов в кристаллах KD_2PO_4 в окрестности точки Кюри на основе модельных представлений о концентрировании упругой энергии. При этом полученные зависимости однозначно указывают на то, что наблюдение нейтронов от dd-реакции экспериментально возможно лишь в ограниченном интервале фона тепловых нейтронов. Уменьшение внешнего потока тепловых нейтронов ниже порогового значения исключает возможность регистрации ядерных излучений вследствие ограниченной чувствительности детекторов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 97-03-32390).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липсон А.Г., Саков Д.М., Калинин В.В., Дерягин Б.В. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 18. № 16. С. 90.
2. Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. и др. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. № 6. С. 2142.
3. Дерягин Б.В., Андрианкин Е.И., Липсон А.Г. и др. // Докл. РАН. 1994. Т. 334. № 3. С. 291.
4. Липсон А.Г., Саков Д.М. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. № 23. С. 46.
5. Shani G., Cohen C., Grayevsky A., Brokman S. // Solid State Commun. 1989. V. 72. P. 53.
6. Celani F., Spallone A., Liberatori L. et al. // Fusion Tech. 1992. V. 22. P. 181.
7. Jones S.E., Jones D.E., Shelton D.S., Taylor S.F. // Trans. Fusion Tech. 1994. V. 26. P. 143.
8. Липсон А.Г., Саков Д.М., Громов В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 7. С. 402.
9. Кузнецов В.А., Липсон А.Г., Саунин Е.И. и др. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 495.
10. Гуревич И.И., Тарасов Л.В. Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965.
11. Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 10. С. 805.
12. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965.
13. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные материалы. М.: Наука, 1981.
14. Hagelstein P.L. // Trans. Fusion Tech. 1994. V. 26. № 4Т. P. 461.
15. Физические величины. Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1138.
16. Власов Н.А. Нейтроны. М.: Наука, 1971.
17. Кузнецов В.А., Липсон А.Г., Саунин Е.И., Иванова Т.С. // ЖТФ. 1996. Т. 66. № 3.
18. Александров Ю.А. Фундаментальные свойства нейтрона. 2-е изд. М.: Наука, 1982.
19. Kozima H. // Nuovo Cimento. 1994. V. A27. P. 1781.
20. Арцимович Л.А. Управляемые термоядерные реакции. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
21. Липсон А.Г., Кузнецов В.А., Саков Д.М., Дерягин Б.В. // ДАН. 1992. Т. 323. № 6. С. 1097.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.33

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ
трис-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)АМИНОМЕТАНА С КРАУН-ЭФИРОМ

© 2000 г. Н. Н. Брандт, В. В. Молодоженя, И. К. Сакодынская, А. Ю. Чикишев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Международный лазерный центр

Поступила в редакцию 12.10.99 г.

Измерены КР-спектры триса и комплекса с краун-эфиром при различных рН (10, 8.3, 7.8, 3). Для триса получено хорошее согласие с данными ИК-спектроскопии. Установлено, что как протонированная, так и депротонированная формы аминокруппы полностью образуют комплекс с краун-эфиром при эквимольных концентрациях триса и краун-эфира; депротонированная форма триса практически не образует комплекса с краун-эфиром в присутствии протонированной формы; протонированная форма триса образует комплекс с краун-эфиром как в присутствии, так и в отсутствие депротонированной формы.

Известно, что ферментативная активность сериновых протеиназ в органических растворителях сильно возрастает в присутствии краун-эфиров [1–5]. Один из возможных механизмов этого эффекта связан с образованием комплекса поверхностных аминокрупп белка с краун-эфиром. Традиционно применяемые для исследования белков методы ИК- и КР-спектроскопии не дают возможности прямого исследования аминокрупп белка вследствие очень сильной полосы амид I, перекрывающейся с полосами аминокрупп. В то же время эти методы позволяют исследовать состояние аминокрупп в присутствии 18-краун-6 на примере модельных систем. В качестве модельного соединения нами был выбран *трис*-(гидроксиметил)аминометан ($(\text{HOCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}_2$ (трис) [6]. Исследование более близких структурных моделей, таких как аминокислоты или их производные затруднительно, так как наличие карбоксильной группы также приводит к перекрыванию полос, что усложняет объяснение полученных результатов [6].

Взаимодействие краун-эфиров с аминами приводит к образованию комплексов [7, 8], в которых аминокруппа находится внутри макроцикла (аналогично соответствующим комплексам щелочных металлов). При этом предполагается, что комплексообразование обусловлено водородными связями аминокруппы и атомов кислорода 18-краун-6 [8]. КР-спектроскопия, наряду с ИК-спектроскопией, представляется перспективным методом исследования процессов комплексообразования и строения подобных комплексов, так как аминокруппы имеют характерные полосы в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, причем их положение зависит от протонирования аминокруппы и образования водородных связей [9–11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Источником света служил Ar^+ -лазер с длиной волны $\lambda = 488\text{ нм}$. Лазерное излучение пропусклось через интерференционный фильтр для подавления слабого паразитного излучения лазерной плазмы и затем фокусировалось на поверхность исследуемого образца. Рассеянный свет после голографического фильтра, вырезающего узкую спектральную полосу ($<300\text{ см}^{-1}$) с центром на длине волны возбуждения, фокусировался на щели полихроматора. Сигнал детектировался при помощи многоканального детектора Princeton Instruments LN/CCD-512TK/S. Сигнал с детектора поступал на контроллер Princeton Instruments ST-130, а затем на ЭВМ, где обрабатывался с помощью программного продукта WinSpec. Спектральное разрешение составляло $\sim 2\text{ см}^{-1}$. Измерения КР-спектров проводились в диапазоне $900\text{--}1800\text{ см}^{-1}$.

Аминокруппа триса может находиться в протонированном или депротонированном состоянии в зависимости от рН раствора. В водный раствор триса, имеющий рН 10, добавлялся раствор HCl . В итоге часть групп NH_2 протонировалась с образованием $\text{NH}_3^+ \cdot \text{Cl}^-$. В раствор добавлялся 18-краун-6 ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$). После лиофилизации порошкообразные образцы спрессовывались в небольшие таблетки. Таблетка в специальном держателе утапливалась под углом 50° к лазерному лучу. Мощность лазерного излучения на образце была равна $30\text{--}40\text{ мВт}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были измерены КР-спектры 18-краун-6, триса и его комплекса с 18-краун-6 при рН 3, 7.8, 8.3 и 10 в диапазоне $900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (рис. 1–4). Все комплексы содержали трис и краун-эфир в молярном

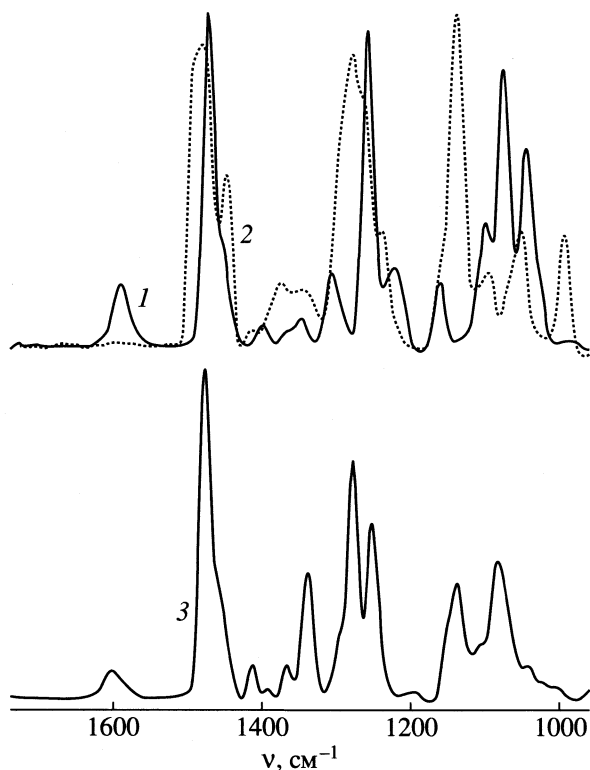


Рис. 1. Спектры триса (1), комплекса (2) при pH 10 и краун-эфира (3).

соотношении 1 : 1. Все представленные спектры сглажены. На рис. 1 представлены КР-спектры триса при pH 10, краун-эфира и их комплекса при том же значении pH. Видно, что краун-эфир имеет несколько полос, не перекрывающихся с линиями триса. К ним относится полоса при 995 см^{-1} , полоса при 1140 см^{-1} с плечом в высокочастотной области, сложная полоса с максимумом при 1279 см^{-1} и интенсивная полоса при 1483 см^{-1} с плечом в низкочастотной области. В спектре триса также особый интерес представляют полосы, не перекрывающиеся с полосами краун-эфира. К таковым можно отнести полосы с частотами 1044 , 1075 , 1100 , 1162 , 1224 , 1258 , 1309 , 1475 и 1591 см^{-1} . Для спектра комплекса характерно практически полное отсутствие полос краун-эфира с частотами 995 и 1483 см^{-1} , так как линия комплекса с частотой 1479 см^{-1} не содержит высокочастотного плеча, которое можно было бы отнести к полосе с частотой 1483 см^{-1} , однако полосы при 1140 и 1279 см^{-1} остаются. По сравнению со спектром триса у комплекса при данном значении pH появляется полоса с частотой 1083 см^{-1} , а полосы триса при 1044 и 1100 см^{-1} практически не видны. Исчезают также полосы при 1162 и 1309 см^{-1} . Кроме того, в спектре комплекса появляется достаточно интенсивная полоса при 1341 см^{-1} . По-

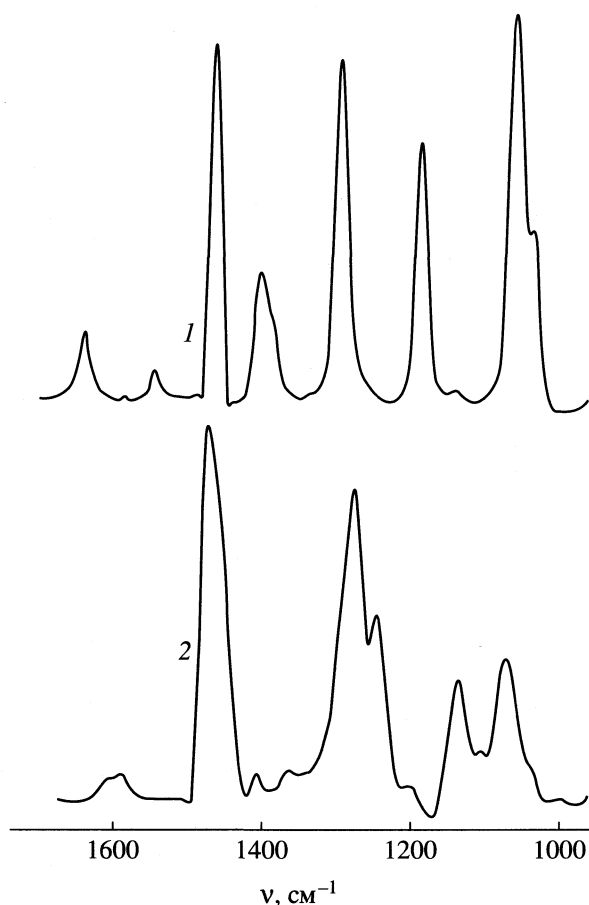


Рис. 2. Спектры триса (1) и комплекса (2) при pH 3.

лоса триса на частоте 1591 см^{-1} в комплексе преобразуется в сложную полосу, хорошо представимую в виде суммы двух спектральных компонент: низкочастотной (1591 см^{-1}) и высокочастотной (1606 см^{-1}). Отношение интенсивностей высоко- и низкочастотной компонент составляет 1.4.

На рис. 2 показаны КР-спектры триса и его комплекса с краун-эфиром при pH 3. В спектре триса ярко выражено несколько линий: 1058 см^{-1} с плечом в низкочастотной области, 1186 , 1294 , 1402 , 1463 , 1548 и 1646 см^{-1} . В спектре комплекса при этом pH отсутствуют или практически отсутствуют полосы с частотами 1058 , 1186 , 1402 , 1548 и 1646 см^{-1} . Полоса при 1463 см^{-1} в спектре комплекса остается, однако, к ней добавляется интенсивная полоса с частотой 1473 см^{-1} . Относительная интенсивность спектральных компонент с частотами 1591 и 1606 см^{-1} принимает значение 0.8. Полоса краун-эфира с частотой 995 см^{-1} в спектре комплекса практически отсутствует, а полоса 1483 см^{-1} отсутствует полностью, о чем свидетельствует полное отсутствие высокочастотного плеча у полосы комплекса с частотой 1473 см^{-1} .

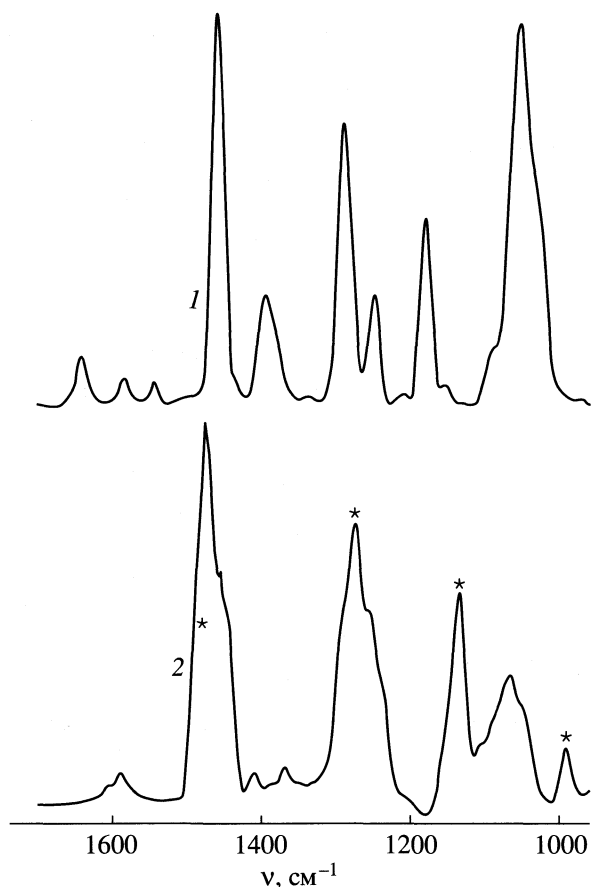


Рис. 3. Спектры триса (1) и комплекса (2) при pH 7.8.

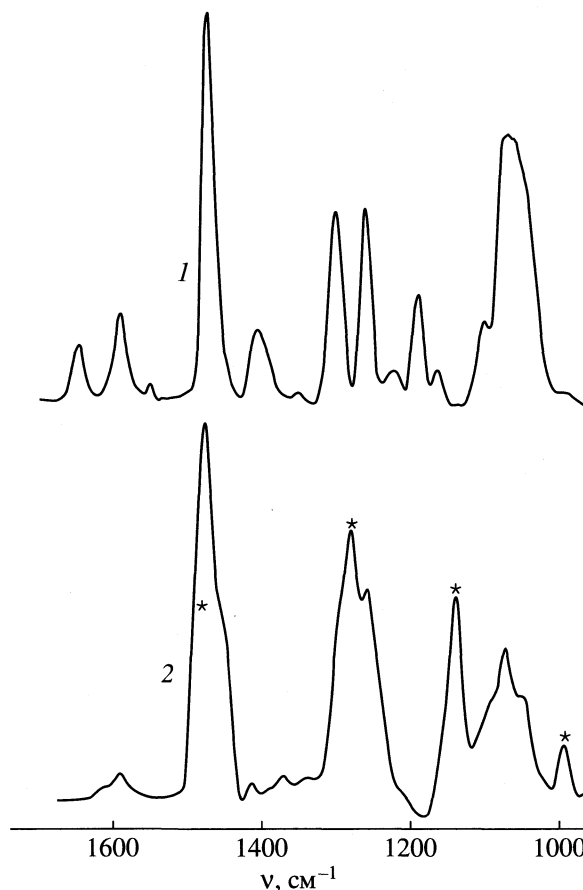


Рис. 4. Спектры триса (1) и комплекса (2) при pH 8.3.

На рис. 3 и 4 представлены КР-спектры триса и его комплекса с краун-эфиром при pH 7.8 и 8.3 соответственно. Хорошо видно, что при данных значениях pH спектры триса могут быть представлены в виде суммы спектров триса при pH 10 и 3. Так, например, в обоих спектрах присутствуют полосы при 1548 и 1646 см^{-1} от спектра при pH 3 и полоса 1591 см^{-1} , присутствующая в спектре триса при pH 10, причем относительная интенсивность последней уменьшается при уменьшении pH. Оба спектра комплекса содержат линии краун-эфира с частотами 995, 1140, 1279 и 1493 см^{-1} (отмечены звездочками). Спектры комплексов не содержат полос 1548 и 1646 см^{-1} , а относительная интенсивность компонент с частотами 1591 и 1606 см^{-1} сложной полосы равна 0.35 и 0.3 для pH 7.8 и 8.3 соответственно. Интересно, что полоса комплекса при pH 10 с частотой 1341 см^{-1} отсутствует в спектрах комплексов с промежуточными значениями pH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интенсивная полоса 1592 см^{-1} в спектре при pH 10 относится к депротонированной амино-

группе NH_2 [6], так как при данном значении pH протонированная форма отсутствует. При pH 3 реализуется обратная ситуация: практически полностью отсутствует депротонированная форма, а, следовательно, две боковые полосы в спектре при данном pH с частотами 1548 и 1646 см^{-1} относятся к протонированной аминогруппе NH_3^+ . По отношению интенсивностей полос при 1592 и 1646 см^{-1} можно судить об относительной концентрации протонированной и депротонированной форм в измеряемом образце. Так, при pH 7.8 и 8.3 присутствуют все три линии, но видно, что при pH 8.3 концентрация депротонированной формы выше, нежели при pH 7.8.

Обратимся к спектру комплекса при pH 10. Практически полное отсутствие полос с частотами 995 и 1483 см^{-1} может быть объяснено лишь тем, что краун-эфир полностью связался в комплекс, поскольку указанные полосы присутствуют в спектре чистого краун-эфира и отсутствуют в спектре триса. Отсюда же следует вывод, что полосы комплекса с частотами 1140 и 1279 см^{-1} уже не относятся к краун-эфиру, а принадлежат комплексу, так как в чистом трисе при данном

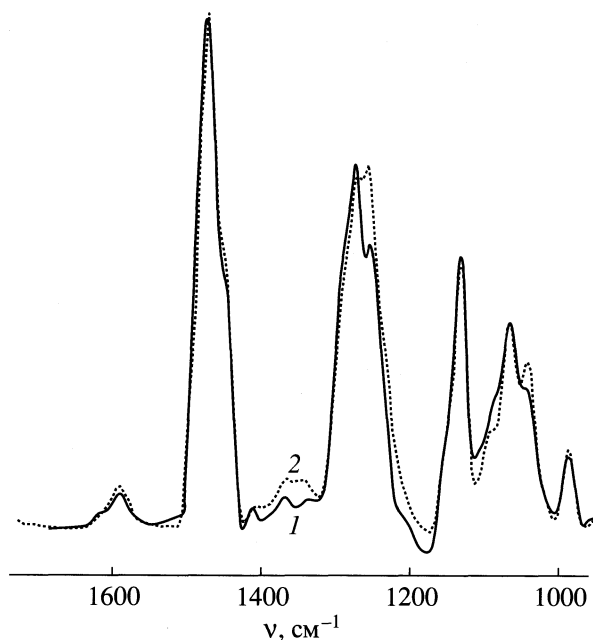


Рис. 5. Спектр комплекса при pH 8.3 (1) и сумма спектров краун-эфира, чистого триса при pH 10 и комплекса при pH 3 (2).

значении pH они тоже отсутствуют. Более того, можно заключить, что не только краун-эфир, но и практически весь трис образовал комплекс при этом значении pH. Действительно, в спектре комплекса практически отсутствуют полосы, ярко выраженные в спектре триса с частотами 1044, 1075, 1100, 1162, 1224, 1309 см^{-1} . При pH 3 в спектре комплекса наблюдается аналогичная картина. Он также не содержит полос краун-эфира с частотами 995 и 1483 см^{-1} и полос триса с частотами 1058, 1185, 1401, 1548 и 1646 см^{-1} . Следовательно, и при pH 3 весь краун-эфир, равно как и трис, образовал комплекс.

Из приведенных рассуждений можно сделать следующий вывод: как протонированная, так и депротонированная формы триса в эквимольной концентрации с краун-эфиром практически полностью связываются с ним в комплекс. Полосы с частотами 1591 и 1606 см^{-1} в спектрах комплексов при pH 10 и 3 не содержат полос триса и принадлежат соответствующим комплексам. То же относится к полосе при 1341 см^{-1} в спектре комплекса при pH 10.

При pH 7.8 и 8.3 трис содержит как протонированную, так и депротонированную формы. Присутствие в спектрах комплексов при данных pH полосы 995 см^{-1} свидетельствует о том, что краун-эфир находится в избытке, однако, оба спектра не содержат полос триса при pH 3 с частотами 1185, 1401, 1548 и 1646 см^{-1} , а также низкочастотного плеча полосы при 1058 см^{-1} . Отсутствие этих линий указывает на то, что вся протониро-

ванная форма образовала комплекс с краун-эфиром. Возникает вопрос, образовала ли депротонированная форма комплекс с краун-эфиром? На этот вопрос сразу можно ответить отрицательно, поскольку если бы депротонированная форма образовала комплекс, то в обсуждаемых спектрах непременно должны были бы содержаться все полосы комплекса при pH 10, но полоса комплекса депротонированной формы триса с краун-эфиром при 1341 см^{-1} в спектрах комплексов с промежуточными pH отсутствует полностью. Следовательно, при pH 7.8 и 8.3 депротонированная форма вовсе не образовала комплекс с краун-эфиром.

Это же можно подтвердить следующими рассуждениями. Предположим, что спектры комплексов при pH 7.8 и 8.3 состоят из спектров комплекса, образованного депротонированной и протонированной формами, т.е. из спектров комплекса при pH 10 и 3 соответственно. Рассмотрим сложную полосу в диапазоне 1560–1640 см^{-1} , представленную двумя составляющими при 1591 и 1606 см^{-1} . Отношение интенсивностей высоко- и низкочастотной компонент в спектре комплекса составляет 1.4 при pH 10, 0.8 – при pH 3, 0.35 – при pH 7.8 и 0.3 – при pH 8.3. Если сложить спектры комплекса при pH 10 и 3 при любых абсолютных значениях интенсивностей составляющих, отношение указанных интенсивностей в результирующем спектре будет находиться в пределах 0.8–1.4. Это означает, что для того, чтобы получить спектр комплекса при pH 7.8, к спектрам с pH 10 и 3 необходимо добавить низкочастотную компоненту (1591 см^{-1}), т.е. спектр депротонированной формы. Следовательно, в спектрах комплексов с промежуточными значениями pH должна присутствовать не связанная в комплекс депротонированная форма триса.

Еще одной иллюстрацией последнего обстоятельства может служить соответствие спектра комплекса триса с краун-эфиром при pH 8.3 и суммы спектров комплекса при pH 3, триса при pH 10 и краун-эфира (рис. 5). Такое же соответствие получается при аналогичном моделировании спектра комплекса при pH 7.8. Неполное соответствие измеренного и смоделированного спектров может быть объяснено погрешностью, возникающей при вычитании фона из оригинальных спектров.

Таким образом, депротонированная форма триса практически не образует комплекс с краун-эфиром в присутствии протонированной формы, даже если краун-эфир находится в избытке. При достаточной концентрации краун-эфира протонированная форма триса образует с ним комплекс как в присутствии, так и в отсутствие депротонированной формы.

Результаты, полученные для триса, хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии, со-

гласно которым, полоса 1591 см^{-1} относится к депротонированной форме NH_2 , а полосы 1548 и 1646 см^{-1} – к протонированной NH_3^+ [6]. Имеющиеся литературные данные по ИК-спектроскопии комплексов 18-краун-6 с тетрафенилборатами 1-аллил- и 2-циклогексиламмония подтверждают, что комплекс с протонированным амином дает плечо при 1606 см^{-1} , а для тетрафенилбората 3-бензиламмония – при 1598 см^{-1} (полоса исходных солей протонированных аминов $1560\text{--}1565\text{ см}^{-1}$) [12]. Полоса аминогруппы 4-нитроанилина ($1655\text{--}1660\text{ см}^{-1}$) не меняет положения при комплексообразовании с 18-краун-6 [13]. Анализ полученных спектров позволяет отнести полосы с частотами 1606 и 1591 см^{-1} к колебанию аминогруппы в комплексе с краун-эфиром, причем отношение интенсивностей этих полос для комплекса протонированной и депротонированной аминогрупп различно.

Из приведенных результатов можно сделать предположение о том, что 18-краун-6 предпочтительнее связывается с протонированными аминогруппами белка, чем с депротонированными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Broos J., Martin M.N., Rouwenhorst I. et al. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1991. V. 110. P. 222.
2. Broos J., Sakodinskaya I.K., Engberson J.F.J. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. P. 255.
3. Broos J., Engberson J.F.J., Sakodinskaya I.K. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1995. P. 2899.
4. Van Unen D.J., Engberson J.F.J., Reinhoudt D.N. // Biotechnol. Bioeng. 1998. V. 59. P. 553.
5. Van Unen D.J., Engberson J.F.J., Sakodinskaya I.K., Reinhoudt D.N. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1998. P. 3341.
6. Griebenow K., Klivanov A.M. // Biotechnol. & Bioeng. 1997. V. 53. P. 340.
7. Trueblood K.N., Knober C.K., Lawrence D.S., Stevens R.V. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1355.
8. Izatt R.M., Izatt N.E., Rossiter B.E. et al. // Sci. 1978. V. 199. P. 994.
9. Byler D.M., Susi H. // Biopolymers. 1986. V. 25. P. 469.
10. Griebenow K., Klivanov A.M. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1995. V. 92. P. 10969.
11. Xu K., Griebenow K., Klivanov A.M. // Biotechnol. & Bioeng. 1997. V. 56. P. 485.
12. Aresta M., Quaranta E. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 488 (1–2). P. 211.
13. Rebek J. (Jr.), Marshall J. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105 (22). P. 6668.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.18:532,543.41.23

АДСОРБЦИЯ ОЛЕАТА НАТРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИТА

© 2000 г. В. В. Королев*, А. Г. Рамазанова**, В. И. Яшкова*, О. В. Балмасова*

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 15.09.99 г.

