

ISSN 0044-4537

Том 75, Номер 5

Май 2001



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 75 № 5 2001 Май

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: 119991 Москва, Маро́новский пер., 26
тел. 238-21-88

Москва
Издательство "Наука"
Международная академическая
издательская компания "Наука/Интерпериодика"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 75, номер 5, 2001

Термодинамические свойства фуллеренов и их производных <i>Б. В. Лебедев</i>	775
--	-----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики реакций комплексообразования ионов Ni^{2+} с dl-лейцином <i>Л. А. Кочергина, О. Ю. Зеленин</i>	794
Термодинамический расчет фазовой диаграммы системы Pb–Pd <i>М. Н. Мамонтов</i>	800
Новые характеристики поверхностного натяжения неассоциированных жидкостей <i>М. З. Файзуллин</i>	807
Энтальпия взаимодействия ионов меди(II) с ионитами КБ-4 и АНКБ-35 и их низкомолекулярными аналогами <i>В. Д. Копылова, А. Н. Амелин, Ю. С. Перегудов, А. В. Астапов</i>	810
Энергии разрыва химических связей в органических пероксисоединениях <i>С. Л. Хурсан, Д. А. Михайлов, А. А. Гусманов, И. М. Борисов</i>	815
Термическая эмиссия молекул и ионов из твердых электролитов $CsAg_4I_5$ и KAg_4I_5 <i>А. М. Погребной, Л. С. Кудин, К. В. Раков</i>	825
Энтальпия твердого скандия в интервале температур 406–1812 К <i>К. М. Ляпунов, А. В. Багинский, С. В. Станкус</i>	831
Фазовый состав и строение продуктов термолитиза кремнийорганических газовых смесей в условиях экстремальных тепловых нагрузок <i>Ю. М. Григорьев, П. Е. Чижов, Н. В. Чуканов</i>	834
Тепловые эффекты растворения в воде оксихлорида циркония <i>Д. С. Башлыков, Л. И. Подзорова, В. В. Громов, С. Ф. Тимашев</i>	840

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Соотношение между структурой β -пероксиалкильных радикалов и селективностью образования эпоксидов при окислении замещенных стиролов <i>В. Я. Супрун, И. А. Опейда</i>	843
Кинетика гидрохимического окисления персульфида железа(II) (пирита) азотной кислотой <i>А. Е. Соболев, В. И. Луцки, Ю. М. Поташиников</i>	850
Исследование реакций ионов кластеров оксида молибдена с метаном и циклопропаном в газовой фазе методом ионного циклотронного резонанса <i>В. Б. Гончаров, Е. Ф. Фиалко</i>	854
Вращательная подвижность радикалов $\equiv SiOC \cdot X_2$, “привитых” к активированной поверхности аэросила <i>В. И. Пергушов</i>	860
Механизм индуцированного пероксидом водорода аэробного окисления алканов при катализе комплексом ванадия и пиразин-2-карбоновой кислотой <i>Ю. Н. Козлов, Г. В. Низова, Г. Б. Шульпин</i>	865

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Расчет вязкости смесей алкан-1-ол-*n*-алкан

Е. Д. Тотчасов, А. А. Дышин, М. Ю. Никифоров, И. А. Лукьянчикова, Г. А. Альпер 870

Структурные параметры концентрированных водных растворов LiCl
в широком интервале температур

Р. Д. Опарин, М. В. Федотова, В. Н. Тростин 873

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Исследование гетероассоциации молекул дауномицина
и бромистого этидия в водном растворе методом ¹H ЯМР-спектроскопии

*Д. А. Веселков, М. П. Евстигнеев, В. В. Кодинцев,
Л. Н. Дымант, Д. Б. Дэвис, А. Н. Веселков* 879

Расчет характеристик жидкого галлия по данным рентгеновской дифракции

Д. К. Белащенко, А. С. Гинзбург 885

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние физико-химических характеристик
активированных углей на сорбцию и десорбцию паров воды

*Н. Ф. Дробот, А. А. Прибылов, Н. А. Овчинникова, О. А. Носкова,
Е. В. Баженова, В. А. Крнев, Х. Хёне, В. А. Виноградов, В. А. Дятлов* 891

Адсорбция кварцетина на поверхности частиц серебряного золя в этаноле

С. К. Донкпеган, В. В. Цветков, Н. П. Куценко, В. Д. Ягодовский 897

Теплоты сорбции воды на силикагеле, содержащем CaCl₂ и LiBr

Ю. Д. Панкратьев, М. М. Токарев, Ю. И. Аристов 902

Взаимодействие ионов Cu(II) с белково-углеводными сорбентами

А. И. Кокорин, В. И. Пергушов, Ю. А. Лаврушина, А. А. Иванов, О. А. Шпигун 907

Адсорбция водорода на тантале при температурах 77–373 К

И. Г. Братчикова, И. И. Михаленко, О.-Л. Сапата, В. Д. Ягодовский 914

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионообменные равновесия в системах ионы лизина,
натрия и водорода–жидкий сульфокатионит