Адсорбционно-равновесным и ИК-спектроскопическим методами при 25°C изучена адсорбция олеата натрия из водных растворов на поверхности магнетита. Магнетит синтезирован методом химической конденсации при различных температурах (5, 25 и 75°C) и при воздействии магнитного поля (0, 0.5 и 1.0 Тл). Для описания изотерм адсорбции использовано уравнение Дубинина–Радушкевича–Астахова, на основании которого рассчитаны величины предельной адсорбции, характеристическая энергия процесса адсорбции и объем пор адсорбента. Показано, что параметры изотерм адсорбции зависят от условий синтеза адсорбента, т.е. величины магнитного поля в процессе кристаллизации частиц и температурного режима синтеза магнетита. На основании ИК-спектроскопических исследований установлено, что в результате адсорбции олеата натрия на поверхности магнетита происходят вытеснение с поверхности молекул адсорбированной воды и образование хемосорбированных комплексов олеата натрия с поверхностью.

Известно, что высокая стабильность магнитных коллоидов должна отвечать определенным условиям: устойчивости в неоднородном магнитном поле, устойчивости к осаждению в поле сил тяжести, устойчивости к магнитной агломерации и т.д. Это во многом определяется свойствами твердой магнитной фазы, частицы которой должны иметь определенные размер, форму, дисперсность, поверхность, высокие магнитные и поверхностно-адсорбционные свойства. Для достижения таких параметров необходимо осуществлять направленный синтез магнитной фазы. Поэтому исследование свойств магнитных адсорбентов представляется актуальным и имеет как теоретическое, так и прикладное значение.

Суспензии под микроскопом имели неправильную сложную форму. Окраска их в проходящем свете изменялась от темно-коричневой до черной, в отраженном свете – серая. На частицах наблюдали внутренние оптические рефлексии, свидетельствовавшие о том, что дисперсная фаза после синтеза находилась в сильно агрегированном состоянии, обладала дефектами поверхности и наличием макро- и микропор. Поэтому для описания изотерм адсорбции применяли теорию объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [1–4]. Основным уравнением ТОЗМ является уравнение Дубинина–Радушкевича–Астахова, которое учитывает неидеальность поверхности адсорбента (наличие пор), образование полимолекулярных слоев и

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью выявления влияния различных факторов (температуры и наличия магнитного поля в процессе синтеза адсорбента) на адсорбирующую способность магнетита его синтез проводили в однородном магнитном поле с индукцией 0, 0.5 и 1.0 Тл методом химической конденсации, взаимодействием растворов хлорида железа(III) и сульфата железа(II) с избытком раствора аммиака при 5, 25 и 75°C. Адсорбцию олеата натрия из водного раствора на поверхности магнетита проводили в течение 3 ч. Равновесные концентрации определяли кондуктометрическим методом с использованием ячейки с платиновыми электродами и моста переменного тока Р5058. По экспериментальным данным строили изотермы адсорбции (рис. 1). Частицы магнетита в водной

Параметры изотерм адсорбции олеата натрия на поверхности магнетита

<i>B</i> , Тл	$a_m \times 10^3$, моль/г	E_a , кДж/моль	$V_n \times 10^6$, м ³ /г
5°C			
0	8.65 ± 1	7.79 ± 0.02	2.6
0.5	6.67 ± 2	8.12 ± 0.01	2.03
1.0	4.65 ± 0.6	8.14 ± 0.01	1.4
25°C			
0	6.49 ± 5	7.61 ± 0.03	1.97
0.5	4.38 ± 1	8.36 ± 0.01	1.33
1.0	3.81 ± 2	8.43 ± 0.01	1.16
75°C			
0	5.25 ± 0.3	7.71 ± 0.02	1.6
0.5	3.55 ± 2	8.28 ± 0.02	1.1
1.0	3.09 ± 3	8.39 ± 0.01	0.9

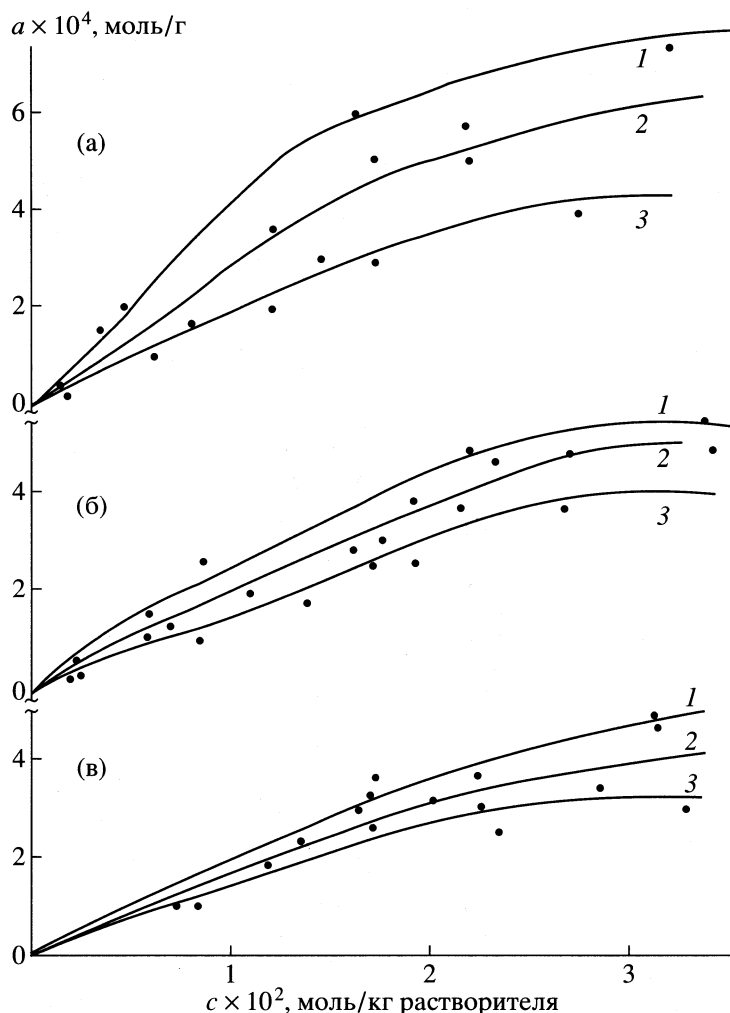


Рис. 1. Изотермы адсорбции олеата натрия на поверхности магнетита, синтезированного при 5 (а), 25 (б) и 75°C (в), величина магнитного поля: 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 1 Тл.

позволяет рассчитать величину предельной адсорбции (a_m), объем пор адсорбента (V_n) и характеристическую энергию адсорбции (E_a). Результаты расчетов представлены в таблице.

ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре "Specord M-80". Образцы магнетита, олеата натрия и магнетита с адсорбированным на его поверхности олеатом натрия после сушки под вакуумом и тщательного измельчения, спрессовывали с бромидом калия в таблетки диаметром 3 мм при давлении 7000 кг/см².

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных изотерм адсорбции (рис. 1) видно, что с увеличением индукции магнитного поля (от 0 до 1 Тл) адсорбция уменьшается при любых температурах синтеза магнетита. Изотермы адсорбции олеата натрия на поверхности магнетита

относятся к 3L-типу изотерм, характерных для процессов адсорбции с параллельной ориентацией молекул адсорбата [5, 6] и малым взаимодействием в адсорбционных слоях между адсорбированными молекулами.

На основании данных таблицы можно сделать выводы о том, что увеличение индукции магнитного поля от 0 до 1 Тл в процессе синтеза магнетита, вызывает уменьшение предельной адсорбции адсорбата. Адсорбционная активность магнетита, синтезированного в магнитном поле с индукцией 1 Тл, мала. С увеличением температуры синтеза до 75°C величина предельной адсорбции уменьшается. Данный факт можно объяснить изменением дисперсных свойств адсорбента. Это согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа [7], которые показывают, что при наложении магнитного поля и с увеличением его напряженности происходит рост размеров

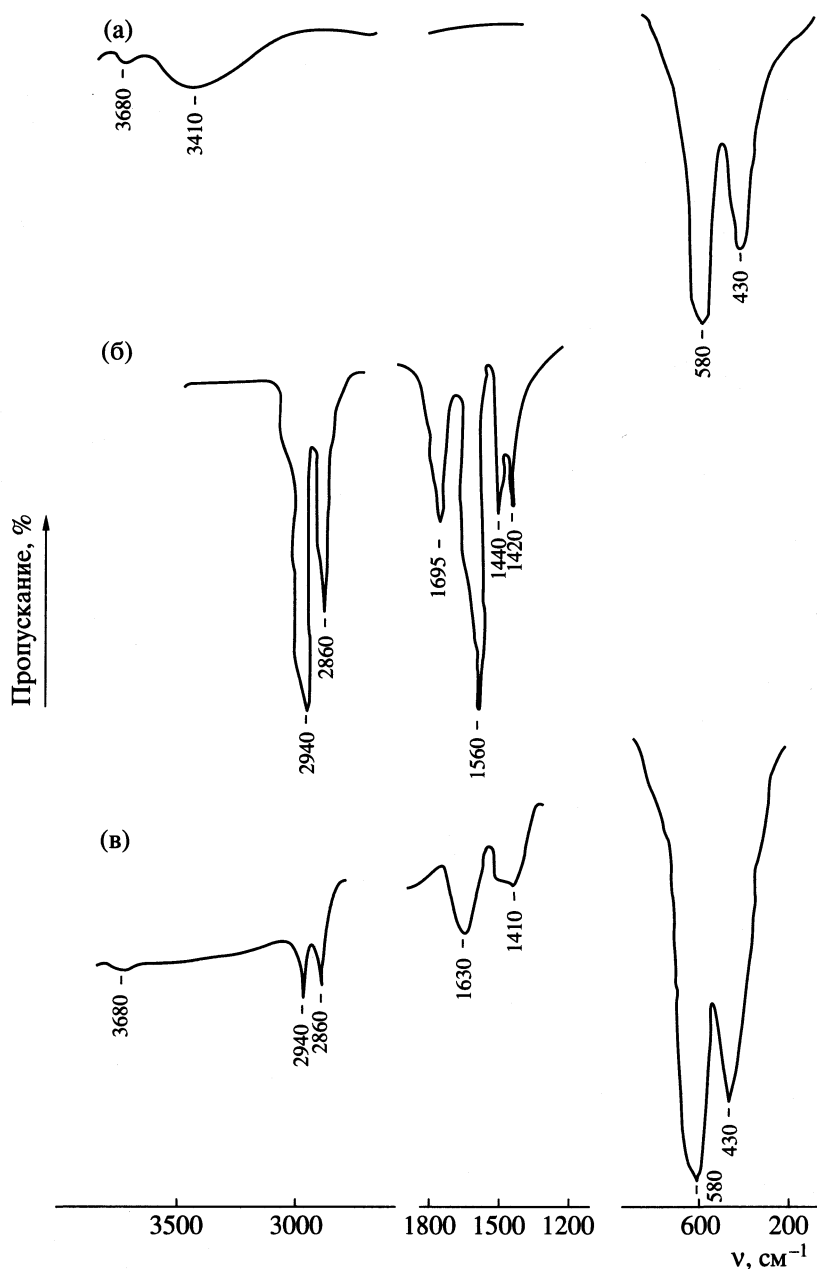


Рис. 2. Спектры пропускания: а – магнетита, б – олеата натрия в молекулярном состоянии, в – олеата натрия в адсорбированном состоянии на поверхности магнетита.

кристаллитов магнетита, т.е. уменьшение его удельной поверхности.

Характеристическая энергия, рассчитанная по уравнениям Дубинина–Радушкевича–Астахова, составляет 7–8 кДж/моль. Хотя эта величина характерна для физической адсорбции, однако, на основании полученных нами ИК-спектроскопических данных, можно предположить, что олеатионы хемосорбируются на поверхности магнетита. Этот экспериментальный факт подтверждается результатами работ [5, 6]. С ростом индукции магнитного поля от 0 до 1 Тл характеристическая

энергия адсорбции увеличивается. Замечено, что увеличение температуры синтеза магнетита не вызывает существенных изменений указанной величины.

Согласно полученным данным, магнетит представляет собой сложную пористую структуру. Так, объем пор составляет $\sim 0.9 \times 10^{-6}$ – 2.6×10^{-6} м³/г, причем с увеличением индукции магнитного поля он заметно не изменяется, а увеличение температуры вызывает незначительное уменьшение пористого пространства магнетита.

При изучении строения магнитных коллоидных систем большое значение имеет информация о химическом составе и состоянии поверхностных соединений твердой магнитной дисперсной фазы. Нами были получены спектры пропускания магнетита, олеата натрия в молекулярном и адсорбированном состояниях на поверхности магнетита (рис. 2). Широкая полоса в спектре магнетита в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ относится к поглощению молекулами адсорбированной воды и гидроксильными группами, связанными водородной связью.

Полосы при 580 и 430 см^{-1} можно отнести к колебаниям кристаллической решетки магнетита (Fe_3O_4). Интегральные интенсивности этих полос относятся как $2 : 1$, что соответствует стехиометрическому соотношению оксидов трех- и двухвалентного железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$). После адсорбции олеата на поверхности магнетита изменений полос в этой области практически не происходит. Для спектра поглощения олеата натрия полосы с максимумами 2940 и 2860 см^{-1} относятся к CH -валентным колебаниям в молекуле олеата натрия. Узкая полоса с максимумом 1695 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы. Полосы с максимумами 1550 и 1440 см^{-1} обусловлены колебаниями иона карбоксилата в молекуле олеата натрия.

Спектры олеата натрия в адсорбированном состоянии отличаются от спектров в молекулярном состоянии. Это свидетельствует о том, что в структуре молекулы олеата натрия в адсорбированном состоянии происходят существенные изменения: вместо полос при 1695 , 1550 , 1440 и 1420 см^{-1} наблюдаются две широкие полосы в области 1630 и

1410 см^{-1} . Полученные данные свидетельствуют об образовании адсорбционных комплексов олеат-иона на поверхности магнетита, причем ионы олеата вытесняют с поверхности магнетита адсорбированные молекулы воды, что подтверждается исчезновением широкой полосы в спектре магнетита (рис. 2а) в области от $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Отсутствие полосы 1695 см^{-1} можно связать с разрывом двойной связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильной группе олеат-иона [8–12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Когановский А.М., Левченко Т.М. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 7. С. 1789.
2. Аранович Г.Л. // Там же. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.
3. Аранович Г.Л. // Там же. 1988. Т. 62. № 12. С. 2599.
4. Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 84. № 3. С. 539.
5. Михайлик О.М., Повстугар В.И., Михайлова С.С. и др. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 8. С. 1714.
6. Михайлик О.М., Шкловская Н.И., Суздаев И.П. и др. // Там же. 1988. Т. 51. № 11. С. 2414.
7. Королев В.В., Завадский А.Е., Рамазанова А.Г. и др. // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 3. С. 362.
8. Groszek A.J. // ASLE Trans. 1966. V. 9. P. 67.
9. Groszek A.J. // Chem. Ind. 1966. P. 1754.
10. London-Bornstein, II Band. 2 Teil, Bandteil a, 1960. P. 415.
11. Husbands D.I., Tallis W., Waldsax J.C.R. A Study of the adsorption of stearic acid onto ferric oxide. Chemistry Department, Loughborough University of Technology, Leics. LE11 3 TU (Gr. Britain), 1971.
12. Inks C.G., Hahn R.B. // Anal. Chem. 1967. V. 39. P. 625.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.418

**ИЗОТЕРМЫ И ТЕПЛОТЫ СОРБЦИИ ВОДЫ
И ИЗОПРОПАНОЛА НА ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНЕ
ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2000 г. Т. А. Котельникова, Е. П. Агеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 10.09.99 г.

Из данных равновесной нелинейной газовой хроматографии в интервале 26–150°C рассчитаны изотермы и изостерические теплоты сорбции воды и изопропанола на поливинилтриметилсилане (ПВТМС). Рассмотрена зависимость значений теплоты сорбции от степени заполнения ПВТМС сорбатом. Показана зависимость механизма взаимодействия сорбатов с полимером не только от их природы, но и от количества сорбированного вещества.

Полимеры являются носителями сорбционно-го поля высокой степени геометрической и химической неоднородности. Механизм взаимодействия низкомолекулярных веществ с полимером зависит не только от природы сорбата и параметров опыта, но, прежде всего, от места локализации молекулы сорбата в этом поле. С изменением количества сорбата, т.е. степени заполнения им полимера, изменяется количественный и качественный состав сорбционных фрагментов, с которыми сорбат взаимодействует, и, следовательно, изменяются комбинация и величина вкладов различных видов взаимодействия, которые и определяют результирующую характеристику сорбции. Очевидно, что такая характеристика сорбции, как теплота, является величиной изостерической. Предложенный нами в [1, 2] способ организации равновесного нелинейного газохроматографического опыта и обработки его данных позволяет получать изотермы сорбции и изостерические хроматографические и термодинамические характеристики удерживания.

В данной работе возможности этого метода использованы для изучения сорбционных свойств достаточно широко известного материала для изготовления разделительных мембран – поливинилтриметилсилана (ПВТМС) [3]. В качестве сорбатов – молекулярных зондов – использованы изопропанол и вода как поверхностно-активное и поверхностно-инактивное по отношению к ПВТМС вещества. Ранее [4, 5] было установлено, что при малых степенях заполнения вода и изопропиловый спирт удерживаются гидрофобным ПВТМС за счет специфической адсорбции на полярных примесных высокоактивных центрах. С увеличением количества сорбата в процесс включаются менее активные сорбционные фрагменты полимера, что вызывает уменьшение удерживания как воды, так и спирта. Для еще больших величин

равновесного давления пара сорбата происходит адсорбция на уже адсорбированных молекулах, на вторичных центрах, т.е. происходит образование изолированных кластеров сорбата. Вода заполняет доступные ей полости ПВТМС, и достигается некоторое предельное заполнение, а изопропанол в местах его первичной сорбции и накопления начинает смешиваться с полимером, растворяться в нем. Температурные релаксационные переходы структуры ПВТМС вызывают количественные и качественные изменения в спектре сорбционных фрагментов ПВТМС, а, следовательно, изменяют статистическую комбинацию видов механизма взаимодействия сорбатов с полимером, и фиксируются хроматографически для конечных величин пробы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические опыты проводили на хроматографе Chrom-5 с детектором по теплопроводности. Ток моста составлял 100 мА. Расход газа-носителя (гелия) поддерживали в интервале 2.5–6 см³/мин. Полимер из растворов в *n*-гексане различной концентрации при непрерывном перемешивании и вакуумировании при комнатной температуре наносили на зерна инертного носителя Inerton Super. Этот носитель имеет дезактивированную и гидрофобизованную сильным силианизированием поверхность, размер частиц составляет 0.125–0.160 мм [6]. Приготовленные образцы использовали в качестве наполнителей двух спиральных стальных колонок размерами 100×0.3 и 50×0.3 см (κ1 и κ2). Для колонки 1 общее количество полимера и его концентрация от массы наполнителя составляли 0.18 г и 3.7 мас. %, для колонки 2–0.28 г и 7.9 мас. % соответственно. По приблизительной оценке толщина пленки полимера на зернах носителя была 0.1 (κ1) и 0.2 мкм (κ2). Не-

значительная толщина пленки устраняет осложнения, связанные с затруднением диффузии сорбата в ее объем, и обеспечивает быстрое установление равновесия. Это особенно важно при использовании в качестве сорбата изопропанола, по отношению к которому полимер должен проявлять большое сопротивление диффузии. Суммарное и удельное (на 1 г полимера) значения площади поверхности пленки ПВТМС для колонки 1 (с меньшей массой полимера) согласно [4] превосходят соответствующие характеристики для колонки 2 в ~1.2 раза.

На обеих колонках в интервале 26–150°C получали хроматограммы воды и изопропанола для объемов пробы от 0.05 мкл и более. Элюативные кривые для каждого опыта приводили к стандартным условиям записи хроматограммы и собраны в спектры. Через максимумы пиков проводили плавные кривые, являющиеся распределением: высота пика в максимуме – время (h – t). Для каждой точки, взятой на этой кривой с шагом 5–10 с рассчитывали величину сорбции сорбата полимером a , отнесенную к 1 г полимера, и соответствующую ей величину равновесного давления p по формулам [1, 2]:

$$p = quhRT/Mw,$$

$$a = qS_a/Mg,$$

где q – отклик детектора, определяемый как отношение массы сорбата к площади пика, записанного при стандартных параметрах записи сигнала, u – стандартная скорость движения диаграммной ленты, S_a – площадь на диаграммной ленте между моментом выхода несорбирующегося газа (воздуха) и частью кривой распределения для данного значения h , M – молекулярная масса сорбата, g – масса полимера в колонке, R – универсальная газовая постоянная, T – температура опыта, w – расход гелия, “приведенный” к условиям опыта [7].

Результаты представлены в виде изотерм a – p/p_s (где p_s – давление насыщенного пара сорбата при температуре опыта) и изостер $\ln p_i$ – $1/T$ (где p_i – равновесное давление пара сорбата, соответствующее фиксированному значению количества сорбированного вещества a_i). Из линейных участков изостер рассчитаны величины теплоты сорбции Q спирта и воды для всего исследованного интервала величин a_i по формуле [1, 2]

$$Q = RT^2(d \ln p_i/dT),$$

Обязательным условием корректности определения всех этих характеристик является их соответствие равновесной области процесса. В этой области определяемые из опыта величины не должны зависеть от расхода газа-носителя. Опыты показали, что положение изотерм, определенных на колонке 2 для изопропанола и воды в ра-

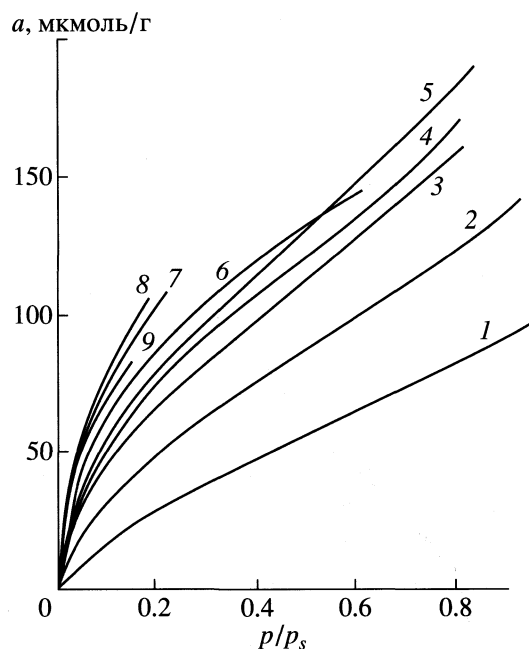


Рис. 1. Изотермы сорбции воды на ПВТМС (колонка 2) при 26 (1), 35 (2), 50 (3), 65 (4), 78 (5), 91 (6), 106 (7), 125 (8) и 142°C (9).

бочем интервале скорости гелия (2.8–6.0 см³/мин) от величины w практически не зависит. Это позволяет утверждать, что измерения проведены в равновесной области процесса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции воды на ПВТМС (рис. 1) при температурах до 78°C имеют слабовыраженную S-образную форму. В начальной области они сильно выпуклы, и выпуклость обращена к оси ординат. Такой вид зависимости a – p/p_s характерен для многослойной адсорбции на непористой поверхности с высоким адсорбционным потенциалом и согласно [8], указывает на то, что имеет место сильное притяжение адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат. Это подтверждает сделанный ранее [4] вывод о том, что взаимодействие воды с ПВТМС начинается со специфической адсорбции ее полярных молекул на высокоактивных адсорбционных центрах. Такими центрами могут быть остаточные этиленовые группы [9], узкие поры, трещины, полости малого объема. Характер кривых a – p/p_s остается прежним и для высоких температур, поэтому очевидно, что специфические примесные центры сохраняются и при отжиге. Концентрация этих центров невелика, с увеличением заполнения поверхности ПВТМС водой в сорбцию включаются слабоспецифические и гидрофобные центры. При этом вклад специфических взаимодействий для полярных молекул воды

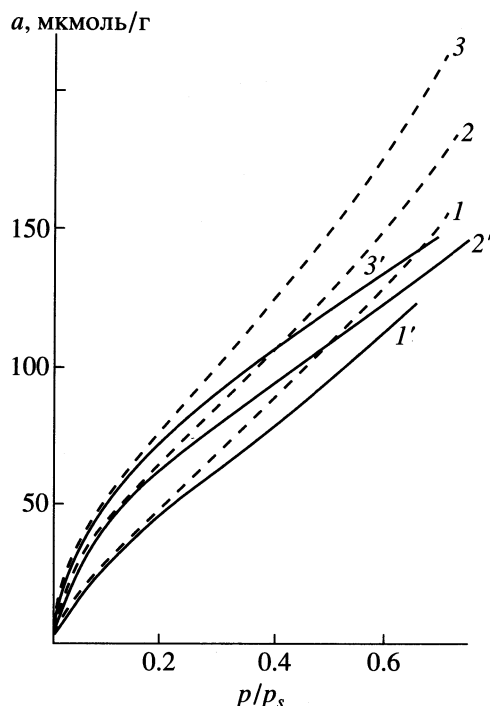


Рис. 2. Изотермы сорбции воды на колонках 1 (1–3) и 2 (1'–3') при 26 (1, 1'), 50 (2, 2') и 65°C (3, 3').

сильно уменьшается, скорость роста a с увеличением равновесного давления быстро падает, и наклон изотермы становится меньше. Далее на изотермах воды имеет место некоторый подъем, более выраженный при температурах менее 78°C, когда в условиях хроматографического опыта возможно достижение значительных величин давления пара сорбата. Подъем происходит потому, что в этой области заполнения часть молекул воды сорбируется на специфических вторичных центрах, т.е. на уже сорбированных молекулах воды и заполняет узкие поры, трещины и полости за счет локальной конденсации, образуя в гидрофобной матрице полимера изолированные кластеры воды.

Изотермы сорбции воды на наполнителе колонки 1 с большей удельной (на 1 г полимера) суммарной поверхностью пленки ПВТМС при всех температурах опыта имеют тот же характер, что и изотермы для колонки 2, но лежат выше. Это вполне закономерно, так как для воды на ПВТМС реализуется механизм адсорбции, и для колонки 1 выше удельная концентрация наиболее активных центров (на единицу массы наполнителя, рис. 2).

При повышении температуры опыта в областях 65–91 и 125–142°C внешний вид и взаимное расположение изотерм сорбции воды несколько изменяются: изотермы становятся более выпуклыми и либо пересекают изотерму, соответствующую

более низкой температуре (91°C), либо располагаются ниже таковой (142°C).

На изостерах сорбции воды на ПВТМС (рис. 3) в области этих температур имеются изломы. Они наиболее заметны для малых величин a_i (10–60 мкмоль/г), когда доминирует механизм адсорбции молекул воды на наиболее активных специфических центрах полимера. Согласно [10], при 60 и 120°C в структуре ПВТМС происходят релаксационные процессы, связанные с изменением положения боковых цепей (~60°C) и отдельных участков макромолекулы (120°C). Таким образом, в изученном температурном интервале выделены три области, соответствующие различным состояниям структуры полимера: 26–60, 60–120, 120–145°C. В пределах каждой области изостеры для всех степеней заполнения поверхности ПВТМС водой носят линейный характер, и при температурах релаксационных переходов наклон линейных участков изменяется. Очевидно, что изменение наклона изостер, формы и порядка расположения изотерм сорбции связано с изменением состояния структуры полимера при релаксациях, а также с изменением природы, концентрации и доступности его сорбционных центров.

Изотермы сорбции изопропанола в опытах до 65°C в области малых заполнений имеют слабо выраженную выпуклость, обращенную к оси величины сорбции (рис. 4). Для малых a изопропанол, также как и вода, удерживается полимером за счет адсорбции на примесных специфических центрах. Но специфические силы для спирта значительно слабее, чем для воды, вследствие меньшей полярности, и поэтому в этой области заполнения изотермы спирта лежат ниже изотерм воды (рис. 5). С увеличением степени заполнения полимера сорбатом и включением в процесс сорбции слабоспецифических или гидрофобных сорбционных центров специфическая составляющая сорбционного взаимодействия с такими центрами уменьшается, а неспецифическая – увеличивается. Для воды уменьшение специфического вклада будет значительнее, чем для спирта, а для изопропанола меняется мало, и в координатах $a-p/p_s$ наблюдается пересечение изотерм воды и изопропанола. Далее изотермы сорбций изопропанола практически линейны, и тенденции к насыщению (подобно воде) система не обнаруживает. Это указывает на то, что с изменением степени заполнения ПВТМС изопропанолом природа сорбционных центров и их статистическая комбинация не меняются. Объяснить этот факт можно следующим образом: с накоплением сорбата в местах преимущественной сорбции в процесс сорбции изопропанола включается механизм растворения, смешения спирта с полимером, изопропанол активно влияет на структуру полимера,

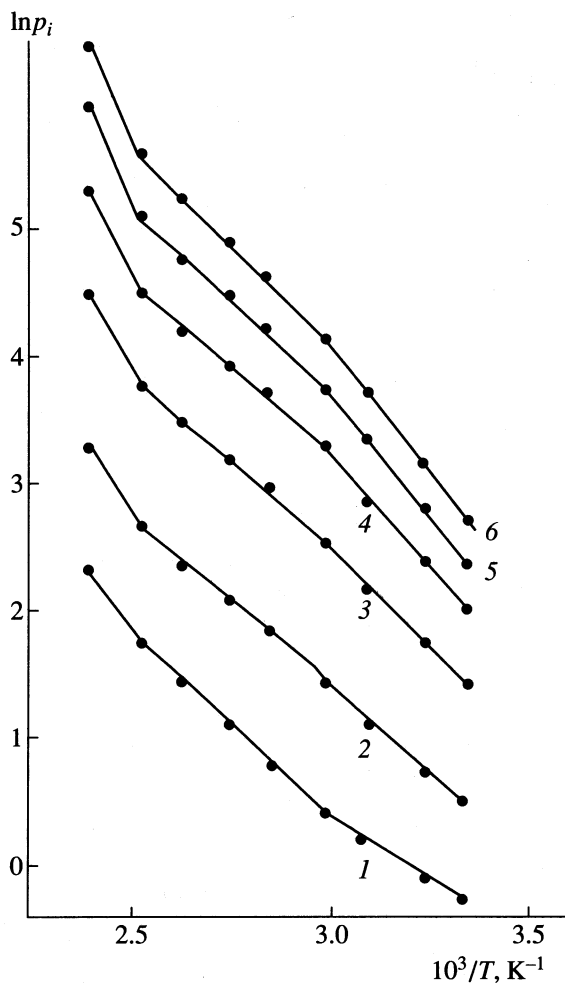


Рис. 3. Изостеры сорбции воды на колонке 2 для $a_i = 10$ (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) и 100 мкмоль/г (6).

раздвигает его цепи, создавая дополнительную сорбционную емкость. Механизм взаимодействия изопропанола с полимером перестает зависеть от количества сорбированного вещества. Основным механизмом взаимодействия изопропанола с полимером в указанной области насыщения остается растворение в объеме полимера.

При переходе через 65°C форма изотерм спирта и их взаимное расположение резко изменяются: они становятся более выпуклыми, наблюдается некоторая тенденция к насыщению, а изотерма, измеренная для более высокой температуры располагается ниже таковой для более низкой температуры. На изостерах изопропанола при 65°C имеет место излом (рис. 6), соответствующий, как было показано выше, релаксационному температурному переходу структуры полимера. Очевидно, что при переходе изменяется качественный и количественный состав сорбционных фрагментов, а, следовательно, и статистическая комбинация видов взаимодействия. Увеличение

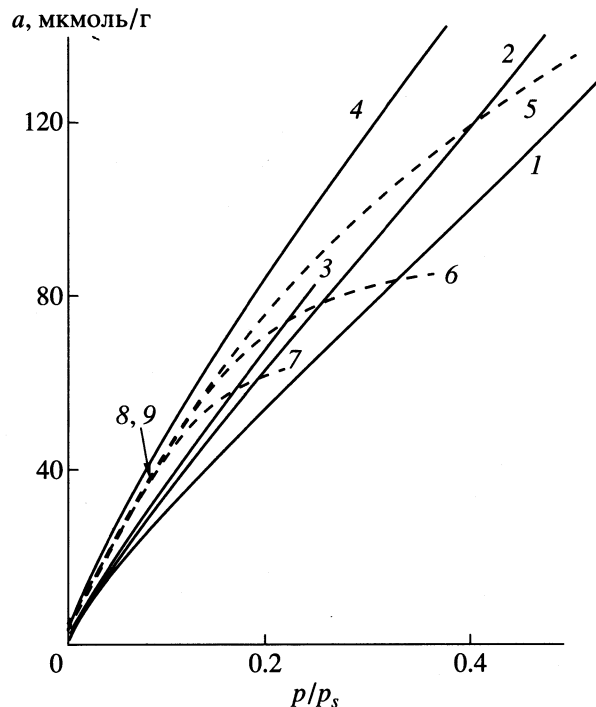


Рис. 4. Изотермы сорбции изопропанола на колонке 2; 1–9 – см. рис. 1.

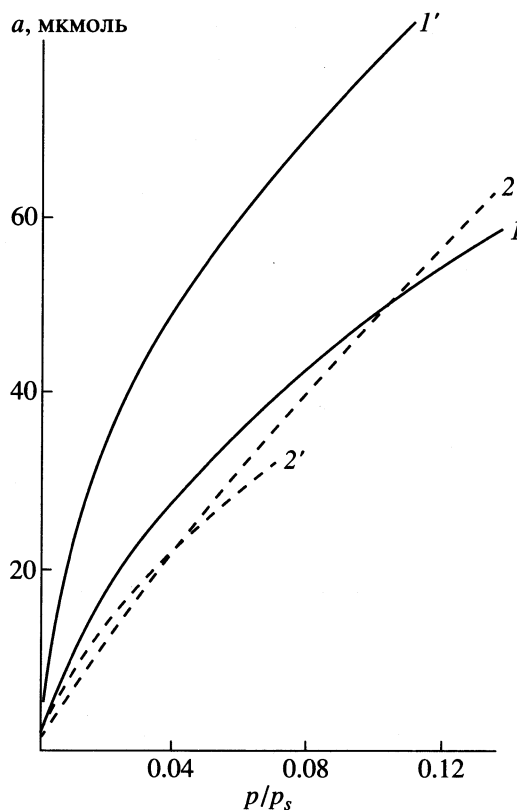


Рис. 5. Изотермы сорбции воды (1, 1') и изопропанола (2, 2') на колонке 2 при 65 (1, 2) и 125°C (1'–2').

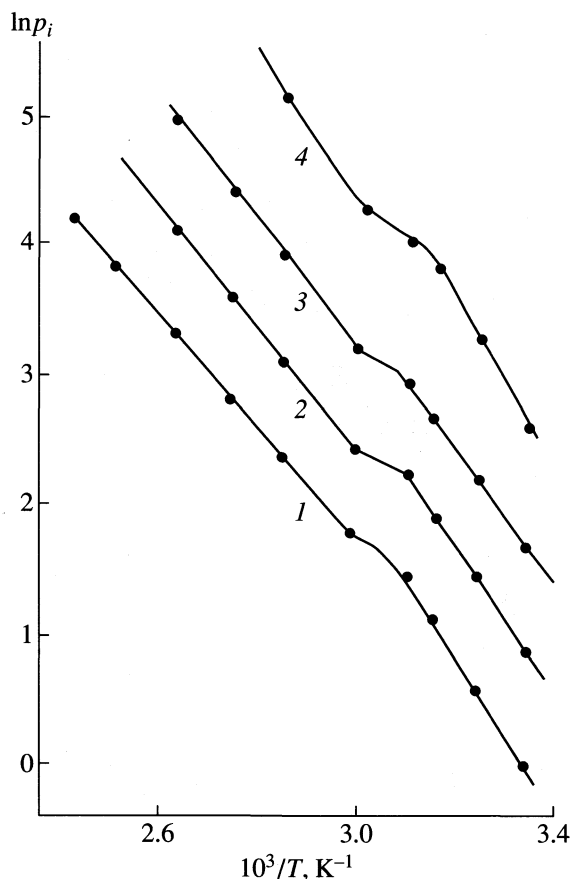


Рис. 6. Изостеры сорбции изопропанола на колонке 2 для $a_i = 10$ (1), 20 (2), 40 (3) и 100 ммоль/г (4).

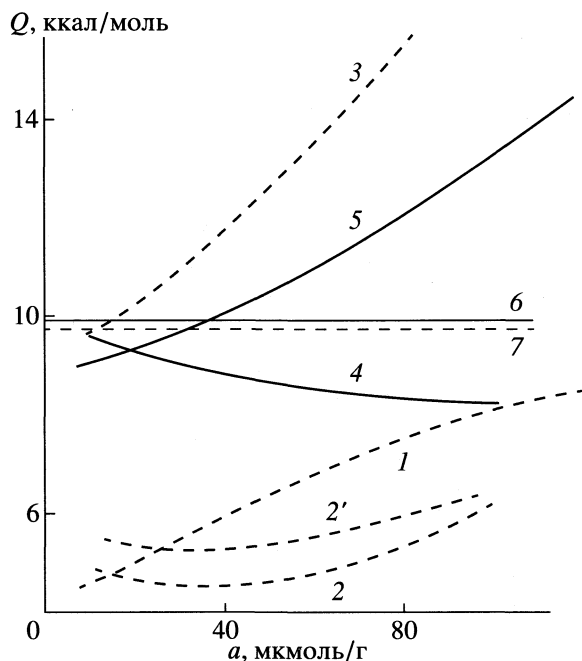


Рис. 7. Зависимости Q от a для воды (1–3, 2') и изопропанола (4, 5) на колонках 1 (1, 2) и 2 (1, 2', 3–5) в интервалах 26–65°C (1, 4), 65–106°C (2), 62–125°C (2'), 125–142°C (3) и 65–142°C (5).

при повышении температуры опыта выпуклости изотерм как для воды, так и для изопропанола может быть связано с исключением из процесса сорбции менее активных центров и ростом концентрации наиболее активных сорбционных фрагментов за счет того, что они становятся более доступными. Это подтверждается тем, что для высокотемпературных опытов изотерма сорбции воды лежит гораздо выше изотермы изопропанола (рис. 5) за счет увеличения вклада специфической адсорбции, более значительного для воды. Температурного перехода в структуре ПВТМС при 120°C для изопропанола, в отличие от воды, не обнаруживается. Переход при 65°C на изостерах изопропанола наиболее ярко выражен при больших степенях заполнения, когда взаимодействие с полимером наиболее полно.

Теплота сорбции как воды, так и изопропанола во всех температурных интервалах сильно зависит от степени заполнения полимера сорбатом (рис. 7). При анализе зависимости Q – a необходимо иметь в виду, что величина Q – есть сумма вкладов различных видов взаимодействия, при этом энергия взаимодействия в зависимости от его вида может иметь разный знак. Так, теплота адсорбции всегда положительна, а теплота растворения может быть меньше нуля. С изменением количества сорбата изменяются величины вкладов различных видов сорбции; кроме того, изменение степени заполнения может включать другие виды взаимодействия. Величины Q для воды в интервалах 26–65 и 65–125°C лежат ниже теплоты конденсации L , а для интервала 125–142°C превышают ее практически во всем интервале значений a , что связано, как отмечено выше, с увеличением концентрации наиболее активных центров. Для средних и больших значений a теплота сорбции растет, что связано с адсорбцией на вторичных специфических сорбционных центрах, т.е. с образованием клатратов и конденсацией. Теплота сорбции изопропанола при низких температурах с ростом заполнения полимера спиртом уменьшается, так как при этом включается механизм растворения, активного взаимодействия молекул изопропанола с ПВТМС, затрачивается энергия на работу преодоления сил когезии между цепями полимера, и вклад энергии растворения в Q имеет отрицательный знак. В интервале 125–142 (для воды) и 65–142°C (для изопропанола) величины Q в большей части интервала значений a лежат выше энергии парообразования, и с ростом a увеличиваются. Это может быть связано с тем, что релаксационный переход структуры ПВТМС изменяет ее таким образом, что для молекул как спирта, так и воды облегчается доступ к наиболее активным адсорбционным центрам. Кроме того, для изопропанола с увеличением подвижности цепей полимера уменьшает-

ся энергия, затрачиваемая на работу преодоления сил притяжения цепей полимера, и энергия растворения меняет знак.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 4. С. 245.
2. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Там же. 1998. Т. 39. № 5. С. 293.
3. Французский патент № 56175 и № 2082095.
4. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1494.
5. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1107.
6. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М.: Химия, 1978. С. 188.
7. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. С. 10–170.
8. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993. С. 182.
9. Пибалк В.В., Позняк Т.И. // Каучук и резина. 1972. № 8. С. 51.
10. Наметкин Н.С., Семенов О.Б., Дургарьян С.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 239. № 4. С. 886.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.543.544

**РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ФУЛЬВОКИСЛОТЫ,
ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ РЕЧНОЙ ВОДЫ, МЕТОДОМ ВЭЖХ**

© 2000 г. Г. А. Махарадзе, Р. Л. Ревия, Г. Д. Супаташвили

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию 20.09.99 г.

Описано применение ион-парной обращенно-фазовой микроколоночной ВЭЖХ для исследования фульвокислоты, выделенной из речной воды. Изучена зависимость общей хроматографической картины как от кислотности элюента, так и от значения pH исследуемого раствора фульвокислоты. Показано, что разделенные компоненты фульвокислоты представляют собой фракции, способные к дальнейшему разделению. Предположено, что в водных растворах фульвокислота существует в виде единой системы ассоциатов различной массы, находящихся в состоянии равновесия между собой.

Основную часть соединений, составляющих растворенный органический материал природных вод, представляют фульвокислоты (ФК) [1, 2]. Благодаря многообразию их химических и физических свойств ФК способны связывать в комплексы как ионы тяжелых металлов [3, 4], так и органические молекулы антропогенного происхождения [5, 6], изменяя тем самым их растворимость, биодоступность, подвижность, формы миграции и др. Таким образом, ФК играют важную роль в процессах, протекающих в природных водах, что обуславливает большой интерес исследователей к их составу и строению. Однако, несмотря на интенсивные исследования, обширные публикации и наличие богатой информации об элементном составе [7], молекулярной массе [8], структуре отдельных фрагментов и функциональных группах, входящих в состав ФК [9, 10], их структура до сих пор не установлена. ФК являются сложными полидисперсными полифункциональными органическими соединениями и не могут быть описаны одной уникальной формулой. Встречающиеся же в литературе изображения структуры ФК [9–11] являются лишь попытками вывести их “среднюю” формулу, которая, конечно же, не в состоянии отобразить всего многообразие проявляемых ФК химических и физических свойств.

Основная роль в изучении строения ФК, на данном этапе, по-видимому, должна отводиться хроматографическим методам исследования. Наиболее часто для разделения ФК используют гель-проникающую хроматографию и обращенно-фазовую ВЭЖХ [12–16]. Несмотря на тот факт, что уровень современной техники не позволяет достичь полного разделения ФК на составляющие компоненты, все же и частичное их разделение имеет важное значение для раскрытия их

природы и установления структуры. Особый интерес представляет хроматографическое разделение ФК с последующим изучением разделенных фракций [17, 18].

В данной работе описано применение ион-парной обращенно-фазовой микроколоночной ВЭЖХ для исследования ФК, выделенных из речной воды. Изучалось также последующее хроматографическое поведение препаративно выделенных фракций ФК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец ФК для исследования был выделен из воды реки Мтквари (Грузия) методом адсорбционной хроматографии на угле БАУ [19]. Методика выделения описывалась ранее [20]. Концентрация водного раствора ФК, использованного в хроматографических исследованиях составляла 0.4 мг/мл. Готовились и исследовались также растворы ФК той же концентрации в 0.02 М растворе Na_2HPO_4 , подвижной фазе и водно-органических растворителях (вода–метанол, вода–ацетонитрил, вода–пропанол-1).

Эксперименты проводились на микроколоночном жидкостном хроматографе “Миличром-1” (Научприбор, г. Орел, Россия) с УФ-детектором. Длина волны детектирования 254 нм. Разделение ФК осуществлялось на металлической колонке (100 × 2 мм), заполненной Сепароном- C_{18} (“Лахема”, Чехия) со средним диаметром частиц 5 мкм. Температура колонки поддерживалась постоянной (30°C) с помощью водяной рубашки и термостата. Хроматографирование проводилось в изократическом режиме. В качестве подвижной фазы (ПФ) использовалась смесь пропанол-2, бутанол-1 и 20 мМ раствор гидроксида тетрабутиламмония в 0.05 М Na_2HPO_4 (11 : 3 : 86). ПФ профильт-

ровывалась через тигель с фильтрующим дном № 4. Величина рН ПФ регулировалась в диапазоне 3.0–7.0 добавлением концентрированной фосфорной кислоты. Расход ПФ 50 мкл/мин.

Отдельные фракции ФК, разделенные ВЭЖХ, собирались препаративно. Собранные фракции очищались. Пропанол-2 и бутанол-1 удалялись упариванием досуха полученных препаратов под вакуумом. С целью удаления ионов тетрабутиламмония сухой остаток растворялся в бидистилляте и пропусклся через патрон (10 × 10 мм), заполненный катионитом (КУ-2, Россия). Затем каждая фракция вновь вводилась в хроматографическую систему при значениях рН ПФ 3.0 и 7.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты показали, что хроматографическое разделение ФК на составляющие компоненты в значительной степени зависит от кислотности ПФ. При значении рН 3.0 на хроматограмме (рис. 1а) можно четко различить семь пиков. Повышение рН сопровождается изменением в соотношении между высотами пиков, а также уменьшением их количества (рис. 1), в частности, высоты пиков 1 (время удерживания (t_R) 5 мин 15 с) и 5 (t_R = 13 мин 40 с) растут, в то время как высоты пиков 2 (t_R = 6 мин 30 с), 3 (t_R = 7 мин 10 с) и 4 (t_R = 8 мин 50 с) соответственно уменьшаются. Уменьшаются также и хвосты пиков 4 и 5, а при рН > 5.0 пики 6 (t_R = 16 мин 10 с) и 7 (t_R = 18 мин 35 с) на хроматограммах отсутствуют. ФК являются многоосновными полифункциональными соединениями [19, 21] и изменение рН ПФ соответственно вызывает постепенную ионизацию кислотных функциональных групп, обладающих различными значениями pK_a [21], что отражается на общей хроматографической картине. Однако общая хроматографическая картина зависит не только от рН ПФ, но и от значения рН исследуемого раствора ФК.

В одинаковых хроматографических условиях исследовались растворы одинаковой концентрации одного и того же образца ФК, различающиеся лишь значениями рН, которые регулировали добавлением концентрированной фосфорной кислоты. Результаты приведены на рис. 2. Видно, что хроматограммы значительно отличаются друг от друга. Заметим, что подобные результаты были получены авторами работы [17], где в идентичных хроматографических условиях ими исследовались растворы образца ФК в чистой воде (рН 4.0) и в фосфатно-буферном растворе со значением рН 7.0. Авторы объясняют различия в хроматограммах более быстрым установлением равновесия в случае буферированного образца и эффектом ионизации компонентов ФК при рН 7.0, в противоположность протонированным формам

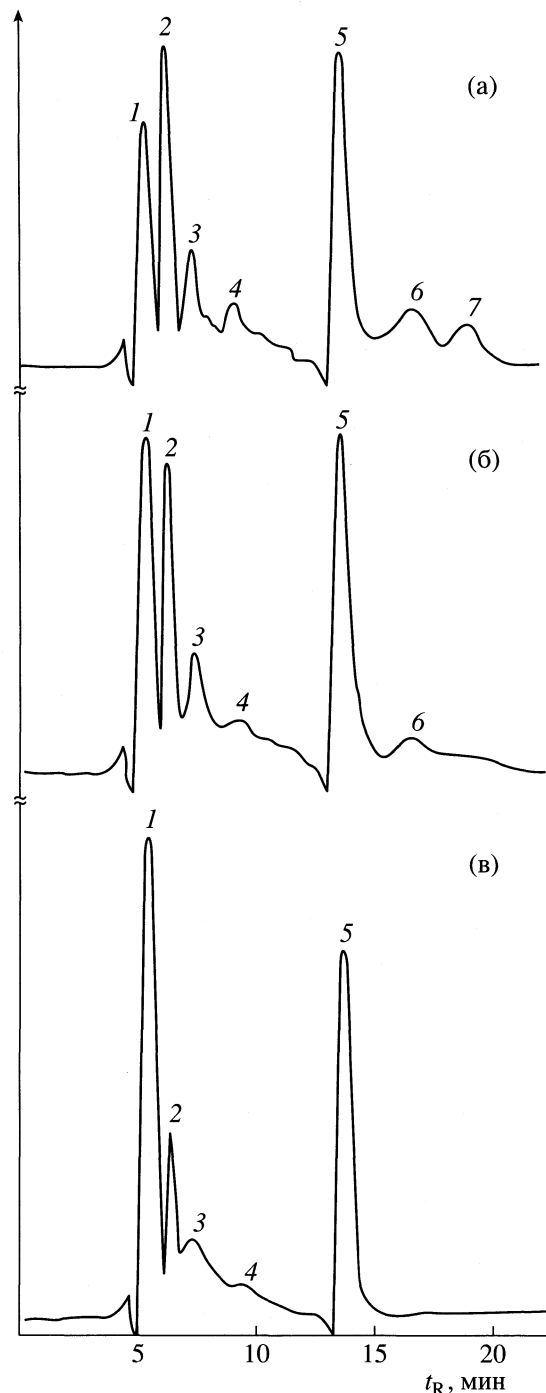


Рис. 1. Хроматограммы водного раствора ФК при различных значениях рН подвижной фазы: а – 3.0, б – 5.0, в – 7.0.

при рН 4.0 в случае водного раствора. Однако в нашем случае в отличие от условий, описанных в [17], ПФ была буферированной. Как известно, в обращенно-фазовой хроматографии при исследовании ионизованных сорбатов во избежание влияния рН матрицы на их удерживание прибегают к буферированию ПФ. В нашем случае вели-

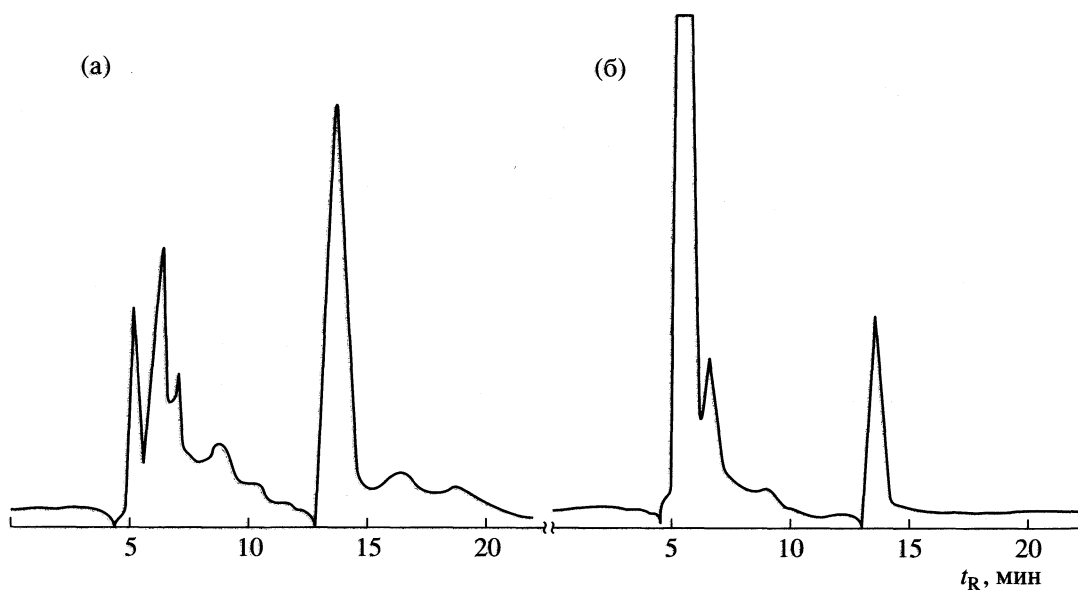


Рис. 2. Хроматограммы образца ФК, растворенного в 0.02 М растворе Na_2HPO_4 с pH 3.0 (а) и 7.0 (б).