В. С. Солдатов, З. И. Куваева, В. А. Бычкова, Л. А. Водопьянова 919

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотолиз пленок Ленгмюра–Блоджетт бегенатов свинца, серебра и меди

*И. А. Бадмаева, С. М. Репинский, Л. Л. Свешникова,
Ю. И. Хапов, В. Н. Кручинин, С. Н. Свиташева, О. Е. Терещенко, Ю. А. Яновский* 924

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диэлектрические характеристики льда D₂O при сверхвысоких частотах

Г. С. Бордонский, С. Д. Крылов 930

Самоорганизация гидрозолей ультрадисперсных алмазов

А. П. Коробко, С. В. Крашенинников, И. В. Левакова, С. Н. Дрозд 933

Зависимость от молекулярных параметров температуры перехода
“нематик–изотропная жидкость” слабополярных нематических жидких кристаллов

В. В. Беляев 937

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Давление насыщенного пара CsMnCl_3 в области высоких температур <i>Н. Б. Костенко, Е. Б. Крицкая, Л. П. Мойсов, Б. П. Бурyleв</i>	945
Синтез $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с механохимической активацией <i>Н. А. Захаров, В. П. Орловский, В. А. Ключев, Ю. П. Топоров</i>	948
Энтальпия растворения SnF_2 в воде <i>С. Н. Соловьев, М. В. Никитина</i>	951

ХРОНИКА

Памяти Николая Николаевича Семенова (1896–1986)	953
К сведению читателей и авторов	955

Contents

Vol. 75, No. 5, 2001

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

Thermodynamic Properties of Fullerenes and Their Derivatives

B. V. Lebedev

775

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermodynamic Characteristics of Complex Formation between Ni²⁺ Ions and dl-Leucine

L. A. Kochergina and O. Yu. Zelenin

794

Thermodynamic Calculations of the Phase Diagram of the Pb–Pd System

M. N. Mamontov

800

New Characteristics of the Surface Tension of Nonassociated Liquids

M. Z. Faizullin

807

The Enthalpy of Interaction of Copper(II) Ions with KB-4 and ANKB-35 Ionites and Their Low-Molecular-Weight Analogues

V. D. Kopylova, A. N. Amelin, Yu. S. Peregudov, and A. V. Astapov

810

Bond Dissociation Energies of Organic Peroxide Compounds

S. L. Khursan, D. A. Mikhailov, A. A. Gusmanov, and I. M. Borisov

815

Thermal Emission of Molecules and Ions from the CsAg₄I₅ and KAg₄I₅ Solid Electrolytes

A. M. Pogrebnoi, L. S. Kudin, and K. V. Rakov

825

The Enthalpy of Solid Scandium in the Temperature Range 406–1812 K

K. M. Lyapunov, A. V. Baginskii, and S. V. Stankus

831

The Phase Composition and Structure of the Products of Thermolysis of Organosilicon Gas Mixtures under Extremal Heat Load Conditions

Yu. M. Grigor'ev[†], P. E. Chizhov, and N. V. Chukanov

834

Heat Effects of Solution of Zirconium Oxychloride in Water

D. S. Bashlykov, L. I. Podzorova, V. V. Gromov, and S. F. Timashev

840

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Relation between the Structure of β -Peroxyalkyl Radicals and Selectivity of Epoxide Formation in Oxidation of Substituted Styrenes

V. Ya. Suprun and I. A. Opeida

843

The Kinetics of Hydrochemical Oxidation of Iron(II) Persulfide (Pyrite) by Nitric Acid

A. E. Sobolev, V. I. Lutsik, and Yu. M. Potashnikov

850

An Ion Cyclotron Resonance Study of Reactions between Molybdenum Oxide Cluster Ions and Methane and Cyclopropane in the Gas Phase

V. B. Goncharov and E. F. Fialko

854

Rotational Mobility of $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{X}_2$ Radicals "Grafted" to the Activated Surface of Aerosil

V. I. Pergushov

860

The Mechanism of Hydrogen Peroxide-Induced Aerobic Oxidation of Alkanes in Catalysis by a Vanadium Complex and Pyrazine-2-Carboxylic Acid

Yu. N. Kozlov, G. V. Nizova, and G. B. Shul'pin

865

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Calculation of the Viscosity of Alkane-1-ol-*n*-Alkane Mixtures

E. D. Totchasov, A. A. Dyshin, M. Yu. Nikiforov, I. A. Luk'yanchikova, and G. A. Al'per 870

Structural Parameters of Concentrated Aqueous Solutions of LiCl over a Wide Temperature Range

R. D. Oparin, M. V. Fedotova, and V. N. Trostin 873

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Proton NMR Study of Heteroassociation
between Daunomycin and Ethidium Bromide in Aqueous Solution

*D. A. Veselkov, M. P. Evstigneev, V. V. Kodintsev,
L. N. Dymant, D. B. Davies, and A. N. Veselkov* 879

Calculation of Liquid Gallium Characteristics from X-Ray Diffraction Data

D. K. Belashchenko and A. S. Ginzburg 885

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Effect of the Physicochemical Properties of Activated Carbons
on Sorption and Desorption of Water Vapor

*N. F. Drobot, A. A. Pribylov, N. A. Ovchinnikova, O. A. Noskova, E. V. Bazhenova,
V. A. Krenev, H. Hoehne, V. A. Vinogradov, and V. A. Dyatlov* 891

Adsorption of Quercetin at the Surface of Particles of a Silver Sol in Ethanol

S. K. Donkpegan, V. V. Tsvetkov, N. P. Kutsenko, and V. D. Yagodovskii 897

Heats of Water Sorption on Silica Gel Containing CaCl₂ and LiBr

Yu. D. Pankrat'ev, M. M. Tokarev, and Yu. I. Aristov 902

Interaction of Cu(II) Ions with Protein-Carbohydrate Sorbents

A. I. Kokorin, V. I. Pergushov, Yu. A. Lavrushina, A. A. Ivanov, and O. A. Shpigun 907

Adsorption of Hydrogen on Tantalum in the Temperature Range 77–373 K

I. G. Bratchikova, I. I. Mikhalenko, O.-L. Sapata, and V. D. Yagodovskii 914

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Ion-Exchange Equilibria in Systems Containing Lysine, Sodium,
and Hydrogen Ions and a Liquid Sulfocationite

V. S. Soldatov, Z. I. Kuvaeva, V. A. Bychkova, and L. A. Vodop'yanova 919

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photolysis of Langmuir-Blodgett Films Containing Lead, Silver, and Copper Behenates

*I. A. Badmaeva, S. M. Repninskii, L. L. Sveshnikova, Yu. I. Khapov,
V. N. Kruchinin, S. N. Svitashva, O. E. Tereshchenko, and Yu. A. Yanovskii* 924

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Dielectric Properties of D₂O Ice in the Microwave Range

G. S. Bordonskii and S. D. Krylov 930

Self-Organization of Hydrosols of Superdispersed Diamonds

A. P. Korobko, S. V. Krashennnikov, I. V. Levakova, and S. N. Drozd 933

Dependence of the Nematic-Isotropic Liquid Transition Temperature
in Low-Polarity Nematic Liquid Crystals on Their Molecular Parameters

V. V. Belyaev 937

SHORT COMMUNICATIONS

Saturation Vapor Pressure over CsMnCl_3 at High Temperatures

N. B. Kostenko, E. B. Kritskaya, L. P. Moisev, and B. P. Burylev

945

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Synthesis Assisted by Mechanochemical Activation

N. A. Zakharov, V. P. Orlovskii, V. A. Kluev, and Yu. P. Toporov

948

Enthalpy of Solution of SnF_2 in Water

S. N. Solov'ev and M. V. Nikitina

951

CHRONICLE

In memory of Nikolai Nikolaevich Semenov (1896–1986)

953

To Readers and Authors

955

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 2001 г. Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
Поступила в редакцию 24.04.2000 г.

Рассмотрены опубликованные к настоящему времени результаты калориметрических исследований теплоемкости и термодинамических характеристик физических превращений фуллеренов C_{60} , C_{70} и их смесей, а также полимерных форм фуллерена C_{60} : 1D- и 2D-полимеров C_{60} , гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$, фторфуллеренов $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{46}$ и $C_{60}F_{48}$, молекулярных комплексов C_{60} с четыреххлористым углеродом и циклогексаном, C_{70} с толуолом. Выявлена вероятная причина расхождения термодинамических характеристик физических превращений фуллеренов. Выполнен анализ соответствий зависимостей теплоемкостей фуллеренов при низких температурах теориям теплоемкости Тарасова, Дебая и ее фрактального варианта. Приведены термодинамические функции: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$.

Возможность существования фуллеренов – последней по времени открытия аллотропной модификации углерода была предсказана Бочваром и Гальперн [1] в 1973 г.¹ Спустя 12 лет (в 1985 г.) Крото, О’Брайен, Керл и Смолли [2] обнаружили фуллерены, состоящие из 60 и более атомов углерода, в продуктах обработки графита в дуговом электрическом разряде. Общая формула фуллеренов C_{2n} , где n – целые числа от 30 и более. По форме они представляют собой полые одно-, двух- и трехосные эллипсоиды. Атомы углерода в молекулах фуллеренов имеют sp^2 -гибридизацию и образуют поверхности, состоящие из взаимосвязанных пяти- и шестичленных углеродных циклов. В 1990 г. Кречмером, Лемом, Фостиропулосом и Хоффманом [3] разработана методика получения фуллеренов, главным образом C_{60} и отчасти C_{70} . Использование ее сделало возможным получение указанных фуллеренов в количествах, достаточных для проведения разнообразных исследований, в том числе и калориметрических, особенно фуллерена C_{60} как наиболее доступного [4, 5].