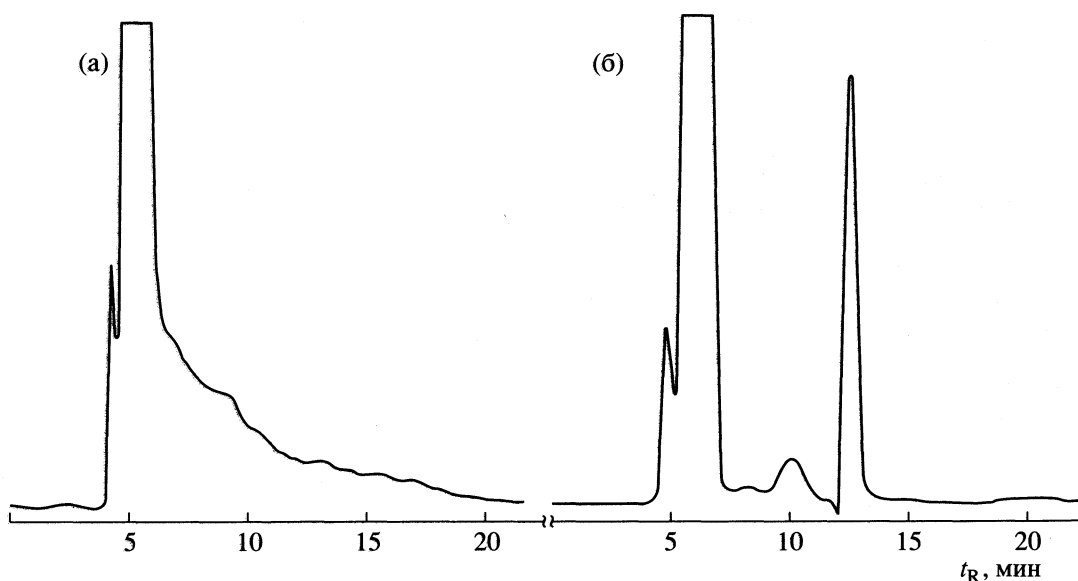


Рис. 3. Хроматограммы образца ФК, растворенного в подвижной фазе с pH 7.0 (а) и в водно-ацетонитрильном растворе (60 : 40) (б).

чина pH хроматографической системы полностью контролировалась значением pH ПФ, находившейся в избытке по сравнению с объемом вводимого в колонку образца (5 мкл), т.е. величина pH образца не должна была оказывать влияния на разделение в данных хроматографических условиях.

В тех же хроматографических условиях исследовались растворы данного образца ФК в ПФ и в водно-органических смесях. Во всех случаях разделение ФК происходило по-разному. На рис. 3 для примера приведены хроматограммы, раство-

ров ФК в ПФ и в водно-ацетонитрильной смеси (60 : 40). Подобная зависимость хроматографического разделения от кислотности и состава растворителя, в котором растворен образец ФК, приводит к выводу, что в водных растворах ФК существует в виде ассоциатов различной массы. Склонность ФК к образованию высокомолекулярных ассоциированных соединений отмечалась и ранее [13]. Изменение кислотности или добавление органического растворителя, по-видимому, вызывает молекулярно-массовое перераспределение между ассоциатами, и при вводе в хро-

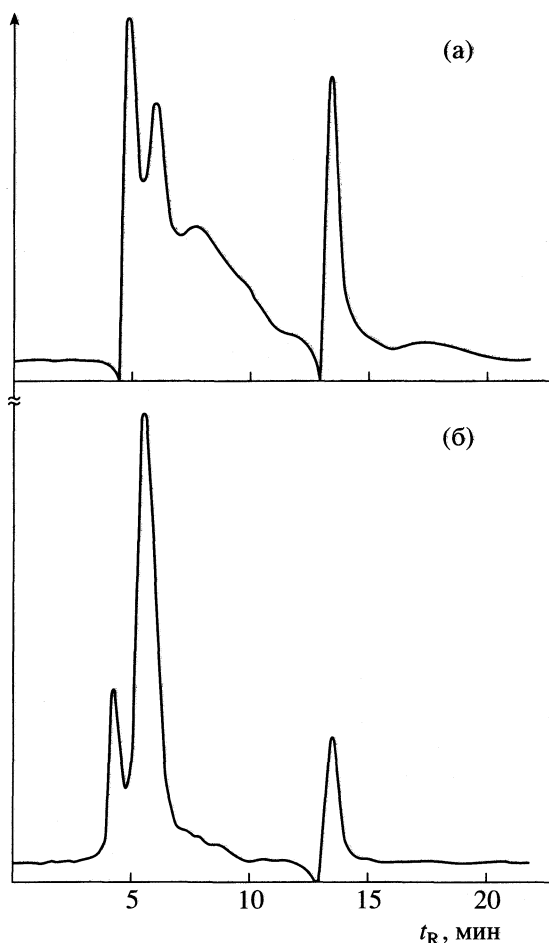


Рис. 4. Хроматограммы препаративно выделенной фракции 1, соответствующей пику 1 на рис. 1в, при различных значениях pH подвижной фазы: а – 3.0, б – 7.0.

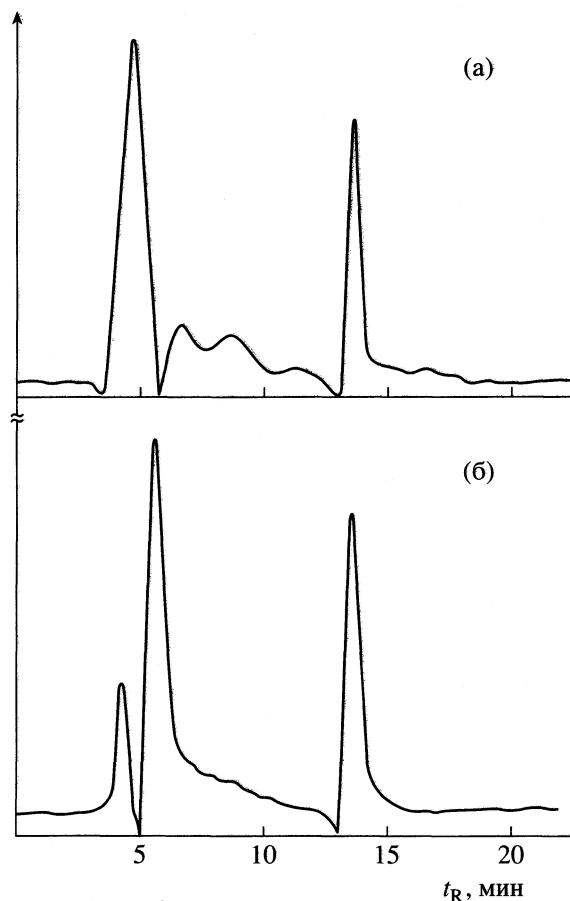


Рис. 5. Хроматограммы препаративно выделенной фракции 5, соответствующей пику 5 на рис. 1в, при различных значениях pH подвижной фазы: а – 3.0, б – 7.0.

матографическую колонку ФК попадают на поверхность сорбента уже в виде ассоциатов с молекулярными массами, отличными от первоначальных, что отображается на хроматографической картине. Пики на рис. 1, таким образом, по видимому, принадлежат не индивидуальным соединениям, составляющим ФК, а высокомолекулярным ассоциатам, способным к дальнейшему разделению. С целью обоснования данного предположения препаративно собирались ВЭЖХ-фракции, соответствующие пикам 1 и 5 на рис. 1в. (Следует отметить, что обе фракции были окрашены в характерный для ФК цвет.) После очистки от компонентов ПФ каждая фракция вновь вводилась в хроматограф. Результаты приведены на рис. 4 и 5. Видно, что каждая препаративно выделенная фракция вновь делится.

Как было отмечено выше, ФК являются сложными полидисперсными полифункциональными органическими соединениями и не могут быть описаны одной уникальной формулой. Однако было бы ошибочно рассматривать ФК как про-

сто сложную смесь сходных по свойствам соединений. ФК следует рассматривать прежде всего как единое целое. Полученные результаты, дополняемые литературными данными позволяют сделать предположение о том, что в водных растворах ФК существует в виде равновесной системы высокомолекулярных ассоциатов различной массы. Удаление любой части данной системы или изменение кислотности приводит к молекулярно-массовому перераспределению, стремящемуся перевести систему в состояние нового равновесия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Махарадзе Г.А., Варшал Г.М., Сунаташвили Г.Д. // Гидрохим. материалы. 1989. Т. 106. С. 22.
2. Leenheer J.A. // Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs / Ed. by L.A. Baker. Advances in Chemistry Series № 237. Amer. Chem. Soc. 1994. P. 196.

3. Варшал Г.М., Сенявин М.М., Ярцева Р.Д. // Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972.
4. Bresnahan W.T., Grant C.L., Weber J.H. // Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 1675.
5. Andreux F., Scheunert I., Adrian P., Schiavon M. // Fate and Prediction of Environmental Chemicals in Soils, Plants, and Aquatic Systems / Ed. by M. Mansour. Lewis Publishers, 1993. P. 133.
6. Senesi N. Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and Their Influences on Contaminant Behaviour / Ed. by A.J. Beck, K.C. Jones, M.H.B. Hayes, U. Mingelgrin. The Roy. Soc. Chem. 1993. P. 73.
7. Reddy M.M., Leenheer J.A., Malcolm R.L. // Humic Substances in the Suwannee River. Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures / Ed. by R.C. Averet, J.A. Leenheer, D.M. McKnight, K.A. Thorn. Open File Report 87-557, U.S. Geological Survey: Denver, CO, 1989. P. 147.
8. Aiken G.R., Malcolm R.L. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. P. 2177.
9. Leenheer J.A., McKnight D.M., Thurman E.M., MacCarthy P. // Ibid. P. 331.
10. Leenheer J.A., Wershaw R.L., Reddy M.M. // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 29. P. 393.
11. Langford C.H., Gamble D.S., Underdown A.W., Lee S. // Aquatic and Terrestrial Humic Materials / Ed. by R.F. Christman, E.T. Gjessing. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor-MI, 1983. P. 219.
12. Miles C.J., Brezonik P.L. // J. Chromatogr. 1983. V. 259. P. 499.
13. Варшал Г.М., Инцирвели Л.Н., Сироткина И.С. и др. // Геохимия. 1975. № 10. С. 1581.
14. Adamic M.L., Bartak D.E. // Anal. Chem. 1985. V. 57. P. 279.
15. Smith B., Warwick P. // J. Chromatogr. 1991. V. 547. P. 203.
16. Lombardi A.T., Morelli E., Balestreri E., Seritti A. // Environ. Technol. 1992. V. 13. P. 1013.
17. Saleh F.Y., Ong W.A., Chang D.Y. // Anal. Chem. 1989. V. 61. № 24. P. 2792.
18. Saleh F.Y., Ong W.A., Kim I., Haj-Mahmoud Q. // Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment, Lecture Notes in Earth Sciences / Ed. by B. Allard, H. Boren, A. Grimvall. 1991. V. 33. P. 47.
19. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С., Ярцева Р.Д. // Гидрохим. материалы. 1973. Т. 59. С. 143.
20. Revia R.L., Makharadze G.A. // Talanta. 1999. V. 48. P. 409.
21. Ephraim J.H., Pettersson C., Norden M., Allard B. // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 29. P. 622.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 534.1:577.3:517.9

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС И ФОРМИРОВАНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2000 г. А. И. Лобанов, Т. К. Старожилова, А. П. Черняев

*Московский физико-технический институт (государственный университет),
Долгопрудный Московской области*

Поступила в редакцию 29.09.99 г.

Рассмотрена математическая модель формирования диссипативных структур (ДС) в растворе электролитов под влиянием наложенного на систему внешнего периодического электрического поля. На основе анализа модельной линейной системы уравнений найдены условия возникновения параметрического резонанса, приводящего к образованию ДС. Эффект проиллюстрирован численными расчетами, проведенными для модифицированной системы “брюсселятор”. Показано, что при таком резонансе возможно формирование ДС даже в случае, если система устойчива по Тьюрингу.

Для современной теоретической биофизики актуальной является проблема воздействия сверхслабых электромагнитных полей на живые объекты. На возможность такого воздействия указывают экспериментальные данные [1]. Вместе с тем теория такого воздействия далека от завершения. В физических системах важную роль играют резонансные воздействия, когда при некоторых частотах вынуждающей силы амплитуда колебаний системы значительно увеличивается. Аналогичные модели для биологических систем, описываемых системами обыкновенных дифференциальных уравнений, также рассматривались, например, модели периодического электрического воздействия на клеточные мембраны [2, 3].

Известно, что электрическое поле оказывает влияние на характер протекания химических реакций в растворах. В работе [4], по-видимому, впервые была аккуратно сформулирована задача о влиянии электрических полей на структуры типа бегущих волн. Было показано, что внешние электрические поля играют существенную роль при протекании реакции в электролитах. Было показано также, что при высокой концентрации ионов можно пользоваться приближением электронейтральности среды. При уменьшении концентраций существенную роль начинают играть локальные нарушения электронейтральности и самосогласованные члены в уравнениях для поля (потенциал Планка в терминологии [4]). Тем не менее в большинстве работ по моделированию электрических воздействий на системы, описываемые уравнениями типа “реакция–диффузия”, применяется модель воздействия стационарного электрического поля на квазинейтральную среду. Такой подход принят, например, в сравнительно недавних исследованиях [5–8]. Роль постоянного

внешнего поля обсуждалась также в работах школы И.Р. Пригожина. В [9] сделан вывод о влиянии постоянного поля на стационарные состояния: при энергии внешнего воздействия порядка энергии внутренних флуктуаций возможен переход к качественно новому состоянию системы.

Тем не менее ряд интересных эффектов не может быть описан на основе простейших моделей, требуется либо привлечение дополнительных гипотез, либо усложнение модели. Даже в условиях квазинейтральной среды существенную роль может играть нестационарность электрического поля. Ниже мы покажем, что и в линейном приближении (без учета самосогласованных слагаемых в уравнении для поля) при выполнении некоторых соотношений для частот внешнего воздействия и параметров химической части системы возможно формирование неоднородных структур за счет резонанса.

Ранее нами был рассмотрен случай внутреннего резонанса в модели свертывания крови [10]. Было показано, что резонанс проявляется при равенстве коэффициентов диффузии участвующих в реакции веществ и при наличии специфических требований к реакционной части системы. В данной работе будет показано, что параметрический резонанс в системе типа “реакция–диффузия” обладает большей общностью, чем внутренний резонанс. На основании сделанных предварительных оценок формирование структур за счет резонансного параметрического электрического воздействия было обнаружено в численном эксперименте. При этом мы применяли уравнения [11], близкие по форме записи к [4].

МОДЕЛЬНАЯ СИСТЕМА. ЛИНЕЙНЫЙ АНАЛИЗ

Вначале рассмотрим эффекты, которые возможно оценить по линейному приближению. Рассмотрим модельную систему следующего вида. Пусть n_1 – концентрация положительных ионов, n_2 – отрицательных. В системе имеются только два заряженных компонента, которые могут вступать между собой и нейтральными комплексами в химические реакции. Химические реакции в приведенной ниже системе играют роль нелинейных источников.

Уравнения пространственно-временной динамики распределений ионов для дальнейшего удобно записать в следующем безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} - B_1 E_{\text{out}} \frac{\partial n_1}{\partial x} - B_1 E_s \frac{\partial n_1}{\partial x} - \\ &\quad - B_1 / \epsilon n_1 (n_1 - n_2) + f_1(n_1, n_2), \\ \frac{\partial n_2}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2} + B_2 E_{\text{out}} \frac{\partial n_2}{\partial x} + B_2 E_s \frac{\partial n_2}{\partial x} - \\ &\quad - B_2 / \epsilon n_2 (n_2 - n_1) + f_2(n_1, n_2), \\ \frac{\partial E_s}{\partial x} &= \frac{1}{\epsilon} (n_1 - n_2), \end{aligned} \quad (1)$$

где D_1, D_2 – безразмерные коэффициенты диффузии, B_1 и B_2 – безразмерные подвижности ионов, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды. Внешнее поле является заданной функцией лишь времени, так как из условия $\text{div } \mathbf{E} = 0$ оно не зависит от координаты x . Такой вид уравнений отличается от применяемых в большинстве работ наличием дополнительных слагаемых в правой части первого и второго уравнений. Они (третье и четвертое слагаемые) описывают вклад самосогласованного (планковского по терминологии [4]) поля. Введение двух слагаемых вместо одного удобно для дальнейших выкладок.

Введем новые переменные $u = n_1 - n_{10}$, $v = n_2 - n_{20}$. Фактически мы линеаризуем систему в окрестности равновесия, когда выполнено условие $f_1 = 0, f_2 = 0$. В первом порядке малости по u, v должно также выполняться условие электронейтральности. С учетом этого в новых обозначениях система примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - e_0 \cos(\omega t) \frac{\partial u}{\partial x} + f_1(u, v), \\ \frac{dv}{dt} &= D \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + D e_0 \cos(\omega t) \frac{\partial v}{\partial x} + f_2(u, v), \end{aligned} \quad (2)$$

где $D = D_2/D_1$.

Система (2) может описывать, например, реакции в распределенной системе (примембранном

слое). При этом параметрическое воздействие с частотой ω обеспечивается колебаниями электрического поля в падающей на мембрану плоскополяризованной электромагнитной волне, чья плоскость поляризации параллельна плоскости мембраны. Подвижности ионов могут быть различными, что учтено введением коэффициента D . Далее метод исследования совпадает с классическим при исследовании задачи Коши для (2) на устойчивость по Тьюрингу. Линеаризуем (2) в окрестности устойчивого положения равновесия точечной системы ($f_1(u, v) = 0, f_2(u, v) = 0$ или $u = 0, v = 0$):

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - e_0 \cos \omega t \frac{\partial u}{\partial x} + au + bv, \\ \frac{dv}{dt} &= D \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + D e_0 \cos \omega t \frac{\partial v}{\partial x} + cu + dv. \end{aligned} \quad (3)$$

Мы получили линейную систему с переменными коэффициентами, для которой по-прежнему рассматривается задача Коши. Константы a, b, c, d вычисляются как соответствующие компоненты матрицы Якоби $\frac{\partial f_i}{\partial u_j}(0, 0)$. Делая преобразование Фурье (в интегральном смысле), в качестве следствия системы (3) получаем линейную неавтономную систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= -k^2 U + i k e_0 U \cos \omega t + aU + bV, \\ \frac{dV}{dt} &= -D k^2 V - i k e_0 D V \cos \omega t + cU + dV. \end{aligned} \quad (4)$$

Введем для краткости обозначения $\mu = (a + d)/2$, $v = [-4bc - (a - d)^2]^{1/2}/2$. Подразумевается, что система является устойчивой (по Тьюрингу), и для нее $\mu = (a + d)/2 < 0, -4bc - (a - d)^2 > 0$.

Из первого уравнения системы (4) выражаем V :

$$V = \frac{1}{b} \left\{ \frac{dU}{dt} + U(k^2 - i k \cos \omega t - a) \right\}. \quad (5)$$

Подставляя затем (5) во второе из уравнений (4), для U получаем линейное неавтономное уравнение второго порядка с комплексными коэффициентами:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 U}{dt^2} &+ \{ (1 + D)k^2 + i k e_0 R \cos \omega t - \\ &- (a + d) \} \frac{dU}{dt} + \{ D k^4 - (aD + d)k^2 + \\ &+ (ad - bc) + D k^2 e_0^2 \cos^2 \omega t \} U + \\ &+ i k e_0 \{ (d - aD) \cos \omega t + \omega \sin \omega t \} U = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где $R = D - 1$.

Конечно, уравнение (6) сложно для аналитического исследования. Однако нам необходимо найти условие существования параметрического резонанса, для чего разложим (6) в асимптотический ряд по степеням k , считая на первых порах k малым. Так как нас интересуют лишь крупномасштабные структуры, которым соответствуют малые k , такой подход оправдан. Получающиеся коэффициенты ряда, в свою очередь, от k зависеть не могут [12].

Выписывая уравнения при нулевой и первой степенях k , получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 U_0}{dt^2} - 2\mu \frac{dU_0}{dt} + (ad - bc)U_0 &= 0, \\ d^2 U_1/dt^2 - 2\mu dU_1/dt + (ad - bc)U_1 &= \\ &= ie_0 \left[-R \cos \omega t \frac{dU_0}{dt} - \right. \\ &\quad \left. - (d - aD) \cos \omega t U_0 - \omega \sin(\omega t) U_0 \right], \\ &\dots\dots\dots, \\ U &= U_0 + kU_1 + k^2 U_2 + \dots, \end{aligned} \quad (7)$$

При сделанных выше предположениях о свойствах устойчивости точечной системы легко выписывается решение для U_0 :

$$U_0 = \exp(\mu t)(C_{10} \sin vt + C_{20} \cos vt),$$

где константы C определяются из фурье-образов начальных условий системы (3) путем разложения их в асимптотические ряды по k . Заметим, что неравенство нулю хотя бы одной из произвольных констант в этом выражении автоматически означает, что не просто имеется однородное состояние с небольшим начальным возмущением, а система как целое отклонена от состояния равновесия в начальный момент. Это обстоятельство очень существенно, на него мы обратим внимание в дальнейшем.

Итак, нам надо найти решение неоднородного дифференциального уравнения

$$\begin{aligned} \frac{d^2 U_1}{dt^2} - 2\mu \frac{dU_1}{dt} + (ad - bc)U_1 &= \\ &= (ie_0/2) \exp(\mu t) \{ A_+ \sin(v + \omega)t + \\ &\quad + B_+ \cos(v + \omega)t + A_- \sin(v - \omega)t + \\ &\quad + B_- \cos(v - \omega)t \}, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} A_{\pm} &= C_{10}(aD - d) - R(C_{10}\mu - C_{20}v) \pm C_{20}\omega, \\ B_{\pm} &= C_{20}(aD - d) - R(C_{10}v + C_{20}\mu) \mp C_{10}\omega. \end{aligned}$$

Видно, что в правой части (8) вынуждающая сила есть суперпозиция четырех колебаний. В общем случае система легко решается. В решении уравнения (8) возможно появление резонансных членов при условии, когда одна из частот вынуждающей силы совпадает с собственной частотой колебаний системы, что, очевидно, возможно в случае $\omega = \pm 2v$.

В случае резонанса частное решение неоднородного уравнения представимо в виде:

$$\begin{aligned} U_{1ч} &= \frac{ie_0 t \exp(\mu t)}{4v} \{ B_+ \sin vt + A_+ \cos vt \} - \\ &\quad - \frac{ie_0 \exp(\mu t)}{16v^2} \{ A_- \sin 3vt + B_- \cos 3vt \}, \end{aligned} \quad (9)$$

т.е. в случае резонанса возбуждаются колебания с собственной частотой системы v и с утроенной собственной частотой при воздействии на нее внешнего поля с частотой, вдвое превышающей собственную. Равенство коэффициентов диффузии ($D = 1$) не устраняет явления параметрического резонанса. Из (9) следует, что максимального значения амплитуда достигает при $t = -2/(a + d) = -1/\mu$, далее амплитуда осцилляций экспоненциально убывает. Она также прямо пропорциональна амплитуде приложенного внешнего поля e_0 .

Произвольные константы C определяются из разложения начальных условий для задачи Коши (3) в ряды Фурье. Отметим, что если внешнее поле отсутствует, то получается ряд по четным степеням k , сумма которого есть решение известного дисперсионного соотношения для систем "реакция-диффузия", возникающего при исследовании системы на устойчивость по Тьюрингу.

Отметим еще одну интересную черту получившегося соотношения (9). Оно накладывает определенные требования на вид начального возмущения системы. Если его среднее значение на рассматриваемом интервале равно нулю, то в первом порядке по волновому числу k резонанс невозможен. В линеаризованной системе этот запрет касается возмущений любой амплитуды. В нелинейном случае высокоамплитудные возмущения могут привести к появлению резонанса при частоте $2v$ за счет влияния резонансных эффектов более высоких порядков по k .

Заметим также, что в рассматриваемой системе члены, описывающие самосогласованное поле, вносят неявный вклад в резонансные эффекты. Они играют существенную роль на начальном этапе развития процесса. За счет них происходит, хотя и небольшое, смещение положения равновесия системы. Тем самым они увеличивают среднее значение начального возмущения равновесия реакционной системы.

Пусть теперь

$$U \approx U_0(t) + ike_0 U_1(t).$$

Проводя обратное преобразование Фурье, имеем

$$U \approx \frac{1}{2\pi} \left[U_0(t) \delta(x) - e_0 U_1(t) \frac{d}{dx} \delta(x) \right].$$

Первые два члена асимптотического разложения определяют отклик системы на элементарное возмущение. Электрические поля, как и следовало ожидать, влияют на градиенты концентрации.