Уникальность строения фуллерена C_{60} , проявляющего свойства алкена с 30 двойными углерод-углеродными связями, а также высокая реакционная способность обусловили интенсивное развитие исследований химических реакций с его участием, направленных в основном на получение новых соединений и материалов с полезными свойствами. К настоящему времени опубликовано огромное количество работ по результатам

разнообразных исследований фуллеренов и их производных. В частности, описано ~3000 производных фуллеренов [6] (см. например, [6–12]). Выявлены огромные потенциальные возможности практического использования фуллеренов и их производных [9, 13–15]. Очевидно, что весьма актуальной задачей является изучение термодинамических свойств, получение и накопление точных значений термодинамических величин, необходимых для разного рода термодинамических и теплофизических расчетов, особенно для прогнозирования возможности и глубины протекания тех или иных химических реакций с участием фуллеренов и их производных; выявление зависимостей термодинамических характеристик указанных соединений от их состава и структуры, температуры, давления и других факторов.

Накопление этих данных происходит сравнительно медленно в связи с ограниченной доступностью объектов исследования, обусловленной трудностями их получения в достаточных количествах и подходящего качества. Однако, особенно в последние несколько лет, активность исследований в этом направлении быстро увеличивается, о чем свидетельствует нарастающее число соответствующих публикаций. В частности, термодинамические свойства фуллеренов и их производных активно изучаются в Московском и Нижегородском государственных университетах, Физико-химическом институте им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург), Микрокалориметрическом центре Университета в Осаке (Япония), Научной лаборатории термодинамического анализа Университета в Ноксвилле (США), Магдебургском университете (Германия), в Сорбоне (Франция), в Уни-

¹ Первое упоминание об икосаэдрическом C_{60} имеется в работе E. Osawa // Kagaku. 1970. P. 854.

верситете Умеа (Швеция) и некоторых других научных центрах. Вместе с тем анализ и обобщение экспериментального материала явно недостаточны. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал о термодинамических свойствах не только фуллеренов C_{60} и C_{70} , но и ряда их важнейших производных, нуждающийся в критическом осмыслении.

В связи с этим целью настоящей работы является анализ и обобщение калориметрических данных о теплоемкости и физических превращениях в фуллеренах C_{60} и C_{70} , а также всех изученных к настоящему времени производных этих фуллеренов; представление термодинамических функций.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость – одна из важнейших термодинамических величин. На экспериментально измеренных температурных зависимостях, обычно изобарных теплоемкостей C_p° , четко проявляются фазовые переходы первого и второго рода, а также различные релаксационные превращения [16]. По зависимостям C_p° от T , измеренным от возможно более низких температур (обычно от 5 К), температурам и энтальпиям физических превращений возможен расчет энтальпий $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропий $S^\circ(T)$ и функций Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для широкой области температур, начиная от 0 К. Кроме того, возможен расчет вкладов в теплоемкость различных ветвей колебательного спектра. В частности, по экспериментальным данным о C_p° можно рассчитать изохорную теплоемкость C_V , используя соотношения между C_p° и C_V [17]. Далее, применив метод Лорда–Альберга–Эндрюса [18], по данным о C_V вычислить молекулярный $C_{V, \text{мол}}$ и атомный $C_{V, \text{ат}}$ вклады в изохорную теплоемкость. Наличие C_p и C_V позволяет оценить соотношение $C_p/C_V = \gamma$.

По характеру температурной зависимости теплоемкости можно сделать надежное заключение о пространственной структуре исследуемых твердых тел. Для веществ, имеющих пространственную кристаллическую решетку, теплоемкость в области низких температур ($T < \Theta_{\text{max}}$) описывается T^3 -законом Дебая [19], для твердых тел слоистой и цепной структуры – соответственно уравнениями Тарасова [20], в которых теплоемкость пропорциональна T^2 и T . Поскольку твердые тела могут иметь смешанные структуры: пространственно-слоистую и слоисто-цепную, то для них Тарасов и Юницкий [21] получили уравнения, в которых показатели степени при T не являются целочисленными. В разработанном недавно фрактальном варианте теории теплоемкости Дебая [22] зависи-

мость C_V от T в области низких температур описывается уравнением

$$C_V = 3D(D+1)kN_A\Gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{\text{max}})^D, \quad (1)$$

где D – фрактальная размерность – число в интервале от 1 до 4, характерное для каждого индивидуального вещества в твердом состоянии; $\Gamma(D+1)$ – γ -функция, $\xi(D+1)$ – ξ -функция Римана, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро. Уравнение (1) является обобщающим выражением теорий теплоемкости твердых тел, проявляющих фрактальный характер, причем уравнения Дебая [19] и Тарасова [21] являются частными случаями при $D=3$, $D=2$ и $D=1$ соответственно. В работе [22] показано, что величина D может быть определена по экспериментальным значениям теплоемкости из графика $\ln C_V$ от $\ln T$ для $T < 50\text{--}60$ К. Для описания теплоемкости твердых тел в широком интервале температуры Изотов, Лазарев, Шебершнева и Гавричев [23, 24] предложили фрактальную модель низкотемпературной теплоемкости и метод обработки данных низкотемпературной теплоемкости с учетом мультифрактальности колебательных состояний атомов

$$C_V = 3D(D+1)kN_A r \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{D\Theta/T} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^D}{\exp(x)-1} dx - 3DkN_A r \frac{\Theta/T}{\exp(\Theta/T)-1}, \quad (2)$$

в этом уравнении r – число атомов в молекуле рассматриваемого твердого тела, остальные обозначения те же, что и в уравнении (1).

Экспериментальные методы

Для измерения температурной зависимости теплоемкости использовались следующие экспериментальные методы: адиабатическая вакуумная калориметрия (АВК) [25], дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [26], динамическая калориметрия (ДК) [26, 27], метод температурно-временной релаксации (ТВР) [28]. АВК и ТВР применялись при изучении теплоемкости в области низких и средних температур: от 3 до 350 К, ДК и ДСК – в области средних и повышенных температур: 200–600 и даже 700 К. Наиболее точным методом измерения C_p° является АВК. В области гелиевых температур (~5 К) погрешность составляет 1.5–3%, при повышении температуры до 40–50 К она уменьшается до ~0.3–0.4%, при $T > 50$ К обычно находится в пределах 0.2–0.3%. ДК позволяет проводить измерения C_p° с погрешностью 1–4%, чаще 0.5–1.5%; ДСК, как правило, дает лишь качественные оценки C_p° , и лишь использование специальных при-

Таблица 1. Основные результаты измерений теплоемкости C_p° фуллерена C_{60}

№	Характеристика образцов	T, К	Метод	δ , %	Ссылки
1	Монокристаллический, $\alpha = 100\%$	6–350	АВК	0.2	30
2	Содержание основного вещества 99.98 мас. %, примеси не идентифицированы; $\alpha = 65\%$	5–340	АВК	0.2	31
3	Порошкообразный, содержание основного вещества и примесей не приведено; $\alpha = 65\%$	230–420	ДСК	2	32
4	Монокристаллический, $\alpha = 100\%$; размеры кристаллов $1 \times 1 \times 0.8$ мм ³ ; содержание примесей не указано	77–300	АВК	–	33
5	Кристаллический, размеры кристаллов $1.5 \times 1.0 \times 1.0$ мм ³ ; содержание примесей не указано	150–330	ДСК	–	34
6	Мелкокристаллический порошок; содержание основного вещества 99.5 мас. %	120–560	ДСК	<1 ($T > 300$ К) <3 ($T > 200$ К) <2 (200–300 К)	35
7	Поликристаллический, размеры кристаллов 20–30 мм ³ ; содержание основного вещества 99.9 мас. %; $\alpha = 64\%$	4–300	ТВР, ДСК	–	36
8	Порошкообразный; содержание основного вещества и примесей не приведено; $\alpha = 54\%$	220–420	ДСК	–	37
9	Образец А перекристаллизован из бензола, прогрет в вакууме при 473 К в течение 2 ч; после первого измерения C_p° вновь прогрет в вакууме при 593 К в течение 2 ч; после измерений C_p° вновь прогрет в вакууме при 673 К также в течение 2 ч. Образец В перекристаллизован из толуола; прогрет в вакууме при 573 К в течение 24 ч; после первого измерения C_p° вновь прогрет при той же температуре в течение 2 ч; оба образца содержали соответствующие растворители в количествах более 2 мас. %; $\alpha = 74\%$	10–300	АВК	~0.2	38
10	Образец не охарактеризован; $\alpha = 65\%$	13–300	АВК	–	39
11	Содержание основного вещества 99.5 мас. %; $\alpha = 61\%$	120–560	ДСК	<1 ($T > 300$ К) <3 ($T < 200$ К) <2 (200–300 К)	40
12	Образец не охарактеризован	1.4–20	ТВР	–	41
13	Порошкообразный, ~8 мас. % примесей (предположительно графита); $\alpha = 58\%$	5–300	АВК	–	42
14	Содержал 0.21 мас. % фуллерена C_{70} в качестве примеси	100–300	ДСК	2–3	43
15	Содержание основного вещества 99–99.98 мас. %, примесей 0.01 мас. % C_{70} , 0.4 мас. % $C_{60}O$	10–330 220–650	АВК ДСК	0.2 –	44 44

Примечание. Полученные результаты представлены в виде графической зависимости $C_p^\circ(T)$, в [40] приведена также таблица значений C_p° , а в [31] и таблица термодинамических функций; δ – погрешность измерений C_p° , прочерк означает, что значение δ не приведено.

емов измерений разработанных, например, Вундерлихом [29], позволяет проводить измерение C_p° с погрешностью 1–2%, а в некоторых случаях даже <1%. Точность определения C_p° методом ТВР невысока, и результаты следует считать лишь оценочными. К сожалению, авторы, использовавшие ТВР, ни в одном случае не опубликовали численных значений C_p° и приводят лишь графики зависимости C_p° от T , поэтому не было

возможности сравнить полученные ими значения C_p° с соответствующими данными АВК-измерений и сделать обоснованное заключение о точности измерений C_p° методом ТВР.