Очевиден и недостаток подобного анализа. Резонансная частота в этом приближении не зависит от k – волнового числа структуры. Казалось бы, что такая зависимость должна иметь место, тем более что она действительно наблюдается в численных экспериментах. Для ликвидации этого дефекта и выяснения характера подобной зависимости можно поступить следующим образом. Раскладывая (5) в асимптотический ряд e_0 , имеем

$$\begin{aligned} d^2 U_0 / dt^2 + \{ (1 + D)k^2 - (a + d) \} dU_0 / dt + \\ + \{ Dk^4 - (aD + d)k^2 + (ad - bc) \} U_0 = 0, \\ d^2 U_1 / dt^2 + \{ (1 + D)k^2 - (a + d) \} dU_1 / dt + \\ + \{ Dk^4 - (aD + d)k^2 + (ad - bc) \} U_1 = \\ = -ikR \cos(\omega t) dU_0 / dt - \\ - (ik(d - aD) \cos \omega t + ik\omega \cos \omega t) U_0 \end{aligned}$$

и т.д.

Процедура решения этой рекуррентной последовательности обыкновенных дифференциальных уравнений аналогична описанной выше. Решение нулевого порядка по e_0 есть

$$U_0 = \exp(\mu t) (C_{10} \sin \nu t + C_{20} \cos \nu t),$$

где

$$\begin{aligned} \mu &= (a + d - (1 + D)k^2) / 2, \\ \nu &= \{ -4bc - [(1 - D)k^2 - (a - d)]^2 \}^{1/2} / 2. \end{aligned}$$

Дальнейшие рассуждения аналогичны, резонансное значение в приближении первого порядка $\omega = 2\nu(k)$, при этом с ранее полученной оценкой оно совпадает лишь в случае $k = 0$ или $D = 1$. Таким образом, при воздействии на систему с различными частотами возможно возбуждение структур с различными волновыми числами. Существует ли нижняя граница резонансных частот, существенным образом зависит от системы. Заметим также, что из модифицированной оценки следует, что с ростом абсолютного значения k уменьшается время достижения максимума амплитуды неоднородностей. “Выживать” при таких

резонансах должны самые длинноволновые из возбуждавшихся гармоник.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Рассмотрим теперь результаты численных экспериментов с системой (1) при $D_1 = D_2 = D$ и $B_1 = B_2 = B$. В качестве базовой модели естественно было выбрать модель брюсселятор Лефевра–Пригожина. Электрические взаимодействия в (1) учитывались в форме, аналогичной [11]. Функции, описывающие химические реакции, имели вид

$$f_1(n_1, n_2) = \alpha + n_1^2 n_2 - (\beta + 1)n_1,$$

$$f_2(n_1, n_2) = n_1^2 n_2 + \beta n_1.$$

Проводились численные расчеты также и без учета членов, связанных с самосогласованным полем. В качестве граничных условий для системы были выбраны условия равенства нулю диффузионных потоков реагентов на границах отрезка интегрирования и условия периодичности потенциала самосогласованного поля. Такие граничные условия (наряду с условиями периодичности) применяются в большинстве расчетных работ [5–8]. Авторам представляются более физическими условия равенства нулю полного потока частиц через границу. Однако основные эффекты влияния параметрического внешнего воздействия на систему можно проиллюстрировать и при такой постановке смешанной задачи. Параметры, при которых проведена основная масса численных экспериментов, принимались следующими: $D = 10^{-4}$, $B = 10^{-3}$, $\varepsilon = 1$, $\alpha = 2$, $\beta = 2.5$.

Все величины безразмерные. При данных значениях параметров физически структуры реализуются на масштабах порядка нескольких дебаевских длин. Это обстоятельство, однако, не является существенным, так как резонансные эффекты имеют место в достаточно широком диапазоне параметров. Константы в реакционной части модели “брюсселятор” соответствуют устойчивому фокусу в точечной модели. Ввиду равенства коэффициентов диффузии неустойчивость Тьюринга также не проявляется. В системе устанавливается пространственно-однородное стационарное состояние.

Рассмотрим теперь влияние переменного электрического поля на систему. Пусть зависимость внешнего поля от времени имеет вид $E(t) = E_0 \cos \omega t$. При малых амплитудах воздействия или высоких частотах в системе устанавливается стационарное пространственно-однородное состояние.

В отличие от случая без электрического поля на начальном этапе вместо случайно распределенного возмущения возникает малоамплитудная структура. Максимальное значение отклонения

концентрации от стационарного значения примерно пропорционально амплитуде поля, как это и следует из оценки (9). Со временем структура исчезает – влияет экспоненциальный множитель в (9). Однако при некоторых значениях амплитуды приложенного поля уменьшение амплитуды концентрационных структур компенсируется ростом неоднородности за счет автокаталитических реакций. Возникает “почти стационарная” диссипативная структура – амплитуды максимумов и минимумов остаются постоянными, а их форма и положение испытывают небольшие периодические изменения с частотой, совпадающей с частотой приложенного поля. Образование такой структуры при малом случайном начальном возмущении пространственно-одномерного стационарного состояния показано на рис. 1. Безразмерная амплитуда внешнего поля 3.8, частота колебаний 3.12.

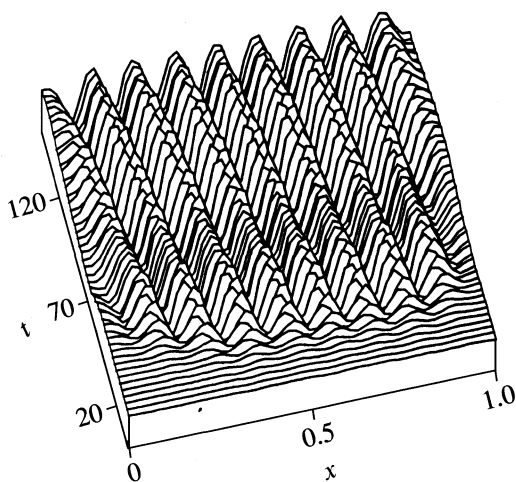


Рис. 1. Нестационарные структуры в модели “брюсселятор” в случае, когда самосогласованным полем можно пренебречь.

В случае $B = 10^{-2}$ влияние самосогласованного поля существенно. Система становится более чувствительной к внешним воздействиям. Кроме того, существенными становятся резонансные гармоники более высоких частот. Для частоты внешнего воздействия, равной 3.0, и напряженности поля 0.8 образование периодически делящихся нестационарных структур показано на рис. 2. Видны возбуждавшиеся гармоники утроенной частоты, которые приводят к периодическому делению структур.

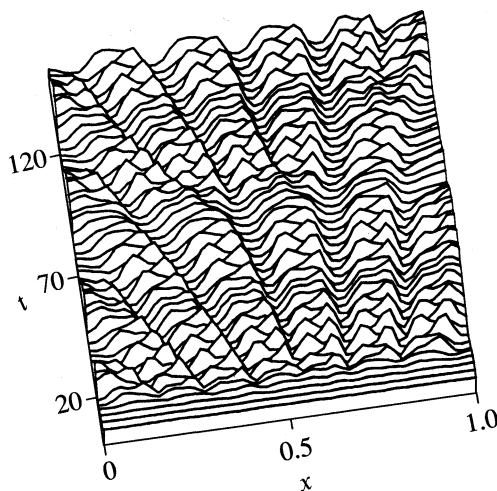


Рис. 2. Нестационарные структуры в модели “брюсселятор”, в случае, когда вклад самосогласованного поля велик.

Критическая величина амплитуды внешнего электрического поля, при которой формируются неоднородности большой амплитуды, определяемой химическими параметрами “брюсселятора”, зависит от частоты и имеет выраженный резонансный характер. На рис. 3 приведена диаграмма решений в плоскости “частота–амплитуда” для случая $B = 10^{-3}$. Независящая от волнового числа оценка резонансной частоты (9) показана тонкой линией. Второй тонкой линией показана частота 3ω . Несмотря на то, что при выбранных значениях параметров задачи и модернизированная оценка резонансной частоты не зависит от волнового числа, в вычислительном эксперименте проявляется зависимость числа структурных элементов от частоты. Сплошными вертикальными линиями показаны границы областей, в которых формируются структуры из 6, 7, ..., 12 элементов.

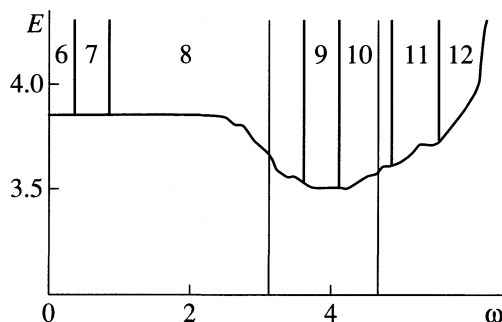


Рис. 3. Зависимость структур, формирующихся в модели “брюсселятор”, от амплитуды и частоты приложенного внешнего электрического поля. Цифрами обозначено число формирующихся структурных элементов.

Из оценки (9) также следует, что максимального воздействия на систему можно добиться при постоянном воздействии, т.е. при $\omega = 0$. Численное решение системы (1) при близких к нулю частотах и тех же амплитудах показывает существование узкой (по частоте) области, в которой в ответ на приложенное поле формируется волна переключения, определенная в работе [13] как волна переключения между доменами типа Хоп-

фа и типа Тьюринга. При этом тьюринговский домен полностью вытеснялся из рассматриваемой области, и в системе устанавливалось равновесное состояние.

В области амплитуд внешнего поля, показанных на рис. 1, члены с самосогласованным полем практически не влияют на результат вычислений. Однако при увеличении амплитуды наличие членов, связанных с планковским (самосогласованным) потенциалом, может сильно изменить картину процесса. Так, при наличии самосогласованных членов и достаточно больших значениях амплитуды приложенного поля в системе наблюдаются делящиеся структуры, колебания с утроенной частотой (существование их следует из оценки (9)) и различные виды бегущих волн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конечно, предложенный механизм воздействия слабых электрических полей не претендует на полноту теоретического описания. Однако нам представляется интересным факт образования диссипативных структур (ДС) под влиянием периодического воздействия в устойчивой по Тьюрингу системе.

На основании линейного анализа системы сделан вывод о возможности возникновения нестационарных ДС в системе типа "реакция-диффузия" под влиянием внешнего периодического электровоздействия. В численных расчетах такой эффект действительно проявляется. Вместе с тем остается открытым вопрос о классе нелинейных функций, описывающих кинетику химических реакций, допускающих построение ДС за счет параметрического резонанса. Возникает также во-

прос о роли граничных условий при моделировании резонансного образования ДС.

Авторы выражают благодарность Г.Ю. Ризниченко и Т.Ю. Плюсниной за многочисленные полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоселова Е.Г., Фесенко Е.Е. // Биофизика. 1998. Т. 43. № 6. С. 1132.
2. Маркевич Н.И., Сельков Е.Е. // Там же. 1983. Т. 28. № 2. С. 260.
3. Plusnina T.Yu., Ryznichenko G.Yu. // Bioelectrochem. Bioenerg. 1994. V. 35. P. 39.
4. Ортолева П., Шмидт С. // Колебания и бегущие волны в химических системах. М.: Мир, 1988. С. 365.
5. Münster A.F., Hasal P., Šnita D., Marek M. // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. № 1. P. 546.
6. Münster A.F., Watzl M., Schneider F.W. // Phys. Scripta. 1996. V. T67. P. 58.
7. Ševčíková H., Kosek J., Marek M. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 5. P. 1666.
8. Schmidt B., Müller S. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 4. P. 4390.
9. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир, 1990. 344 с.
10. Лобанов А.И., Старожилова Т.К., Черняев А.П. // Математическое моделирование. 1999. Т. 11. № 7. С. 75.
11. Лобанов А.И., Плюснина Т.Ю., Ризниченко Г.Ю. и др. // Биофизика. 2000. Т. 45. № 3. С. 495.
12. Олвер Ф. Асимптотика и специальные функции. М.: Наука, 1990. 528 с.
13. Heidemann G., Bode M., Purwins H.-G. // Phys. Lett. A. 1993. V. 177. № 3. P. 225.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК ДНК–КАТИОННЫЙ АМФИФИЛ МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ АДсорбЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ

© 2000 г. Л. И. Шабарчина*, М. М. Монтрель*, Г. Б. Сухоруков**,
И. В. Савинцев*, Б. И. Сухоруков*

Российская академия наук

* *Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино-на-Оке*

** *Институт кристаллографии, Москва*

Поступила в редакцию 27.09.99 г.

Методом поочередной адсорбции на твердую подложку нуклеиновой кислоты и катионного амфифила получены мультислойные пленки ДНК–гексадециламин и ДНК–гексадецилтриметиламмоний бромид. С помощью УФ-спектров изучен их рост. На основании данных малоуглового рентгеновского рассеяния, ИК- и УФ-спектроскопии определены межслоевые расстояния и установлено конформационное состояние ДНК в этих пленках, изучена их гидратация и стабильность в водных и водно-солевых растворах. Предложены структуры пленок. Показано, что двойная спираль ДНК при формировании мультислойной пленки с гексадециламином расплетается, а с гексадецилтриметиламмоний бромидом сохраняется в В-форме, но с пониженной конформационной лабильностью, ее переход в А-форму при понижении влажности не происходит. Эффект влияния полярной головки амфифила на конформационное состояние ДНК объяснен тем, что в случае гексадециламина имеет место замещение внутримолекулярных Н-связей основание–основание на межмолекулярные Н-связи основание–гексадециламин. Установлено, что мультислойные пленки, содержащие одни и те же компоненты, в зависимости от способа их получения (ленгмюровская технология или поочередная адсорбция на подложку компонентов пленки) существенно различаются по своей структуре.

Разработка новых методов получения мультислойных пленок, содержащих нуклеиновые кислоты, изучение их пространственной организации и свойств представляют интерес как в связи с созданием сенсоров на вещества, тропные к ДНК, РНК и синтетическим полинуклеотидам, так и для конструирования двумерно-упорядоченных систем различных комплексов нуклеиновых кислот, моделирующих некоторые клеточные структуры.

В настоящее время существуют два способа получения таких пленок, содержащих нуклеиновые кислоты. Один из них связан с использованием технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ-метод), который достаточно подробно изложен в ряде обзоров и монографий [1–3]. По этому способу вначале наносят катионный амфирил на поверхность раздела вода–воздух, причем нуклеиновая кислота находится в водной субфазе. Затем, изменяя поверхностное давление, формируют твердый монослой комплекса и с помощью вертикального лифта этот монослой последовательно наносят на подложку. Используя эту технологию, авторы [4–10] получили мультислойные ЛБ-пленки ДНК и полиУ и исследовали их структуру. Другой более простой метод получения состоит в поочередной адсорбции из раствора на твердую подложку поликатиона и нуклеиновой кислоты

[9–12]. Такая пленка получила название полиэлектролитной ПА-пленки.

ЛБ- и ПА-пленки не растворимы или плохо растворимы в воде и водно-солевых растворах, но хорошо гидратируются и проницаемы для различных молекул-лигандов. В случае обратимого связывания лигандов они могут быть многократно использованы как сенсорные элементы. В ЛБ-пленке катионный сурфактант организован в виде амфифильного бислоя, что определяет высокую по сравнению с ПА-пленкой степень пространственной упорядоченности нуклеинового компонента. Это делает ЛБ-пленку более привлекательной для использования в качестве биосенсоров, поскольку изменение этой упорядоченности при связывании нуклеиновыми кислотами тропных к ним молекул приводит к многократному повышению чувствительности сенсора. В этом случае измеряются характеристики самой пленки, а не адсорбированных ею лигандов. Так, регистрация связывания противоопухолевого антибиотика-интеркалятора – дауномицина – ДНК-содержащей мультислойной пленкой по изменению ее пространственной организации методом кругового дихроизма оказалась на два порядка более чувствительной, чем по УФ-поглощению связавшегося дауномицина [10].

В связи с тем, что определяемая амфифильным бислоем структурированность ЛБ-пленки выше, чем ПА-пленки, возникает вопрос: можно ли методом поочередной адсорбции на твердую подложку нуклеиновой кислоты и катионного амфифила получить мультислойную пленку и будет ли в ней катионный сурфактант организован аналогично ЛБ-пленке в виде амфифильного бислоя или иначе. Выяснение этой возможности и является целью данной работы.

Нами были получены мультислойные пленки комплексов ДНК–гексадециламин и ДНК–гексадецилтриметиламмоний бромид путем поочередной адсорбции компонентов комплексов на твердую подложку и исследована их структура методами ИК-, УФ-спектроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ДНК, выделенную из молок осетровых рыб, с молекулярной массой 1.5×10^{-7} и содержащую менее 1% примесей белка и РНК. Раствор ДНК с концентрацией 1–2 мг/мл диализовали при 4°C против 0.1 М NaCl ЭДТА в течение суток, а затем трое суток против 0.01 М NaCl. Проверку нативности и содержания низкомолекулярных примесей проводили по ИК- и УФ-спектрам. Величина гиперхромного эффекта на длине волны 260 нм составляла 38%, $t_{пл} = 85^\circ\text{C}$ в 0.1 М NaCl и фосфатном буфере. Денатурированную ДНК получали нагреванием раствора нативной ДНК в кипящей водяной бане в течение 30 мин с последующим быстрым охлаждением во льду. В работе использовали 1-гексадециламин (ГДА) и полиэтиленимин гидрохлорид (ПЭИ), оба – фирмы “Aldrich”, и гексадецилтриметиламмоний бромид (ГТАБ) фирмы “Sigma”. Неорганизованные обычные пленки ДНК, ГДА и ГТАБ готовили нанесением водных растворов веществ с концентрацией 0.1–1.0 мг/мл на флюоритовые или кварцевые подложки и последующим их высушиванием в эксикаторе. Способ получения организованных мультислойных пленок ДНК–ГДА и ДНК–ГТАБ приведен ниже.

УФ-спектры пленок регистрировали на спектрофотометре “Specord M40”. Рентгеноструктурные исследования проводили на малоугловом рентгеновском дифрактометре с линейным позиционно-чувствительным детектором в геометрии качания [13]. Угловое разрешение детектора составляло 0.02 град, что соответствует пространственному разрешению 0.5 Å.

ИК-спектры ($4000\text{--}900\text{ см}^{-1}$) пленок ДНК, ГДА, ГТАБ и мультислойных пленок ДНК–ГДА и ДНК–ГТАБ регистрировали на спектрофотометре “Specord M80” (Германия). Измерения проводили при различных значениях относительной

влажности (о. в.) воздуха (0–93%). С этой целью флюоритовые пластинки с нанесенными на них пленками ДНК, ГДА, ГТАБ и мультислойными пленками комплексов ДНК–ГДА и ДНК–ГТАБ помещали в герметичные камеры, в которых определенное значение о. в. задавали насыщенными растворами соответствующих солей [14] в воде. Об установлении сорбционного равновесия при заданной о. в. судили по неизменности во времени параметров полос поглощения сорбированной воды в области валентных колебаний ОН-группы при 3400 см^{-1} . Измерение ИК-спектров в интервале от 0 до 93% о. в. проводили на одном и том же образце в режиме последовательного возрастания от комнатной влажности до 93% и последующего понижения до 0% о. в.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формирование и рост мультислойных ПА-пленок ДНК–ГДА и ДНК–ГТАБ. Формирование мультислойных пленок, содержащих ДНК, проводили на положительно заряженных кварцевых и флюоритовых подложках. Для получения поверхностного заряда на подложках их помещали на 20 мин в водный раствор сетчатого полиэтиленимина ($c = 0.5\text{ мг/мл}$), полимерные цепи которого состоят из чередующихся гидрофобных фрагментов и положительно заряженных ионогенных групп. Такой полимер при сорбции из раствора достаточно равномерно покрывает подложку и заряжает положительно ее поверхность. Затем эту подложку помещали в раствор ДНК ($c = 0.2\text{ мг/мл}$) с ионной силой 0.01 М (NaCl) и выдерживали в течение 20 мин. Этого времени достаточно, чтобы установилось сорбционное равновесие для любого полиэлектролита и произошла перезарядка поверхности подложки [15–17]. Причина перезарядки состоит в том, что только часть полимерной цепи оказывается связанной с заряженной подложкой, другая же часть молекулы полиэлектролита контактирует с раствором. Достигаемое за 20 мин сорбционное равновесие характеризуется максимальной нейтрализацией поверхностного заряда подложки. Поверхностный слой становится более организованным и однородным по толщине при высушивании пленки [15–17]. Поэтому после установления сорбционного равновесия в растворе подложку со связанной ДНК тщательно промывали раствором с 0.01 М NaCl от несвязавшейся ДНК, и затем пленку подсушивали на воздухе в течение 15 мин. Полученную таким образом пленку с монослоем ДНК далее погружали в раствор катионного амфифила ($c = 0.1\text{ мг/мл}$) со значением pH 5.7–6.0 и ионной силы 0.01 М NaCl на 20 мин. Пленку на подложке со связанным слоем катионного амфифила промывали раствором 0.01 М NaCl, pH 5.7. Затем высушивали и тем самым завершали формирование пер-

вой пары слоев ДНК–катионный амфифил. Аналогично формировали вторую, третью и n -ю пару слоев ПА-пленок состава ПЭИ–(ДНК–ГДА) $_n$ и ПЭИ–(ДНК–ГТАБ) $_n$.

За включением ДНК в эти пленки и их ростом следили по УФ-спектру. В исследуемой нами области УФ-спектра (220–340 нм) катионный амфифил не поглощает, а следовательно, увеличение оптической плотности (A) с ростом числа слоев в пленке связано как с поглощением только ДНК, так и с отражением падающего излучения поверхностью пленки и его рассеяния. На рис. 1 показано, как изменяется оптическая плотность в максимуме полосы поглощения ДНК (A_{260}) с ростом числа слоев пар n . Видно, что наблюдается линейная зависимость A_{260} от n и для пленки ДНК–ГДА, и для пленки ДНК–ГТАБ, свидетельствующая об их мультислойной однородной организации. По углу наклона эти зависимости различаются между собой. Изменение оптической плотности, приходящееся на каждую формируемую пару слоев, для ПА-пленки ДНК–ГДА больше, чем для ПА-пленки ДНК–ГТАБ. Возможно, это связано с тем, что по сравнению с гексадецилтриметиламмоний бромидом слой гексадециламина, во-первых, больше связывает ДНК и, во-вторых, ее расплетает. В расплетенном состоянии коэффициент поглощения ДНК значительно выше, чем в двухспиральном. Мультислойная организация пленок ДНК–катионный амфифил и предположение о ее расплетении при формировании пленки с гексадециламином находятся в полном соответствии с изложенными ниже результатами рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического исследования этих пленок.

Рентгеноструктурное исследование ПА-пленок ДНК–ГДА и ДНК–ГТАБ. Как видно из рис. 2, на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния от мультислойных ПА-пленок ДНК–гексадециламин и ДНК–гексадецилтриметиламмоний бромид присутствуют брэгговские максимумы, свидетельствующие о периодичности их структурной организации. Это роднит их с мультислойными ЛБ-пленками и отличает от полиэлектролитных ПА-пленок, на кривых малоуглового рассеяния которых отсутствуют брэгговские максимумы [15–17]. Наличие двух острых максимумов на кривой рис. 2а указывает на равенство толщины всех слоев в пленке. Вычисленные из положения этих максимумов по формуле Брэгга значения межслоевого расстояния d для ПА-пленки ДНК–гексадециламин ($d = 34.6 \text{ \AA}$), оказалось существенно меньше величины d для ЛБ-пленки ДНК–гексадециламин ($d = 53 \text{ \AA}$), приведенной в [6], что указывает на различие структурной организации этих двух типов пленок. ЛБ-пленки ДНК были получены с различными алифатическими аминами с длиной углеводородной цепи от C_{16} до

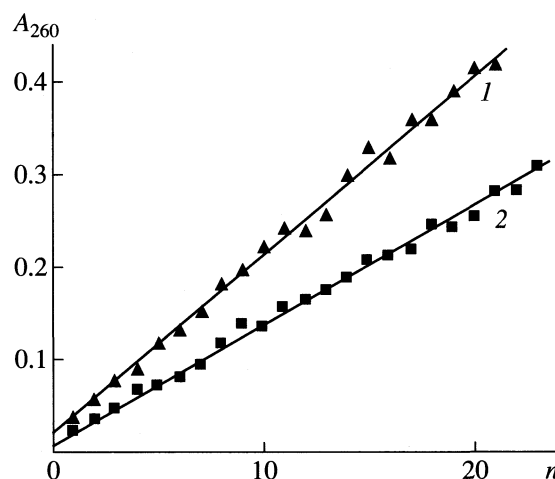


Рис. 1. Изменение оптической плотности мультислойных ПА-пленок ДНК–гексадециламин (1) и ДНК–гексадецилтриметиламмоний бромид (2) в максимуме полосы поглощения ДНК с ростом числа пар слоев n .

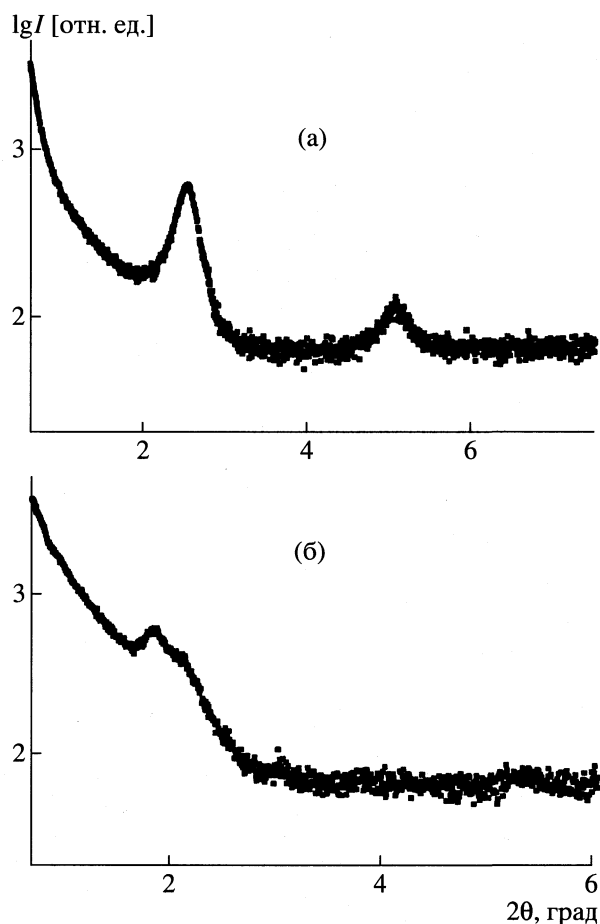


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния от мультислойных ПА-пленок, содержащих 10 пар слоев ДНК–гексадециламин (а) и ДНК–гексадецилтриметиламмоний бромид (б).