Характеристика выполненных исследований

Основные из опубликованных к настоящему времени результатов измерений теплоемкости C_p° фуллеренов и их производных сведены в табл. 1–3.

Таблица 2. Основные результаты измерений теплоемкости C_p° фуллерена C_{70} и смесей C_{60} и C_{70}

№	Характеристика образцов	T , К	Метод	δ , %	Ссылки
Фуллерен C_{70}					
16	Содержание основного вещества 99.7 мас. %, $\alpha = 71\%$	6–340	АВК	0.2	45
		300–390	ДК	0.5–1.0	
17	Образец не охарактеризован; $\alpha = 100\%$	5–320	АВК, ДТА	–	46
18	Порошкообразный образец	230–420	ДСК	2	32
19	Образец содержал в качестве примесей <1 мас. % C_{60} ; $\alpha = 69\%$	110–500	ДСК	–	47
20	Содержание основного вещества 98 мас. %; примеси не идентифицированы; $\alpha = 94\%$	120–560	ДСК	<2 ($T > 300$ К) <5 ($T < 200$ К) <4 (200–300 К)	48
21	Образец содержал примеси, количество их не указано	14–320	АВК	0.2	49
Смеси фуллеренов C_{60} и C_{70}					
22	85% C_{60} и 15% C_{70} , микрокристаллический (~ 1 мкм), спрессован в таблетки под давлением 3×10^8 Па, плотность 1.54 ± 0.02 г/см ³ ; решетка кубическая, гранецентрированная, $a = 14.1 \pm 0.4$ Å	4–60	ТВР	–	50
		30–300	АВК	–	50
23	Образец фирмы М.Е.Р. (USA); 79% C_{60} и 21% C_{70}	110–310	ДСК	8 ($T < 200$ К) 4 ($T > 300$ К)	51
24	Тот же образец, но подвергнутый обработке давлением в 1.1 ГПа при 298 К	110–310	ДСК	8 ($T < 200$ К) 4 ($T > 300$ К)	51
25	95% C_{70} и 5% C_{60} , поликристаллический	3–300	ТВР	–	52
		170–470	ДСК	–	52

Примечание. Полученные результаты представлены в виде графической зависимости $C_p^\circ(T)$, в [48] приведена также таблица значений C_p° , а в [45] – таблица термодинамических функций.

Приведены краткие характеристики изученных образцов. Методики получения и очистки образцов, изложенные практически в каждой публикации, опущены, поскольку они практически не различаются и подробно описаны, например, в работе [3]. Приведены также оценки степени кристалличности α изученных образцов фуллеренов C_{60} и C_{70} ; указаны соответствующие области температур, в которых проведены экспериментальные измерения C_p° , методы измерений, погрешности и форма представления полученных результатов, даны ссылки на публикации.

Основные результаты

Фуллерен C_{60} . Опубликованы данные о теплоемкости C_p° 15 образцов фуллерена C_{60} . Для семи из них измерения C_p° выполнены методом АВК, для семи – ДСК, одного – ТВР, в том числе для одного методами АВК и ДСК и одного – ТВР и ДСК. Измерения теплоемкости охватывают область температуры от 1.4 [41] до 650 К [44]. В большинстве работ изученные образцы фулле-

рена охарактеризованы недостаточно полно или не охарактеризованы вовсе: не указано содержание основного вещества, примеси чаще всего не идентифицированы. Типичным является отсутствие соответствия между качеством исследуемых образцов и используемых методов исследования C_p° . Например, в работе [52] изучен образец фуллерена C_{60} с содержанием основного вещества 99.9 мас. %, однако, величина C_p° для него получена методом ТВР, и поэтому, как уже отмечалось, результаты могут рассматриваться только как оценочные. Наоборот, метод АВК, использованный Суга с сотр. [39], удовлетворяет самым высоким современным требованиям, но изученный образец не охарактеризован.

По-видимому, именно по этим причинам численные значения теплоемкости в большинстве работ не приводятся; даются лишь рисунки с изображением зависимостей C_p° от T для изученной области температур. Полагают, что в изученной области температуры фуллерен C_{60} существует в трех физических состояниях: в форме стеклоподобных кристаллов кП', кристаллов кП и в форме

Таблица 3. Основные результаты измерений теплоемкости C_p° производных фуллеренов