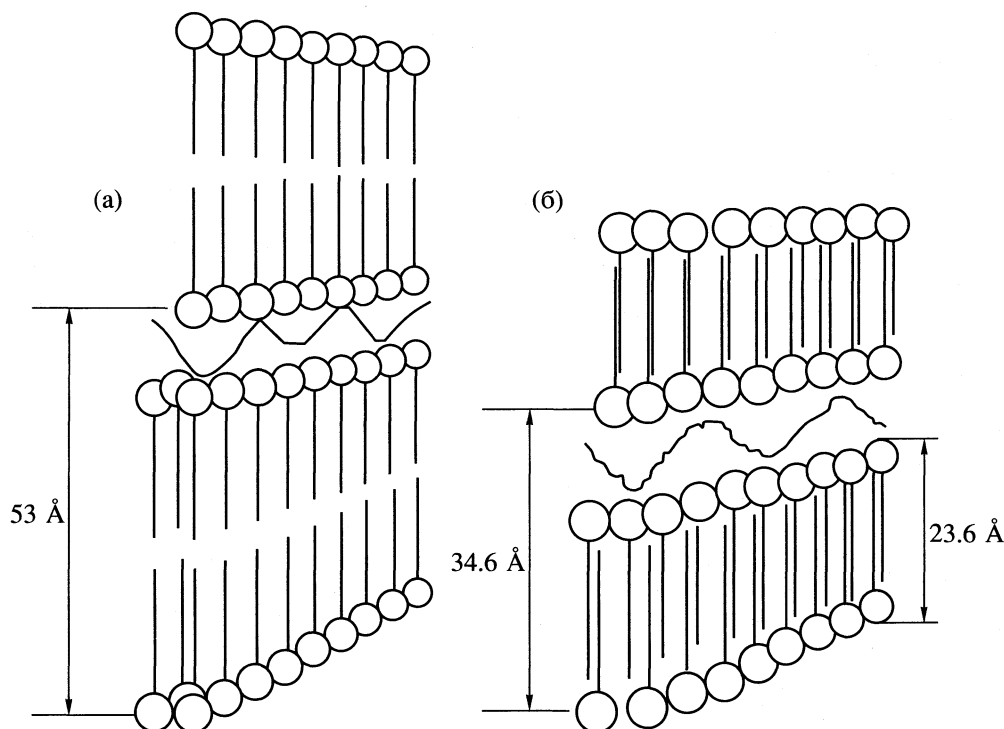


Рис. 3. Основной структурный мотив ЛБ- (а) и ПА-пленок (б) комплексов ДНК–гексадециламин.

C_{24} , и их структура исследовалась многими методами в работах [4, 6, 8]. Было показано, что в структуре ЛБ-пленок ДНК–алифатический амин молекулы амфифила образуют гидрофобный бислой, смыкаясь “хвост к хвосту”. Разделенные им слои полярных головок алифатических аминов взаимодействуют с расплетенными молекулами ДНК, которые, в свою очередь, образуют достаточно однородный по толщине слой макромолекул, ориентированных перпендикулярно молекулам катионного амфифила. Основной структурный мотив такой пленки показан на рис. 3а.

Межслоевое расстояние ПА-пленки ДНК–гексадециламин ($d = 34.6 \text{ \AA}$) свидетельствует о том, что особенностью ее структуры является наличие в ней не бислоя, а монослоя алифатического амина и существования так же как и в ЛБ-пленке ДНК в расплетенном состоянии. Предполагаемая модель такой ПА-пленки представлена на рис. 3б. Если в случае ЛБ-пленки все аминокислотные группы амфифила расположены на поверхности бислоя, то для ПА-пленки лишь каждая вторая аминокислотная группа находится на поверхности монослоя, а следовательно, и положительный заряд на поверхности монослоя в ПА-пленке будет меньше, чем на поверхности бислоя в ЛБ-пленке.

Причина различия структуры мультислойных пленок, полученных по технологии Ленгмюра–Блоджетт и по методу поочередной адсорбции компонентов пленки, состоит, на наш взгляд, в

следующем. По ЛБ-технологии катионные амфифильные молекулы принудительно упорядочиваются на поверхности раздела вода–воздух, ориентируясь в одном направлении за счет внешних сил, прикладываемых к монослою при формировании пленки. Упаковка амфифильных молекул в твердом монослое на поверхности раздела фаз достаточно плотная для того, чтобы при перенесении его на твердую подложку, соседние слои амфифильных молекул не проникали друг в друга. В методе же поочередной адсорбции сорбция катионных амфифилов из раствора на поверхность слоя ДНК происходит в равновесных условиях, близких к тем, которые имеют место при кристаллизации катионных амфифилов из водной фазы. При этом их укладка на слое ДНК происходит в соответствии с принципом наиболее плотной упаковки, который определяет строение молекулярных кристаллов. В кристаллах катионных амфифилов основным мотивом упаковки молекул является ориентация соседних молекул в противоположных направлениях, т.е. “голова–хвост” [18, 19].

Как мы уже отмечали, ЛБ- и ПА-пленки ДНК–гексадециламин, различаясь между собой по пространственной организации катионного амфифила, в обоих случаях содержат ДНК в расплетенной односторонней конформации. Причина расплетения ДНК при формировании мультислойных ЛБ- и ПА-пленок состоит в том, что взаимодействие монослоя алифатического амина с ДНК происходит не только по ее фосфатным

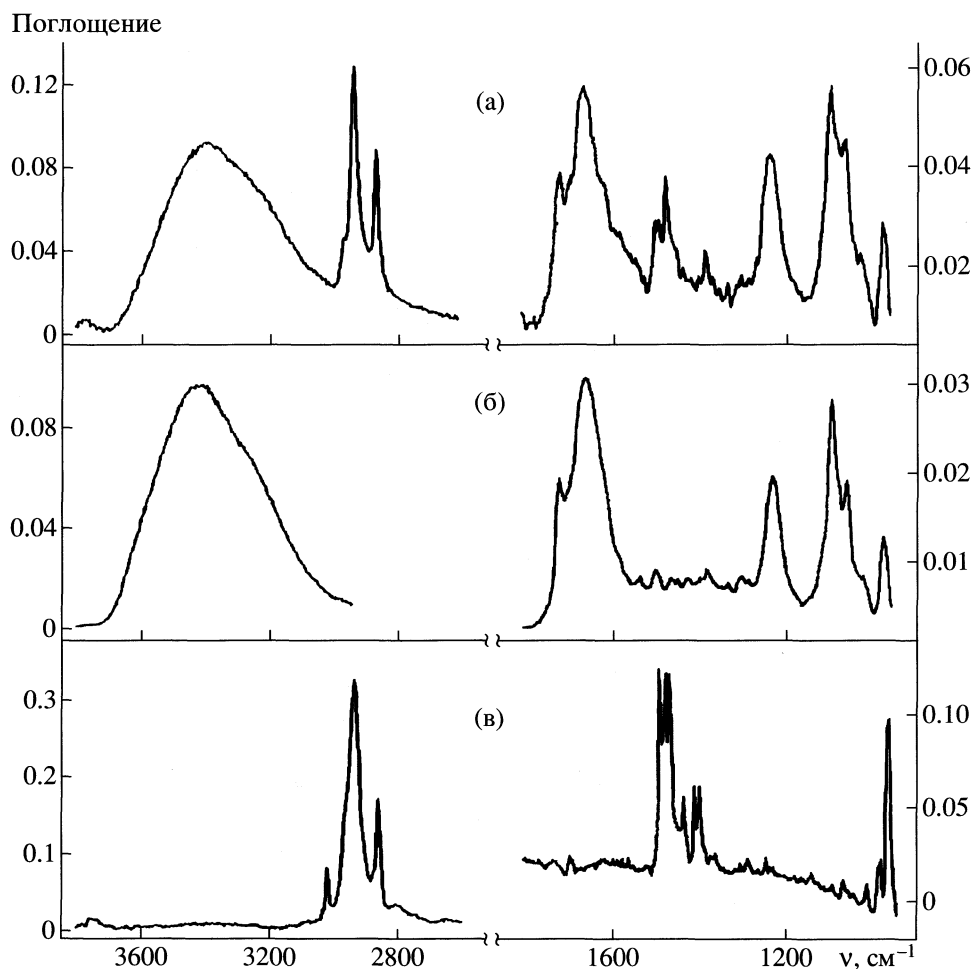


Рис. 4. ИК-спектры при 93% о. в. ПА-пленки ДНК–гексадецилтриметиламмоний бромид (а), нативной ДНК (б) и гексадецилтриметиламмоний бромида (в).

группам, но и по азотистым основаниям. В результате этого замещаются внутримолекулярные Н-связи в А–Т- и Г–Ц-парах на межмолекулярные Н-связи основание–амин и как следствие этого – расплетение ДНК [6, 8, 10]. В соответствии с таким утверждением, замещение водородов аминогруппы амфифила на метильные группы не должно приводить к такому явлению, и соответственно при формировании ПА-пленки нативной ДНК с N-триметилзамещенным амфифилом двойная спираль не будет нарушаться.

Одним из свидетельств этого может служить значение межслоевого расстояния ПА-пленки ДНК–гексадецилтриметиламмоний бромида, полученное из данных малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 2б). Оно составляет 47.9 Å, что хорошо укладывается в структуру мультислойной пленки, составленную из двойной спирали ДНК и монослоя катионного амфифила. Наиболее убедительные данные о конформационном состоянии ДНК в исследуемых пленках были получены нами из анализа их ИК-спектров.

ИК-спектроскопическое исследование мультислойных ПА-пленок ДНК–ГДА и ДНК–ГТАБ. Для того, чтобы ответить на вопрос о том, в каком конформационном состоянии (двухспиральном или расплетенном) находится ДНК в мультислойных пленках, мы получили и проанализировали ИК-спектры мультислойных пленок ДНК–катионный амфифил и составляющих их компонентов: ДНК в нативном и денатурированном состоянии, гексадециламин и гексадецилтриметиламмоний бромид. Спектры были измерены при различной относительной влажности (о. в.). На рис. 4 и 5 приведены ИК-спектры ПА-пленок ДНК–ГТАБ, ДНК–ГДА и пленок нДНК, дДНК, ГДА и ГТАБ при 93% о.в.

Их анализ мы проводили на основе разработанных к настоящему времени ИК-спектроскопических критериев различных конформаций ДНК [21–24]. Одним из показателей двойной спирали нативной ДНК является наличие в ИК-спектре полосы 1712 см⁻¹. Это самая высокочастотная полоса в области кратных связей азотистых основа-

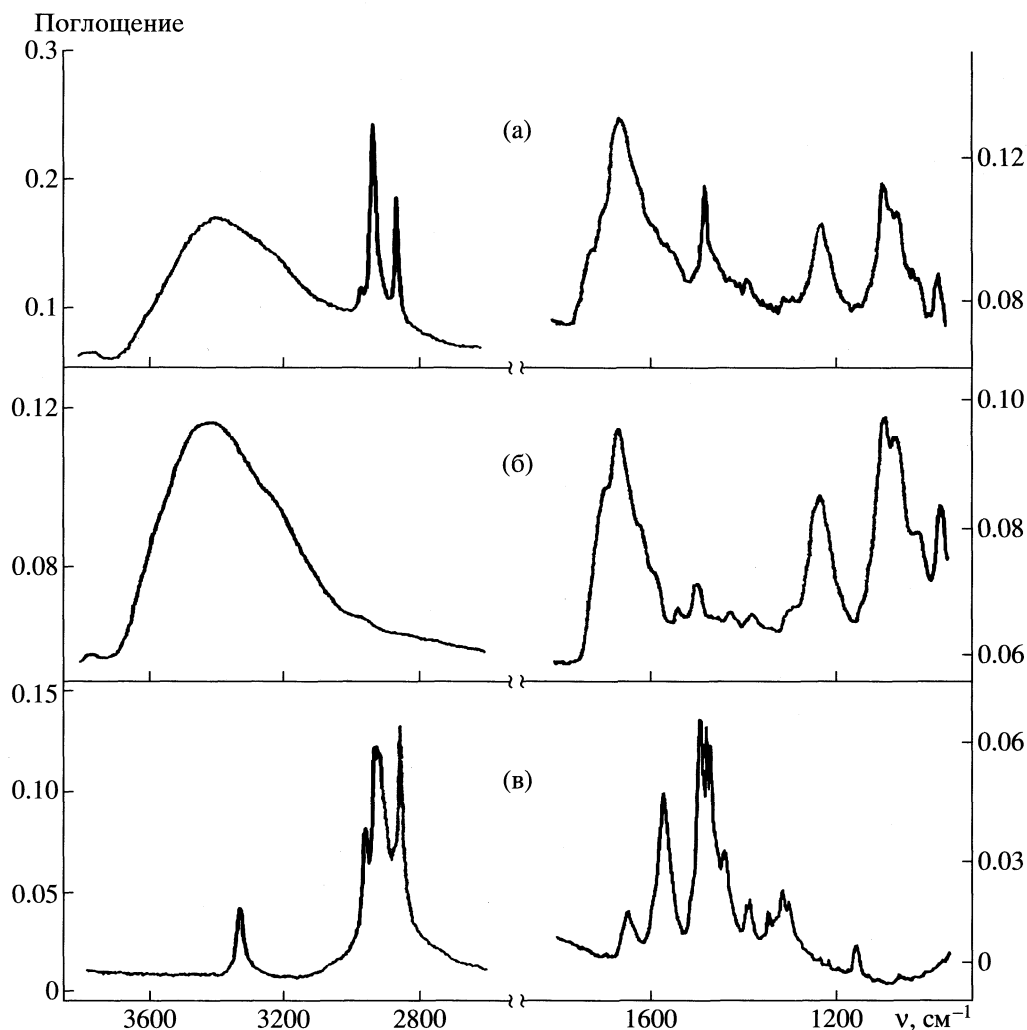


Рис. 5. ИК-спектры при 93% о. в. ПА-пленки ДНК–гексадециламин (а), денатурированной ДНК (б) и гексадециламина (в).

ний относится к колебаниям карбонильной группы гуанина и группы $C_4=O$ тимина в стэкинг-ованных комплементарных парах оснований [23]. При высоких влажностях (о. в. $\geq 75\%$) она наблюдается в спектре нативной (рис. 4б) и не обнаруживается в спектре денатурированной, расплетенной ДНК. Как видно из рис. 5б, в денатурированной ДНК наиболее высокочастотному колебанию в области кратных связей отвечает полоса 1692 см^{-1} , также относящаяся к колебанию карбонильной группы.

Наглядным критерием двухспиральной конформации ДНК в области колебаний сахара-фосфатного остова $1250\text{--}900\text{ см}^{-1}$ может быть узкая интенсивная полоса 1088 см^{-1} , обусловленная симметричным колебанием групп $>PO_2^-$ и полоса 1053 см^{-1} , связанная со сложным колебательным движением атомов $O_5\text{--}C_4\text{--}C_5\text{--}O_4$ дезоксирибозы и связи $C\text{--}O$ полимерной цепи. При денатурации

ДНК обе эти полосы уширяются, уменьшаются их интенсивности, особенно полосы 1088 см^{-1} , и смещаются по частоте. Наибольший сдвиг наблюдается для полосы 1053 см^{-1} , она смещается до 1069 см^{-1} [22, 25]. Удачной особенностью исследуемых систем является тот факт, что ни гексадециламин, ни гексадецилтриметиламмоний бромид не имеют заметного поглощения ни в области высокочастотных полос поглощения кратных связей азотистых оснований, ни в области полос сахара-фосфатного остова 1088 и 1053 см^{-1} . Это позволяет достаточно однозначно ответить на вопрос о конформационном состоянии ДНК в ПА-пленках с амфифилом.

Из сопоставления ИК-спектров этих пленок (рис. 4а и 5а) со спектрами ДНК в двухспиральном (рис. 4б) и расплетенном (рис. 5б) состояниях и спектрами катионных амфифилов видно, что полоса поглощения двухспиральной ДНК 1712 см^{-1}

наблюдается в спектре ПА-пленки ДНК–гексадецилтриметиламмоний бромид и практически отсутствует в спектре пленки ДНК–гексадециламин. ИК-спектроскопические критерии в области сахаро-фосфатного остова также свидетельствуют о том, что ДНК в амфифильной ПА-пленке с гексадециламином существует, в основном, в расплетенной, а в ПА-пленке с гексадецилтриметиламмоний бромидом – в двухспиральной конформации. Особенность этой двухспиральной формы состоит в ее низкой конформационной лабильности. В частности, отсутствие полосы 1183 см^{-1} и других ИК-спектроскопических критериев А-формы [26] при уменьшении влажности от 93% о. в. свидетельствуют о блокировании В $\rightarrow$ А-перехода ДНК в ПА-пленке с гексадецилтриметиламмоний бромидом.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают сделанное выше на основании результатов УФ-спектроскопического и рентгеноструктурного исследования предположение о конформационном состоянии ДНК в ПА-пленках с катионными амфифилами и находится в полном соответствии с предлагаемой нами структурой этих пленок (рис. 3).

ПА-пленки ДНК–катионный амфифил обладают высокой гидратирующей способностью, о чем свидетельствуют числа гидратации (L , моль/нукл) пленок ДНК в нативном и денатурированном состоянии и мультислойных ПА-пленок ДНК–ГДА и ДНК–ГТАБ при 93% о. в., соответственно равные 28, 12.5, 20 и 15. Значение L определяли по интенсивности полос поглощения валентных колебаний связанной пленками воды, используя соотношение

$$L = D_w \epsilon_p / D_p \epsilon_w,$$

где D_w и ϵ_w – соответственно оптическая плотность и коэффициент поглощения в максимуме полосы поглощения воды ($\nu = 3420\text{ см}^{-1}$); D_p и ϵ_p – соответственно оптическая плотность и коэффициент поглощения полосы ν_{as} колебания $=\text{PO}_2^-$ -группы ($\nu = 1228\text{ см}^{-1}$). Для оценки L использовали $\epsilon_w = 101\text{ л моль}^{-1}\text{ см}^{-1}$ и $\epsilon_p = 530\text{ л моль}^{-1}\text{ см}^{-1}$ [27]. Из приведенных данных видно, что ПА-пленки ДНК–катионный амфифил гидратируются хуже нативной ДНК, но лучше денатурированной, причем гидратация пленки ДНК–ГДА выше пленки ДНК–ГТАБ. Эти данные представляют особенно интересными, если принять во внимание тот факт, что при погружении в воду или водно-солевой раствор пленки как нативной, так и денатурированной ДНК они сразу набухают и в течение 1 ч растворяются, в то время как ПА-пленки ДНК–катионный амфифил практически не набухают и не растворяются в течение нескольких суток. Такая стабильность ПА-пленок позволяет многократно использовать их в качестве датчи-

ков в биосенсорных устройствах на ДНК-тропные молекулы. При формировании ПА-пленок ДНК–катионный амфифил в отличие от лентгюровских пленок можно задавать знак поверхностного заряда и изменять гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности. Важным является и то обстоятельство, что ДНК в них может включаться в зависимости от структуры полярной головки катионного амфифила как в нативной двухспиральной форме, так и в расплетенном состоянии.

Представляется перспективным использовать предложенный нами метод формирования организованных молекулярных пленок для получения двумерно-упорядоченных мультислойных пленок комплексов ДНК с липидами как модели ДНК-мембранного контакта, который до сих пор не только не удалось получить в кристаллическом состоянии, но и выделить из клетки с постоянным составом компонентов. Упорядоченная структура мультислойных пленок комплексов ДНК с липидами позволит использовать при их изучении методы малоуглового рентгеновского рассеяния и электронной дифракции, что в совокупности с методами ИК-, УФ- и КД-спектроскопии даст возможность получить данные об упорядоченности и характере упаковки липидного и нуклеинового компонентов комплекса, идентифицировать группы и типы взаимодействий, ответственные за комплексообразование, установить конформационное состояние ДНК и определить центры гидратации. Кроме того, достоинство моделей ДНК-мембранного контакта, полученных по предлагаемой технологии, состоит в том, что они могут быть использованы для изучения механизма взаимодействия канцерогенов, мутагенов и противоопухолевых препаратов гидрофобной природы, связывающихся с ДНК в месте ее контакта с мембраной, а также для быстрого скрининга таких ДНК-тропных веществ.

Авторы выражают благодарность В.В. Беляеву (Институту кристаллографии РАН) за помощь в проведении экспериментов по малоугловому рентгеновскому рассеянию.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 98-04-48353 и № 97-03-32681а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Langmuir–Blodgett films / Ed. by G. Roberts. N.Y.: Plenum Press, 1990.
2. Блинов Л.М. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155в. С. 443.
3. Львов Ю.М., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 800.
4. Сухоруков Г.Б., Ерохин В.В., Тронин А.Ю. // Биофизика. 1993. Т. 38. С. 257.
5. Сухоруков Б.И., Монтрель М.М., Сухоруков Г.Б., Шабарчина Л.И. // Там же. 1994. Т. 39. С. 302.

6. Sukhorukov G.B., Feigin L.A., Montrel M.M., Sukhorukov B.I. // *Thin. Solid. Films*. 1995. V. 259. P. 79.
7. Okahata Y., Kobayashi T., Tanaka K. // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 1326.
8. Сухоруков Б.И., Сухоруков Г.Б., Шабарчина Л.И., Монтрель М.М. // *Биофизика*. 1996. Т. 41. С. 1016.
9. Sukhorukov G.B., Montrel M.M., Petrov A.I. et al. // *Biosensors & Bioelectronics*. 1996. V. 11. P. 913.
10. Montrel M.M., Sukhorukov G.B., Petrov A.I. et al. // *Sensors and Actuators B*. 1997. V. 42. P. 225.
11. Lvov Yu., Decher G., Sukhorukov G.B. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 5396.
12. Sukhorukov G.B., Mohwald H., Decher G., Lvov Yu.M. // *Thin Solid Films*. 1996. V. 286. P. 220.
13. Мозилевский Л.Ю., Дембо А.Т., Свезгун Д.И. и др. // *Кристаллография*. 1998. Т. 29. С. 587.
14. Joung J.F. // *J. Appl. Chem*. 1967. V. 17. P. 241.
15. Львов Ю.М., Дехер Г. // *Кристаллография*. 1994. Т. 39. С. 696.
16. Львов Ю.М., Сухоруков Г.Б. // *Биол. мембраны*. 1997. Т. 17. С. 229.
17. Decher G. // *Sci*. 1997. V. 277. P. 1232.
18. Grochowski J.M. // *Acta Crystallogr. Sect. A*. 1981. V. 37. P. 74.
19. Lunden B.M. // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 1974. V. 30. P. 1756.
20. Сухоруков Б.И., Казарян Р.Л., Петров А.И., Сухоруков Г.Б. // *Биофизика*. 1998. Т. 43. С. 427.
21. Tsuboi M. // *Appl. Spectrosc. Rev*. 1969. V. 3. P. 45.
22. Lu K.C., Prohovsky E.W., Van Zandt A. // *Biopolymers*. 1977. V. 16. P. 2491.
23. Семенов М.А., Сухоруков Б.И., Малеев В.Я. // *Биофизика*. 1981. Т. 26. С. 979.
24. Ghomi M., Lettelier R., Liquier J., Taillander E. // *Int. J. Biochem*. 1990. V. 22. P. 691.
25. Сухоруков Б.И., Семенов М.А., Малеев В.Я., Шабарчина Л.И. // *Биофизика*. 1979. Т. 24. С. 611.
26. Sukhorukov B.I., Montrel M.M. // *Biophys. Chem*. 1990. V. 35. P. 47.
27. Ше М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пушино. Ин-т белка АН СССР, 1977.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1

РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ
И ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПЛОТНОСТЕЙ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ
РЯДАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ© 2000 г. **Б. В. Иоффе**, И. Г. ЗенкевичНаучно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета
Поступила в редакцию 09.09.99 г.

Показано, что зависимости показателей преломления (n_D^{20}) и относительных плотностей (d_4^{20}) нормальных линейных гомологов любых рядов от числа атомов углерода в молекуле (n_C) могут быть аппроксимированы дробно-степенными функциями вида $y = an_C^k + b$ ($k = -0.899$ для n_D^{20} и -0.850 для d_4^{20}). Одинаковые для любых рядов предельные значения этих функций ($n_C \rightarrow \infty$) соответствуют константам гипотетического соединения (аперанта) c ($n_D^{20})_\infty = 1.475 \pm 0.003$ и $(d_4^{20})_\infty = 0.857 \pm 0.008$. Как важнейшее практическое следствие этой концепции предложен новый способ расчета показателей преломления и относительных плотностей любых гомологов различных рядов по соответствующим константам любых других единичных представителей этих рядов с использованием соотношения: $P_x(n_D^{20} \text{ или } d_4^{20}) = (P_{\text{ref}} - b)(n_{C,x}/n_{C,\text{ref}})^k + b$, где $b = 1.475$, $k = -0.899$ для расчета n_D^{20} и $b = 0.857$, $k = -0.850$ для расчета d_4^{20} . Точность вычислений ($\sim 0.06\%$ для n_D^{20} и 0.12% для d_4^{20}) и форма расчетных уравнений не имеют аналогий среди ранее известных методов оценки рассматриваемых физико-химических констант.