№	Характеристика образцов	T, К	Метод	δ , %	Ссылка
Полимерные формы фуллерена C_{60}					
26	Образец C_{60} , содержащий 0.1 мас. % C_{70} и 0.4 мас. % $C_{60}O$, обработан давлением 1.1 ГПа при $T \approx 565$ К	5–330	АВК	0.2	49
		220–650	ДСК	–	49
27	1D-полимер C_{60} , получен при обработке C_{60} давлением 5 ГПа при $T = 550$ К; 2D – 3.5 ГПа и $T = 960$ К	5–330	АВК	0.2	53
28	2D-полимер C_{60} , получен при обработке C_{60} давлением 8 ГПа при 920 К; содержание основного вещества в исходном C_{60} 99.98 мол. %, кристаллы ромбической структуры	5–320	АВК	0.2	54, 55
29	1D-полимер C_{60} , получен при обработке C_{60} давлением 8 ГПа при $T = 750$ К; 2D-полимер C_{60} , получен при обработке C_{60} давлением 2 ГПа при $T = 830$ К	5–300	АВК	0.2	56
30	Пространственный полимер C_{60} , аморфный; получен обработкой фуллерена C_{60} давлением 8 ГПа при $T = 1270$ К; супертвердый ($H \gg 30$ ГПа)	5–320	АВК	0.2	55
Гидрофуллерен $C_{60}H_{36}$					
31	Смесь изомеров $C_{60}H_{36}$ с преобладанием наиболее стабильного изомера с T -симметрией, получена гидрированием C_{60} , очищена вакуумной сублимацией	5–340	АВК	0.2	57
Фторфуллерены					
32	$C_{60}F_{36}$, кристаллический; содержал 2.6 мол. % $C_{60}F_{34}$, 3.4 мол. % $C_{60}F_{34}O$	5–356	АВК	1.5–0.2	58
		355–395	ДСК	–	–
33	$C_{60}F_{46}$, кристаллический, 16 мол. % $C_{60}F_{44}$, 4.3 мол. % $C_{60}F_{48}$ и 2.4 мол. % $C_{60}F_{46}O$	5–350	АВК	1.5–0.2	58
34	$C_{60}F_{48}$, кристаллический; 1.5 мол. % $C_{60}F_{46}$ и 3.9 мол. % $C_{60}F_{48}O$	5–360	АВК	1.5–0.2	58
		310–375	ДСК	–	–
Молекулярные комплексы фуллеренов C_{60} и C_{70} с органическими и неорганическими молекулами					
35	$C_{60}(CCl_4)_{13}$, кристаллический	7–300	АВК	0.2	59
36	$C_{70}(C_6H_5CH_3)$, кристаллический	120–560	ДСК	2	60
37	$C_{70}(C_6H_5CH_3)$, кристаллический	110–500	ДСК	–	47
38	$C_{60}(CCl_4)_{13}$, кристаллический	130–180	ДСК	–	10
39	$C_{60}(C_6H_{12})_{13.7}$, кристаллический	100–140	ДСК	–	10
Фуллеренсодержащий линейный полимер					
40	$\{[(-CH_3)_2Si(CH_2)_3-]_{80}\}_2C_{60}$ – фуллеренсодержащий поли[сил(диметил)триметилен], $\alpha = 87\%$	5–340	АВК	~0.2	61

Примечание. Полученные результаты представлены в виде зависимости $C_p^\circ(T)$, в [60] приведена также таблица значений C_p° , в [61] – таблица термодинамических функций, в [58] – термодинамические функции при 289.15 К, а в [54, 55, 57] приведена кроме рисунка таблица термодинамических функций, в том числе C_p° .

пластических кристаллов кI (температурные области их существования см., например, на рис. 1). На зависимости C_p° от T хорошо проявляются физические превращения $kII' \rightarrow kII \rightarrow kI$ при нагревании C_{60} и в обратном порядке при его охлаждении. Однако не исключено, что в изученных образцах фуллерена C_{60} имеется значительное количество фуллерена в аморфном состоянии. Это, в частности, следует из анализа энтальпий перехода $kII \rightarrow kI$, полученных в разных рабо-

тах. Они различаются в 1.5–4.3 раза при приблизительно одинаковых погрешностях их определений (1–1.5%), отсюда сделан вывод о неполной кристалличности большинства изученных образцов.

Это в определенной мере подтверждается комментариями рентгеноструктурных данных для образца фуллерена C_{60} , изученного Егоровым и коллегами [32]. Оценка степени кристалличности α образцов C_{60} по значениям энтальпий превращения $kII \rightarrow kI$ образцов со степенью кристал-