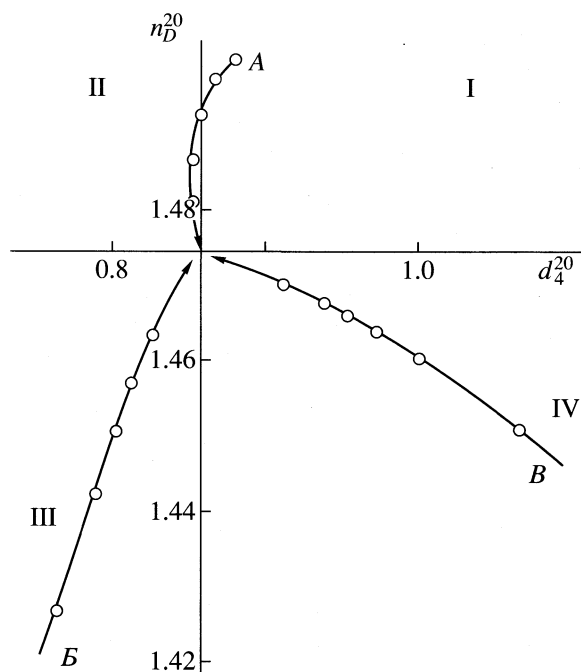
Одним из важнейших применений физико-химических констант органических соединений ($T_{\text{кип}}$, $T_{\text{пл}}$, n_D^{20} , d_4^{20} и др.) является их прямое сопоставление со справочными данными при идентификации неизвестных веществ. Следует учитывать, что их определение подразумевает обязательное выделение некоторых количеств характеризующих соединений в чистом виде. Нельзя не признать, что такой подход в последнее время существенно теряет свою актуальность вследствие широкого распространения хромато-спектральных методов исследования, исключающих затраты времени на выделение и очистку веществ. Вместе с тем полностью отрицать необходимость экспериментального определения и, в особенности, теоретического расчета физико-химических констант недопустимо, так как они могут быть использованы для оценки других характеристик органических соединений [1], включая их различные аналитические параметры, прежде всего хроматографические индексы удерживания (ИУ) [2]. Так, например, для оценки газохроматографических ИУ любых неполярных соединений (не имеющих активных атомов водорода) на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах справедливо следующее соотношение [3, 4]:

$$\lg RI = a \lg T_{\text{кип}} + b MR_D + c, \quad (1)$$

где RI – индекс удерживания, $T_{\text{кип}}$ – температура кипения при атмосферном давлении, $MR_D = M/d_4^{20} [(n_D^{20})^2 - 1]/[(n_D^{20})^2 + 2]$ – молярная рефракция, используемая как характеристика электронной поляризуемости и дисперсионных взаимодействий аналита с неподвижной фазой или сорбентом хроматографической колонки, M – молекулярная масса, n_D^{20} – показатель преломления, d_4^{20} – относительная плотность, коэффициенты a , b , c вычисляются методом наименьших квадратов по данным для родственных соединений с известными ИУ и физико-химическими константами.

Значения MR_D могут быть оценены с помощью различных аддитивных схем [5], однако, наиболее точным оказывается “прямой” способ их расчета по значениям n_D^{20} и d_4^{20} . Таким образом, необходимость формирования информационного обеспечения для хромато-спектральных методов исследования (базы данных по ИУ) придает особую актуальность разработке новых точных методов расчета как температур кипения [6], так и показателей преломления и относительных плотностей органических соединений.

Задача настоящей работы связана с пересмотром существующих рекомендаций оценки n_D^{20} и



Огибающие семейств точек, соответствующих гомологам 1-алкиларенов (А, квадранты I–II), *n*-1-алкинов (Б, квадрант III) и *n*-1-бромалканов (В, квадрант IV) в координатах n_D^{20} – d_4^{20} ; начало координат помещено в точку аперанта с $(n_D^{20})_\infty = 1.475$ и $(d_4^{20})_\infty = 0.857$.

d_4^{20} [7, 8], поскольку большая часть из них характеризуется невысокой точностью, препятствующей их применению для расчета аналитических параметров. Основой подобного пересмотра служит представление о предельных значениях n_D^{20} и d_4^{20} , впервые введенное еще в 1948 г. [9]. Для любых рядов нормальных линейных гомологов типа $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{X}$ или $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ при $n \rightarrow \infty$, близкие к прямым линиям огибающие соответствующих конкретным соединениям совокупностей точек на графике в координатах n_D^{20} и d_4^{20} пересекаются в одной области, координаты которой отвечают свойствам некоторого гипотетического вещества (вариант названия – аперант от греческого $\alpha\pi\epsilon\rho\alpha\eta\tau\omicron\varsigma$ – бесконечный). Оценки этих предельных значений в публикации [9] (данные цитированы и обобщены в монографии [1]) были выполнены с помощью гиперболического трехпараметрового уравнения, названного в честь авторов, но более известного как уравнение типа Антуана:

$$G(n_D^{20} \text{ или } d_4^{20}) = a + b/(c + n_c). \quad (2)$$

При этом получено $(n_D^{20})_\infty = 1.4752$ и $(d_4^{20})_\infty = 0.8513$. Позже та же концепция была использо-

вана в монографии [10], посвященной совместно применению масс-спектрометрических данных и физико-химических констант для идентификации. Если начало системы координат n_D^{20} – d_4^{20} перенести в точку аперанта, то любое органическое соединение попадает в один из квадрантов I–IV. Более того, если систему координат преобразовать из декартовой в полярную, то положение любого соединения относительно аперанта может быть охарактеризовано соответствующими полярным углом $\theta_{d,n}$ и расстоянием до начала координат $r_{d,n}$:

$$\theta_{d,n} = \arctg \{ [n_D^{20} - (n_D^{20})_\infty] / [d_4^{20} - (d_4^{20})_\infty] \},$$

$$r_{d,n} = \{ [n_D^{20} - (n_D^{20})_\infty]^2 + [d_4^{20} - (d_4^{20})_\infty]^2 \}^{0.5}.$$

На рисунке изображены огибающие семейств точек, соответствующих координатам гомологов трех рядов: 1-алкиларенов, *n*-1-алкинов и *n*-1-бромалканов, с разных направлений стремящиеся к началу системы координат, помещенному в точку аперанта.

Таким образом, основное предназначение предложенного способа интерпретации значений физико-химических констант – групповая идентификация органических соединений (отнесение к соответствующим гомологическим рядам) по номеру квадранта или, более точно, по значению полярного угла $\theta_{d,n} \pm \Delta\theta_{d,n}$. По этой причине остались нерассмотренными важнейшие вопросы выбора аппроксимирующих функций для зависимостей $n_D^{20}(n_c)$ и $d_4^{20}(n_c)$, вид которых непосредственно определяет предельные значения $(n_D^{20})_\infty$ и $(d_4^{20})_\infty$. Кроме того, значение этих функций позволяет охарактеризовать новые физико-химические применения концепции предельных значений рассматриваемых констант, отличные от аналитических задач групповой идентификации.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Физико-химические константы нормальных линейных гомологов различных рядов в максимально больших диапазонах числа атомов углерода (до C_{40} ; для высших гомологов указаны константы переохлажденных жидкостей) заимствованы из справочников [11–13]. Вычисления параметров линейных зависимостей $y = ax^k + b$ проводили модифицированным методом наименьших квадратов (с численным подбором оптимальных значений показателя степени k с точностью до 0.001 по критериям максимума коэффициента корреляции или минимума генеральной дисперсии) на ЭВМ 486 DX 133 (QBasic). С целью уменьшения объема характеризуемых выборок и сохранения

параметров части соединений для независимого контроля точности аппроксимаций $n_D^{20}(n_C)$ и $d_4^{20}(n_C)$ в большинстве рядов расчеты выполнены по данным для соединений с числом атомов углерода, кратным пяти (от 5 до 40). Поскольку предлагаемый метод отличается крайней простотой (для вычисления n_D^{20} и d_4^{20} фактически необходимо располагать соответствующими константами всего одного любого соединения того же ряда), то для облегчения его проверки ниже приведен вариант программы (QBasic), который можно использовать не только в операционной системе MS DOS, но и (после незначительной модификации) даже на современных программируемых микрокалькуляторах:

REM: Program for estimation of $n(D20)$ and $d(20/4)$

PRINT : PRINT "MODE: $n(D20)$ (input 1) or $d(20/4)$ (input 2)"

INPUT X : IF X = 2 THEN 1

b = 1.475 : k = -0.899 : GOTO 2

1 : b = 0.857 : k = -0.85

2 : PRINT "INPUT $N(C)$ and $P = (n \text{ or } d)$ for reference compound";

INPUT C, p : PRINT "INPUT $N(C)$ for compound being characterized";

INPUT C1 : PRINT "*****"

P1 = (p - b) * (C1/C) ^ k + b : IF X = 2 THEN 3

PRINT " $n(D20) =$ ";

GOTO 4

3 : PRINT $d(20/4) =$ ";

4 : PRINT 10 ^ -4 * INT (10 ^ 4 + .5) : PRINT "*****"

PRINT "END" : PRINT : END

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существование предельных значений n_D^{20} и d_4^{20} при $n_C \rightarrow \infty$ следует из физико-химической природы этих констант органических соединений (таким свойством они отличаются, например, от температур кипения, не имеющих пределов при $n_C \rightarrow \infty$). Конечно же, аппроксимация конкретных значений n_D^{20} и d_4^{20} в достаточно узких границах вариаций n_C возможна с применением самых разнообразных функций, однако, при расширении диапазонов аргумента получение наиболее точных результатов следует ожидать только при использовании функций, имеющих пределы при $n_C \rightarrow \infty$. Небезынтересно заметить, что одно лишь это условие является запретом на применение весьма "популярных" многопараметровых

аппроксимаций значений физико-химических свойств полиномами различных степеней. Сами значения n_D^{20} и d_4^{20} при движении "вверх" по гомологическому ряду могут как возрастать, так и убывать в зависимости от состава веществ (например, обе рассматриваемые константы убывают в ряду n -1-иодалканов; в рядах n -1-хлоралканов, n -1-бромалканов и др. убывают относительные плотности, тогда как показатели преломления увеличиваются). Простейшая проверка показывает, что гиперболическая зависимость вида $y = a/n_C + b[\lim_{n_C \rightarrow \infty} y(n_C) = b]$ обеспечивает удовлетворительные результаты аппроксимации n_D^{20} и d_4^{20}

только для n -алканов [$(n_D^{20})_\infty = 1.4717$ при коэффициенте корреляции $\rho = -0.999$; $(d_4^{20})_\infty = 0.844$ при $\rho = -0.999$], тогда как в случае других рядов коэффициенты корреляции существенно хуже, а предельные значения рассматриваемых свойств не согласуются как с оценками для n -алканов, так и друг с другом. Например, для n -алкиларенов $(n_D^{20})_\infty = 1.4818$ ($\rho = 0.877$); $(d_4^{20})_\infty = 0.855$ ($\rho = 0.910$), n -1-хлоралканов $(n_D^{20})_\infty = 1.4608$ ($\rho = -0.974$); $(d_4^{20})_\infty = 0.864$ ($\rho = 0.776$) и т.д., тогда как по смыслу принимаемой физико-химической модели аппроксимирующие функции должны обеспечивать постоянство пределов ($\lim_{n_C \rightarrow \infty} y$) для разных рядов.

Проверка сходных с гиперболической простейших двухпараметровых обратных дробно-степенных функций вида $y = an_C^k + b$ ($k < 0$) привела к неожиданному результату: оптимальный выбор показателей степени k обеспечивает аппроксимацию значений n_D^{20} и d_4^{20} для n -алканов с абсолютными значениями коэффициентов корреляции выше 0.99999 (!), не хуже 0.99 для любых остальных рядов и при этом, требуемое хорошее совпадение всех предельных значений $(n_D^{20})_\infty$ и $(d_4^{20})_\infty$. Таким образом, показатели степени ($k = -0.899$ для n_D^{20} и -0.850 для d_4^{20}) могут быть вычислены по данным только для n -алканов и применены для аппроксимации констант других рядов линейных гомологов. Исходные данные и некоторые результаты такой аппроксимации на примере нескольких рядов приведены в табл. 1. Сопоставление предельных значений $\lim_{n_C \rightarrow \infty} (an_C^k + b)(n_C \rightarrow \infty) = b$ для наиболее подробно охарактеризованных рядов соединений (табл. 2) показывает, что соответствующие средние величины (координаты аперианта) составляют $(n_D^{20})_\infty = 1.475 \pm 0.003$ и $(d_4^{20})_\infty = 0.857 \pm 0.008$ и практически совпадают с ранее полученными оценками этих пределов (1.4752 и 0.851 [9]).

Таблица 1. Результаты экстраполяции показателей преломления ($n_D^{20} = a n_C^{-0.899} + b$) и относительных плотностей ($d_4^{20} = a n_C^{-0.850} + b$) для нормальных линейных гомологов некоторых рядов

n_C	<i>n</i> -Алканы		<i>n</i> -Алкилциклопентаны		<i>n</i> -1-Хлоралканы		<i>n</i> -1-Аминоалканы	
	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}
5	1.3575	0.6262	1.4358	0.7912	1.4120	0.8818	1.4118	0.7547
10	1.4119	0.7300	1.4486	0.8110	1.4379	0.8705	1.4369	0.7936
15	1.4319	0.7685	1.4554	0.8213	1.4490	0.8658	1.4480	0.8104
20	1.4426	0.7887	1.4595	0.8276	1.4552	0.8632	1.4543	0.8201
25	1.4491	0.8012	1.4624	0.8319	1.4592	0.8615	1.4584	0.8262
30	1.4536	0.8097	1.4644	0.8350	1.4619	0.8604	1.4612	0.8305
35	1.4568	0.8157	1.4660	0.8374	1.4639	0.8595	1.4634	0.8337
40	1.4593	0.8205	—	—	1.4655	0.8589	1.4649	0.8360
параметры корреляционных уравнений:								
<i>a</i>	−0.5120 ₄	−0.9218 ₉	−0.154 ₁₁	−0.223 ₁₄	−0.269 ₈	0.109 ₈	−0.268 ₉	−0.387 ₁₀
<i>b</i>	1.47740 ₄	0.8607 ₁	1.471 ₁	0.846 ₂	1.474 ₁	0.5445 ₂	1.473 ₁	0.851 ₁
<i>p</i>	−0.9 ₅₈	−0.9 ₅₇	−0.988	−0.991	−0.997	+0.999	−0.997	−0.998
$s_0^2 \times 10^8$	0.52	2.6	330	600	220	12	250	360

Примечание. Прочерк означает, что нет данных. Здесь и в табл. 2 в подстрочных индексах указаны погрешности соответствующих параметров в единицах последнего приведенного десятичного знака. В подстрочном индексе значений *p* – число десятков в них.

Таблица 2. Предельные значения $(n_D^{20})_\infty$ и $(d_4^{20})_\infty$ для некоторых рядов нормальных линейных гомологов

Гомологический ряд	$(n_D^{20})_\infty$	$(d_4^{20})_\infty$	$\alpha(3)$
<i>n</i> -Алканы	1.4774 ₁	0.8607 ₁	0.329
<i>n</i> -1-Алкены	1.4797 ₂	0.8625 ₅	0.329
<i>n</i> -1-Алкины	1.481 ₁	0.867 ₃	0.328
<i>n</i> -Алкилциклопентаны	1.470 ₁	0.846 ₂	0.330
<i>n</i> -Алкилциклогексаны	1.471 ₁	0.864 ₂	0.330
<i>n</i> -Алкиларены	1.477 ₄	0.853 ₁	0.331
<i>n</i> -1-Фторалканы	1.474 ₁	0.856 ₈	0.328
<i>n</i> -1-Хлоралканы	1.4740 ₉	0.8545 ₂	0.329
<i>n</i> -1-Бромалканы	1.4735 ₆	0.859 ₄	0.327
<i>n</i> -1-Иодалканы	1.4746 ₂	0.871 ₈	0.323*
<i>n</i> -1-Аминоалканы	1.473 ₁	0.851 ₁	0.330
Средние	1.475 ± 0.003	0.857 ± 0.008	0.329

* Единственный зарегистрированный пример наибольших отклонений параметра α от среднего значения 0.329 за счет невысокой точности оценки $(d_4^{20})_\infty$.

Все пары значений $(n_D^{20})_\infty$ и $(d_4^{20})_\infty$ в табл. 2 рассчитаны по независимым наборам данных для гомологов с числом атомов углерода от 5 до 40, вследствие чего их дополнительная проверка на

взаимную согласованность друг с другом представляется, безусловно, необходимой. Подобная проверка возможна с привлечением критерия, основанного на предельном значении другой харак-

теристики органических соединений – удельной рефракции r_D :

$$r_D = (1/d_4^{20})[(n_D^{20})^2 - 1]/[(n_D^{20})^2 + 2] = MR_D/M = \\ = (MR_{D,0} + \Delta n_C R_{CH_2})/(M_0 + 14.016 \Delta n_C),$$

где $\Delta n_C = n_C - n_{C,0}$ – разность числа атомов углерода в молекуле конкретного гомолога и “нулевого” члена ряда с молярной рефракцией $MR_{D,0}$; $R_{CH_2} = 4.62$ – рефракция гомологической разности CH_2 .

При $n_C \rightarrow \infty$ удельная рефракция имеет предел:

$$\lim r_D(n_C \rightarrow \infty) = R_{CH_2}/14.016 \approx 0.330.$$

Таким образом, все пары предельных значений $(n_D^{20})_\infty$ и $(d_4^{20})_\infty$ приведенные в табл. 2, могут быть проверены на согласованность друг с другом в соответствии с условием:

$$\alpha = [1/(d_4^{20})_\infty][(n_D^{20})_\infty^2 - 1]/[(n_D^{20})_\infty^2 + 2] \approx 0.330. \quad (3)$$

Реальные значения параметра α , указанные в табл. 2, за единственным исключением (иодалканы) отличаются от предела 0.330 не более чем на 1%, что подтверждает правильность оценки экстраполированных значений $(n_D^{20})_\infty$ и $(d_4^{20})_\infty$. Соответствующий критерий для данных [9], полученных с использованием иной экстраполирующей функции, имеет значение 0.331.

Из факта существования предельных величин $(n_D^{20})_\infty$ и $(d_4^{20})_\infty$, постоянных для любых рядов нормальных линейных гомологов, следует важный практический вывод. Поскольку зависимости $y = a n_C^k + b$, в отличие от трехпараметрового уравнения типа Антуана, являются двухпараметровыми и $b \approx \text{const}$, то для определения коэффициента a этих зависимостей необходимо располагать данными для P_{ref} (n_D^{20} или d_4^{20}) и $n_{C,\text{ref}}$ всего для одного (теоретически любого) представителя рассматриваемого ряда, т.е. $a = (P_{\text{ref}} - b)/n_{C,\text{ref}}^k$. Фактически это означает, что для расчета показателя преломления и относительной плотности P_x (n_D^{20} или d_4^{20}) любого гомолога по числу атомов углерода в молекуле ($n_{C,x}$) достаточно знания этих констант для всего лишь одного (любого) представителя рассматриваемого ряда:

$$P_x(n_D^{20} \text{ или } d_4^{20}) = (P_{\text{ref}} - b)(n_{C,x}/n_{C,\text{ref}})^k + b. \quad (4)$$

Такое “построение” алгоритма вычислений представляется весьма удобным для практических целей, так как при современном состоянии

изученности органических соединений почти невозможно вообразить себя хотя бы один гомологический ряд, ни один представитель которого не был бы охарактеризован важнейшими физико-химическими константами. Известные ранее [7, 8] сугубо эмпирические уравнения для оценки n_D^{20} и d_4^{20} не имеют аналогии как с математической формой соотношений вида (4), так и с посылками, использованными при их выводе.

Некоторые примеры, иллюстрирующие точность оценки показателей преломления и относительных плотностей соединений различных классов, приведены в табл. 3. Несмотря на то, что различия в числе атомов углерода в молекулах характеризуемых и реперных соединений во всех случаях составляют не менее пяти (достигая 25), средние ошибки оценки n_D^{20} и d_4^{20} составляют всего 0.06 и 0.12% соответственно. В настоящее время известен лишь один метод расчета относительных плотностей с сопоставимой точностью (в среднем 0.03–0.33%) – метод Гольдгаммера [8], однако, его максимальные ошибки в зависимости от класса веществ достигают 1–6%. Кроме того, даже простое сопоставление количества исходных параметров, требуемых для вычисления плотности, и самих расчетных соотношений предлагаемого способа и метода Гольдгаммера свидетельствуют не в пользу последнего:

$$\rho = \rho_{\text{п}} + \rho_1(1 - \tau)^{0.3},$$

где ρ_1 – эмпирическая константа, выбираемая в интервале 0.9–1.2 (в среднем 1.0), $\rho_{\text{п}}$ – плотность пара, определяемая по формуле $\lg(\rho_{\text{п}}/\rho_{\text{п},\text{к}}) = 5(\tau - 1)$, $\rho_{\text{п},\text{к}} = M/82.06 T_{\text{к}}$ – плотность пара при температуре кипения $T_{\text{к}}$ (К), M – молекулярная масса вещества, $\tau = T/T_{\text{кр}}$, $T_{\text{кр}}$ – критическая температура (К).

Настоящая работа не преследует целью критический разбор этого и других подобных соотношений, однако, нельзя оставить без комментариев факт полного несоответствия его декларированной точности (0.03–0.33%, т.е. 3–4 правильных значащих цифры результата) с присутствием в расчетной формуле параметров, указанных всего лишь с одной (!?) значащей цифрой (в том числе эмпирического показателя степени 0.3), диапазона значений эмпирической константы ρ_1 от 0.9 до 1.2 и коэффициента 5, используемого при расчете плотности пара. Кроме того, совершенно нелогичным представляется привлечение для оценки плотностей органических соединений значений их критических температур, хотя бы потому, что параметры ρ определены экспериментально для гораздо большего числа веществ, чем величины $T_{\text{кр}}$. При подобном соотношении объемов массивов экспериментальных данных более “естест-

Таблица 3. Примеры расчета n_D^{20} и d_4^{20} соединений некоторых рядов по данным для других гомологов тех же рядов (Δ – ошибка вычислений)

Известный гомолог				Характеризуемый гомолог				Расчет			
Соединение	n_C	n_D^{20}	d_4^{20}	Соединение	n_C	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	Δ , %	d_4^{20}	Δ , %
<i>n</i> -Декан	10	1.4119	0.7300	<i>n</i> -пента- декан	15	1.4319	0.7685	1.4312	0.05	0.7670	0.19
<i>n</i> -1-Децин	10	1.4265	0.7655	<i>n</i> -1-пента- децин	15	1.4419	0.7928	1.4413	0.04	0.7922	0.08
<i>n</i> -Гексил- бензол	6*	1.4864	0.8575	<i>n</i> -ундецил- бензол	11	1.4828	0.8553	1.4816	0.08	1.8573	0.23
<i>n</i> -1-Фтор- пентадекан	15	1.4290	0.8306	<i>n</i> -1-фтор- декан	10	1.4085	0.8194	1.4088	0.02	0.8197	0.04
<i>n</i> -1-Хлор- пентан	5	1.4120	0.8818	<i>n</i> -1-хлорпен- тадекан	15	1.4490	0.8658	1.4515	0.17	0.8667	0.10
<i>n</i> -1-Бром- пентадекан	15	1.4611	1.0075	<i>n</i> -1-бромэп- козан	20	1.4643	0.9730	1.4643	0	0.9749	0.19
<i>n</i> -1-Иодэп- козан	20	1.4805	1.0778	<i>n</i> -1-иодпен- тадекан	15	1.4822	1.1411	1.4821	0.01	1.1390	0.18
<i>n</i> -1-Амино- пентадекан	15	1.4480	0.8104	<i>n</i> -1-амино- пентакозан	25	1.4584	0.8262	1.4579	0.03	0.8268	0.07
То же				<i>n</i> -1-амино- пентатриа- контан	35	1.4634	0.8337	1.4624	0.07	0.8343	0.07
То же				<i>n</i> -1-аминоте- траконтан	40	1.4649	0.8360	1.4638	0.08	0.8368	0.10
Среднее									0.06		0.12

* Указано число атомов углерода только в алкильном радикале.

венна” обратная логическая схема – расчет критических температур по легко доступным справочным значениям плотностей органических соединений.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Координационного центра программы “Фундаментальное естествознание” (грант ГЕ-10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 404 с.
2. Kaliszan R. Quantitative Structure – Chromatographic Retention Relationships. N.Y.: Wiley & Sons, 1987. 303 p.
3. Zenkevich I.G. // J. High Resol. Chromatogr. 1998. V. 21. № 10. P. 565.
4. Zenkevich I.G. // Process Control and Quality. 1997. V. 9. P. 67.
5. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. 2-е изд. Л.: Химия, 1974. 400 с.
6. Зенкевич И.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 33.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. / Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592 с.
8. Столяров Е.Ф., Орлова Н.Г. Расчет физико-химических свойств жидкостей. М.: Химия, 1976. 112 с.
9. Smittenberg J., Mulder D. // Rec. trav. chim. 1948. V. 67. P. 813.
10. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
11. Physical Properties of Chemical Compounds. Adv. in Chem. Ser. V. 15. Washington: Amer. Chem. Soc., 1955. 536 p.
12. Physical Properties of Chemical Compounds. Adv. in Chem. Ser. V. 22. Washington: Amer. Chem. Soc., 1959. 491 p.
13. Physical Properties of Chemical Compounds. Adv. in Chem. Ser. V. 29. Washington: Amer. Chem. Soc., 1961. 489 p.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.128.541.143

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНЕСЕННЫХ НА УГОЛЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2000 г. О. Н. Ставинская*, В. К. Имшенник**

*Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

**Российская академия наук, Институт химической физики, Москва

Поступила в редакцию 24.09.99 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии на ^{57}Fe изучен состав железосодержащих частиц, присутствующих в порах железосодержащего активного угля СУА после термообработки в атмосфере водорода при 700°C . На основании данных о содержании железа и оксидов железа в образцах с различным распределением изотопа ^{57}Fe сделан вывод о том, что присутствие оксидов в адсорбентах обусловлено окислением частиц $\alpha\text{-Fe}$ кислородом воздуха после окончания отжига в H_2 .

Процесс получения железосодержащих углеродных адсорбентов или Fe/C-катализаторов часто включает в себя восстановление расположенных в порах угля дисперсных частиц оксидов железа водородом. После окончания процесса восстановления частицы $\alpha\text{-Fe}$ могут вновь превращаться в оксиды железа в результате взаимодействия с кислородом воздуха. Использование для исследования железосодержащих углей методов мессбауэровской спектроскопии или рентгенофазового анализа позволяет получать данные о содержании в образцах железа и оксидов и в некоторых случаях о размерах частиц. При этом часто остается неясным, входят ли оксиды в состав оксидного слоя на поверхности частиц металлического железа или представляют собой индивидуальные частицы, связано ли присутствие оксидов с окислением частиц $\alpha\text{-Fe}$ при контакте с воздухом или является результатом неполного протекания реакции их восстановления в процессе получения образцов. Вместе с тем информация о реальной структуре нанесенных частиц и о кинетике восстановления частиц в порах угля могла бы быть полезной, например, для более точного описания свойств композиций или при приготовлении Fe/C-катализаторов, эксплуатация которых осуществляется в восстановительной атмосфере. В настоящей работе рассматриваются некоторые возможности метода мессбауэровской спектроскопии в идентификации оксидов, присутствие которых связано с окислением частиц $\alpha\text{-Fe}$ при контакте с воздухом или с неполным восстановлением оксидов в процессе термообработки адсорбентов в H_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для получения железосодержащих адсорбентов использовали синтетический уголь сферической грануляции типа СУА [1]. Исходный уголь имел объемы микропор (пор с диаметром $d < 3.5$ нм) и мезопор ($3.5 < d < 200\text{--}400$ нм) 0.57 и 0.40 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно, удельную поверхность мезопор 120 $\text{м}^2/\text{г}$, насыпную плотность 0.35 $\text{г}/\text{см}^3$ и диаметр гранул $0.4\text{--}0.6$ мм. Железосодержащие адсорбенты получали путем пропитки исходного угля растворами нитрата железа(III) с последующим высушиванием образцов на воздухе при $90\text{--}100^\circ\text{C}$. По данным мессбауэровской спектроскопии, образцы железосодержащих углей перед отжигом в H_2 содержали железо в форме оксидов с размерами частиц $d < 10\text{--}13$ нм. Термообработку адсорбентов в атмосфере водорода осуществляли в реакторе проточного типа при 700°C . Для приготовления образцов использовали растворы с различной концентрацией железа и различным содержанием изотопа ^{57}Fe . Значения pH растворов составляли $1.6\text{--}1.8$. Раствор $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ содержал 0.01 г Fe/мл при соотношении $^{57}\text{Fe}/\text{Fe} \sim 97\%$, растворы $^{56+57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $^{56}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ имели концентрацию 0.05 г Fe/мл при соотношении $^{57}\text{Fe}/\text{Fe} \sim 20$ и 2% соответственно. Образцы, полученные с использованием различных растворов нитрата железа, далее в тексте обозначаются в виде $\text{СУА} + ^{57}\text{Fe}$, $\text{СУА} + ^{56+57}\text{Fe}$, $\text{СУА} + ^{57}\text{Fe} + ^{56}\text{Fe}$. Мессбауэровские спектры образцов измеряли на спектрометрах электродинамического типа Halder и Wessel, работающих в режиме постоянного ускорения, в качестве источника использовали ^{57}Co в матрице хрома. Изомерные сдвиги приводятся относительно $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре. Данные

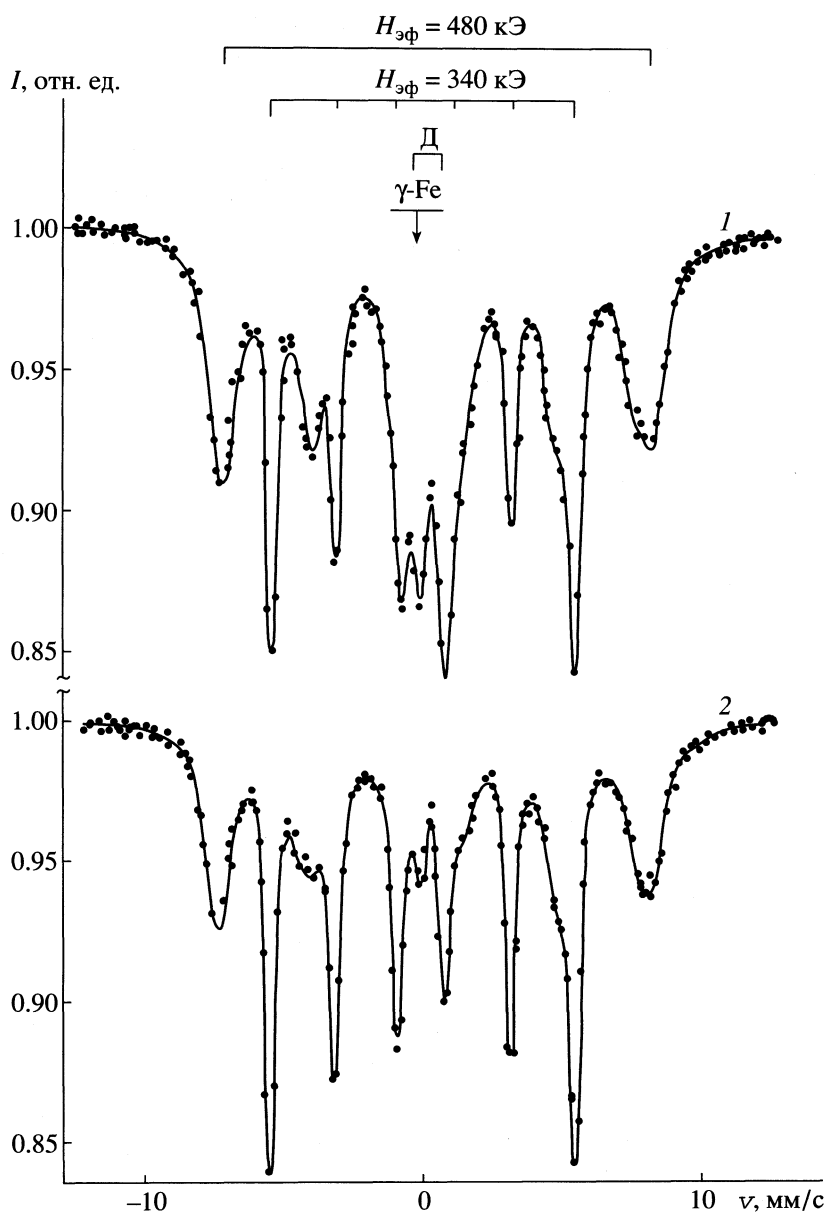


Рис. 1. Мессбауэровские спектры железосодержащих адсорбентов СУА + ^{57}Fe (1) и (СУА + ^{57}Fe)* (2) после отжига в H_2 при 700°C в течение 2 ч. Температура измерения спектров $T_{\text{изм}} = 80\text{ K}$.

обрабатывали в приближении лоренцевой формы линии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 приведены мессбауэровские спектры железосодержащих углей СУА после термообработки в H_2 при 700°C . Суммарные спектры адсорбентов могут быть представлены в виде совокупности нескольких парциальных сигналов, обусловленных железосодержащими частицами различного размера и фазового состава. Данные о параметрах и отнесении [2–8] отдельных сигналов суммированы в табл. 1, результаты разложе-

ния спектров на парциальные компоненты – в табл. 2. Пример разложения спектра на парциальные сигналы приведен на рис. 2 (спектр 1), на остальных рисунках приводятся суммарные огибающие расчетных спектров (сплошные линии), показывающие хорошее соответствие экспериментальным спектрам (точки).

Как видно из рис. 1 (спектр 1), 2 (спектр 1) и данных табл. 2, адсорбенты СУА + ^{57}Fe и СУА + $^{57} + ^{56}\text{Fe}$ после отжига в H_2 содержат значительное количество оксидов, при этом различия в количестве и размерах оксидных частиц, присутствующих в образцах СУА + ^{57}Fe и СУА + $^{57} + ^{56}\text{Fe}$,

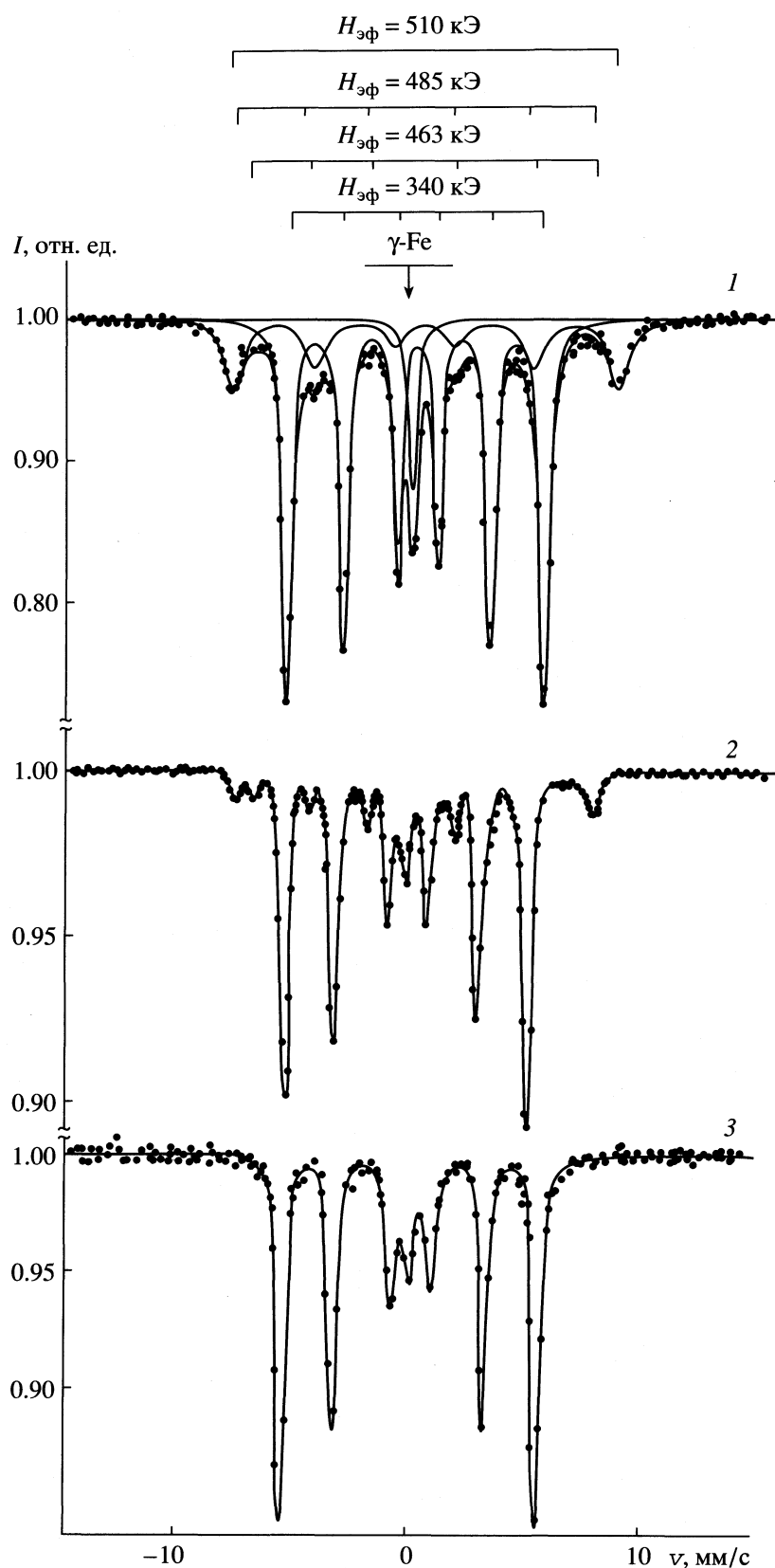


Рис. 2. Мессбауэровские спектры железосодержащих адсорбентов $\text{СУА} + {}^{57}\text{Fe} + {}^{56}\text{Fe}$ (1) и $\text{СУА} + {}^{57}\text{Fe} + {}^{56}\text{Fe}$ (2, 3) после отжига при 700°C в течение 40 мин (2) и 2 ч (1, 3); $T_{изм} = 80$ (1, 3) и 300 K (2).

Таблица 1. Параметры и отнесение [2–8] различных сигналов – составляющих мессбауэровских спектров

Сигнал	δ , мм/с	Δ , мм/с	$H_{\text{эф}}$, кЭ	$T_{\text{изм}}$, К	Отнесение
Секстет	–0.05	0.00	340	80	α -Fe, $d \geq 10$ –12 нм
Синглет	–0.15	–	–	80	γ -Fe
Дублет	0.35	0.95	–	80	оксиды железа, $d \leq 3$ –5 нм
Уширенный секстет	–	–	480	80	оксиды железа, 3 –5 нм $\leq d < 10$ –13 нм
Секстет	0.40	0.05	510	80	γ -Fe ₂ O ₃ (Fe ₃ O ₄), $d \geq 10$ –13 нм
Секстет(1)	0.16	0.06	485	300	Fe ₃ O ₄ , $d \geq 15$ –19 нм
Секстет(2)	0.67	–0.16	463	300	

Обозначения: d – диаметр частиц, δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, $H_{\text{эф}}$ – эффективное магнитное поле на ядре. Точность определения параметров δ , Δ – ± 0.05 мм/с, $H_{\text{эф}}$ – ± 5 кЭ.

обусловлены, по всей видимости, различной степенью окисления частиц α -Fe, формирующихся в углях с различной концентрацией железа [2]. Как отмечалось выше, присутствие оксидов в железосодержащих углях может быть связано с окислением частиц α -Fe при контакте с воздухом или с неполным восстановлением частиц оксидов в процессе термообработки адсорбентов. С целью выяснения роли окисления железа в образовании оксидных частиц была предпринята попытка получения образцов, защищенных от контакта с воздухом после окончания отжига в H_2 .

На рис. 1 (спектр 2) приводится спектр железосодержащих адсорбентов СУА + ^{57}Fe , особенность приготовления которых заключалась в том, что после термообработки угля в водороде и охлаждения реактора до комнатной температуры (при непрерывной подаче водорода) уголь высыпали в расположенную в продуваемом аргоном сосуде измерительную кювету и заливали расплавленным парафином (образцы (СУА + ^{57}Fe)*). Сравнение спектров образцов СУА + ^{57}Fe и (СУА + ^{57}Fe)* и данных табл. 2 показывает, что использованная процедура приготовления образцов (СУА + ^{57}Fe)* обеспечивает лишь частичное протекторное действие по отношению к окислению

наночастиц железа, хотя и позволяет сделать одно существенное предположение о влиянии окисления частиц на их структуру.

Как видно из рис. 1 и табл. 2, образцы СУА + ^{57}Fe , свободно контактировавшие с воздухом, характеризуются интенсивным поглощением в центральной части спектров, в то время как в спектрах углей (СУА + ^{57}Fe)* центральный дублет отсутствует. Размеры частиц оксидов железа, соответствующих дублету в спектрах, измеренных при 80 К, составляют $d \leq 3$ –5 нм. Именно для таких дисперсных частиц наиболее сложно решить вопрос о причинах их присутствия в железосодержащих углях после термообработки в H_2 . Действительно, наиболее дисперсные частицы α -Fe наиболее легко и полностью окисляются при контакте с воздухом [9]. С другой стороны, частицы оксидов железа с $d \leq 3$ –5 нм могут располагаться в самых узких порах угля, где скорость диффузии газов и скорость реакции восстановления оксидов может быть на несколько порядков меньше, чем в широких порах [10–12]. Так как, согласно полученным результатам, наиболее дисперсные частицы оксидов образуются при контакте угля с воздухом и в образцах (СУА + ^{57}Fe)* не регистрируются, то можно предположить, что в процессе термообработки адсорбентов в H_2 осуществляется полное восстановление железосодержащих частиц, а присутствие сравнительно крупных частиц оксидов обусловлено окислением частиц α -Fe, расположенных в широких порах, где реакции взаимодействия частиц с водородом и с кислородом воздуха протекают быстрее, чем в узких капиллярах.

Другой возможный подход к изучению процессов восстановления–окисления нанесенных частиц железа методом мессбауэровской спектроскопии заключается в получении и исследовании железосодержащих углей с различным распределением изотопа ^{57}Fe в образце. На рис. 2 сопоставлены спектры железосодержащих углей СУА + $^{56} + ^{57}\text{Fe}$, полученных одноразовой обработкой адсорбентов СУА раствором смеси изо-

Таблица 2. Распределение железа ^{57}Fe в составе частиц различного размера и фазового состава (c_i , %) для железосодержащих адсорбентов СУА после термообработки в H_2 при 700°C в течение 2 ч

Образец	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
СУА + ^{57}Fe	15	54	–	26	5
(СУА + ^{57}Fe)*	–	54	–	40	6
СУА + $^{57+56}\text{Fe}$	–	–	23	72	5
СУА + ^{57}Fe + ^{56}Fe	–	–	–	92	8

Обозначения: c_1 , c_2 и c_3 – содержание железа ^{57}Fe в составе частиц оксидов железа с диаметром $d \leq 3$ –5, 3 –5 $\leq d < 10$ –13, $d \geq 10$ –13 нм соответственно; c_4 – содержание железа в составе частиц α -Fe, $d \geq 10$ –12 нм, c_5 – в составе частиц γ -Fe.

топов $^{56} + ^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, и спектры образцов СУА + ^{57}Fe + ^{56}Fe , полученных последовательной обработкой адсорбента растворами нитрата железа с различной концентрацией изотопа ^{57}Fe . На первом этапе получения образцов СУА + ^{57}Fe + ^{56}Fe уголь пропитывали раствором $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, затем уголь промывали на фильтре буферным раствором с pH 1.7 до отсутствия в промывных водах ионов железа(III), обрабатывали раствором $^{56}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, высушивали и отжигали в H_2 .

Спектры углей СУА + $^{56} + ^{57}\text{Fe}$ с равномерным распределением изотопа ^{57}Fe в образце показывают, что значительное количество железа ^{57}Fe входит в состав оксидных частиц. В углях СУА + ^{57}Fe + ^{56}Fe , отожженных при 700°C в течение времени $\tau = 40$ мин, доля оксидов составляет ~30%, при этом, как можно заключить из вида и параметров сигналов оксидов (рис. 2, спектр 2, табл. 1), размеры частиц $d \geq 15\text{--}19$ нм. Данные [9, 13] и результаты наших работ [2, 14] показывают, что частицы $\alpha\text{-Fe}$ с диаметром $d > 10\text{--}12$ нм лишь частично окисляются при контакте с воздухом, т.е. присутствие оксидных частиц с $d \geq 15\text{--}19$ нм в образцах СУА + ^{57}Fe + ^{56}Fe обусловлено, по всей видимости, неполным восстановлением оксидов при термообработке в H_2 . Через 2 ч отжига сигналы, характеризующие оксиды железа, из спектров углей СУА + ^{57}Fe + ^{56}Fe практически исчезают, и, как видно из рис. 2 (спектр 3), изотоп ^{57}Fe в образцах СУА + ^{57}Fe + ^{56}Fe входит только в состав частиц со структурой $\alpha\text{-Fe}$ и $\gamma\text{-Fe}$.

При приготовлении образцов СУА + ^{57}Fe + ^{56}Fe мы предполагали, что оставшееся в угле после промывания железо ^{57}Fe адсорбировано на активных центрах углеродной матрицы. В общем это соответствует полученным результатам. Действительно, отсутствие в спектрах образцов СУА + ^{57}Fe + ^{56}Fe ($\tau = 120$ мин) составляющих, соответствующих оксидным частицам, указывает на то, что железо ^{57}Fe в этих образцах локализовано преимущественно во внутреннем металлическом "ядре" железосодержащих частиц, в то время как наружный оксидный слой частиц сформирован с участием изотопа ^{56}Fe , не регистрируемого методом мессбауэровской спектроскопии на ^{57}Fe . Повидимому, железо ^{57}Fe , сохраняющееся в образцах СУА + ^{57}Fe + ^{56}Fe после процедуры промывания угля, не присутствует в заполняющем поры угля растворе, а адсорбируется на углеродной поверхности, так что при последующей обработке угля раствором $^{56}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и осаждении железа ^{56}Fe на поверхности угля (при выпаривании растворителя) в образце формируются железосодержащие кластеры с преимущественной локализацией изотопа ^{56}Fe в приповерхностном слое частиц. Поскольку восстановление частиц, как и

их окисление, осуществляется преимущественно диффундирующим в порах газом и начинается с поверхности частиц, полученные данные указывают на то, что за 2 ч термообработки при 700°C в железосодержащих углях СУА осуществляется полное восстановление частиц, а присутствие оксидов обусловлено образованием на поверхности металлического железа оксидного слоя при контакте образцов с воздухом.

Таким образом, полученные результаты показывают, что метод мессбауэровской спектроскопии на ^{57}Fe в сочетании с методикой приготовления образцов с различным распределением изотопа ^{57}Fe оказывается полезным при исследовании процессов восстановления–окисления нанесенных на пористый носитель дисперсных железосодержащих частиц. В частности, применение данного метода позволяет в некоторых случаях сделать заключение о полноте протекания реакции восстановления оксидов при термообработке железосодержащих углей в водороде и "разделить" оксиды, присутствие которых связано с окислением частиц $\alpha\text{-Fe}$ кислородом воздуха или с неполным восстановлением частиц оксидов железа в процессе получения образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурушкина Т.Н., Алейников В.Г., Кислицын Н.А. // Адсорбция и адсорбенты. 1979. № 7. С. 15.
2. Ставинская О.Н., Имшенник В.К., Оранская Е.И. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1269.
3. Крупнянский Ю.Ф., Суздалев И.П. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. № 2. С. 736.
4. Kundig W., Hargrove R. // Sol. St. Commun. 1969. V. 77. P. 223.
5. McNab T.K., Fox R.A., Bovie A.J.F. // J. Appl. Phys. 1972. V. 39. P. 5703.
6. Griscom D.L. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 42. P. 287.
7. Суздалев И.П. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 4. С. 988.
8. Roggwiller P., Kundig W. // Sol. St. Commun. 1973. V. 12. P. 901.
9. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1983. 360 с.
10. Шкодин К.К. // Тр. ЛПИ им. Калинина. 1963. № 225. С. 33.
11. Tien R.H., Turkdigan E.T. // Carbon. 1970. V. 16. № 4. P. 607.
12. Механизм и кинетика восстановления металлов / Под ред. А.М. Самарина. М.: Наука, 1970. 248 с.
13. Суздалев И.П., Амулявичус А.П. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 4. С. 1758.
14. Ставинская О.Н., Оранская Е.И., Имшенник В.К., Шкловская Н.И. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 9. С. 1455.

АЛЕКСЕЙ АНФИМОВИЧ ЛОПАТКИН (к 70-летию со дня рождения)

Крупный российский ученый-физикохимик, доктор химических наук, профессор Московского государственного университета, член редколлегия "Журнала физической химии", Алексей Анфимович Лопаткин родился 8 сентября 1930 г. в г. Архангельске.

После окончания с отличием Химического факультета МГУ в 1953 г. А.А. Лопаткин работал сначала в лаборатории катализа и газовой электрохимии, а с 1962 г. по настоящее время работает в лаборатории адсорбции и газовой хроматографии Химического факультета МГУ. В 1957 г. он защитил кандидатскую диссертацию, а в 1984 г. — докторскую диссертацию.

А. А. Лопаткиным опубликовано более 120 статей и две монографии, написаны методические пособия для студентов. Под его руководством защищено 11 кандидатских диссертаций, в том числе и аспирантами из Германии и Австралии, которые в настоящее время успешно продолжают научную работу.

Основная область исследований А.А. Лопаткина — теория физической адсорбции. В 60-е годы и позднее совместно с учениками были выполнены молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик веществ, адсорбированных на твердых адсорбентах: цеолитах типа А, X, Y и на силикалитах. Хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных изотерм и теплот адсорбции было получено не только для инертных газов, но и для большой совокупности неорганических и органических веществ.

Выдающимся достижением А.А. Лопаткина следует считать результаты исследований в области феноменологической термодинамики адсорбции, проведенные совместно с А.В. Верновым (ныне доктором химических наук). Был разработан новый вариант классического метода Д. Гиббса, относящийся к система "флюид-твердый адсорбент". Следствия, получаемые из основного уравнения, вскрывают сложный физический смысл определяемых на опыте избыточных термодинамических величин.

Характерной чертой всех исследований А.А. Лопаткина является стремление к максимально возможной строгости и точности. С этой точки зрения, его работы можно считать эталонными. Не случайно эпиграфом к монографии "Теоретические основы физической адсорбции" (1983 г.) выбраны слова Леонардо да Винчи "Hostinato rigore" (стремись к точности). Идеи Алексея Анфимовича оказывают плодотворное влияние на других исследователей в области адсорбции и на преподавателей не только в Московском университете, но и в других научных и учебных учреждениях.

Небезынтересно отметить, что Алексей Анфимович — потомок М.В. Ломоносова (пра-прапра-пра-правнучатый племянник).

Редколлегия "Журнала физической химии" желает Алексею Анфимовичу Лопаткину крепкого здоровья и дальнейших успехов в науке.

Сдано в набор 22.05.2000 г.

Подписано к печати 13.09.2000 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24,0

Усл. кр.-отт. 9,6 тыс.

Уч.-изд. л. 24,9

Бум. л. 12,0

Тираж 391 экз.

Зак. 4036

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117864 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6