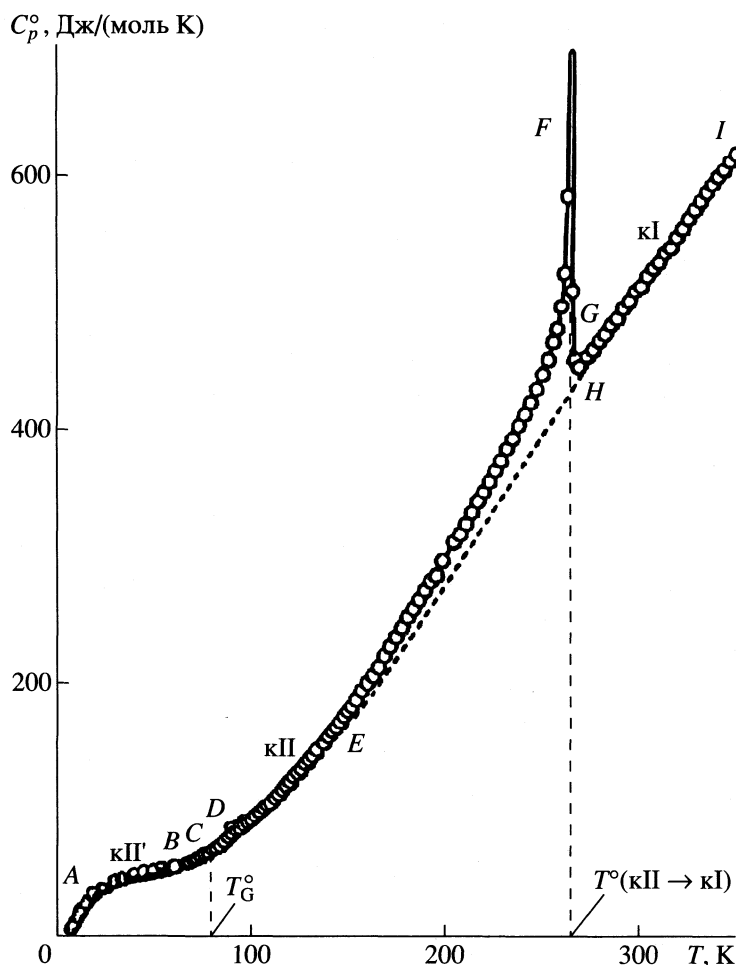


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости фуллера C_{60} в различных физических состояниях [30]: ABC – стеклоподобного кристалла кII, $CDEH$ – кристаллов кII, HI – кристаллов кI, EFG – кажущаяся теплоемкость в интервале фазового перехода кII \rightarrow кI, BCD – в интервале перехода кII \rightarrow кII; T_g° – температура стеклоподобного превращения, T° (кII \rightarrow кI) – температура фазового перехода кII \rightarrow кI.

личности α приводит к значениям от 23 до 100%. Использованный метод оценки α по энтальпиям превращения (в основном плавления) образцов моно- и полимерных веществ широко используется и описан, например, в [62, 63]. По-видимому, наличие аморфной фазы в образцах частично кристаллических фуллеренов может оказывать влияние на значения C_p° (это установлено для моно- [62] и полимерных соединений [62, 64]). Если аморфная часть вещества находится в стеклообразном состоянии, то ее теплоемкость обычно совпадает с теплоемкостью соответствующего кристаллического состояния в пределах экспериментальных погрешностей измерений C_p° . Если же она находится в переохлажденном жидком состоянии, то в интервале от температуры стеклования T_g° и до температуры плавления теплоемкость частично кристаллического вещества является ли-

нейной функцией степени кристалличности и описывается уравнением [65]

$$C_p^\circ(\alpha) = C_p^\circ(\kappa) + \Delta C_p^\circ(T_g^\circ)[1 - \alpha], \quad (3)$$

где $C_p^\circ(\alpha)$ и $C_p^\circ(\kappa)$ – соответственно теплоемкость вещества степени кристалличности α и в кристаллическом состоянии с $\alpha = 1$, $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ) = C_p^\circ(\alpha = 0) - C_p^\circ(\kappa)$ – увеличение теплоемкости при расстекловании вещества в аморфном состоянии. Для изученных образцов фуллеренов не ясно, в каком физическом состоянии находится аморфная часть, и не опубликованы численные значения C_p° для образцов различной степени кристалличности, поэтому невозможно оценить влияние α на значения C_p° . Качественное сравнение температурных зависимостей теплоемкости фуллера C_{60} 100%- [30] и 65%-ной [31] кристал-

личности показывает, что например, проявление физического превращения $k\Pi' \rightarrow k\Pi$ на кривых C_p° от T у первого слабее, а фазового перехода $k\Pi \rightarrow kI$ сильнее.

Кристаллы kI – пластические, имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку, в узлах которой сферические молекулы C_{60} совершают практически свободное вращение [39], т.е. существует молекулярный беспорядок, характерный для пластических кристаллов [66, 67]. При охлаждении кристаллов kI до $T < T_{\text{пер}}^\circ$ происходит перестройка ГЦК-решетки в простую кубическую решетку и одновременно ориентационное упорядочение молекул C_{60} в узлах решетки [35, 37]. Согласно [37, 68], в кристаллах $k\Pi$ молекулы C_{60} находятся в двух энергетически неэквивалентных состояниях, разделенных небольшим энергетическим барьером в 1.12 ± 0.01 кДж/моль. Заселенность уровней зависит от температуры. Показано [68, 69], что в интервале от 90 до 260 К доля энергетически более выгодной ориентации молекул изменяется от 0.833 до 0.630, а после превращения $k\Pi \rightarrow kI$ она становится равной 0.500. При $T < 90$ К доля энергетически выгодной ориентации постоянна (0.833), что обусловлено замораживанием молекул фуллерена C_{60} в процессе превращения в стеклоподобную модификацию $k\Pi'$ – перехода G-типа [16].

Превращение $k\Pi' \rightarrow k\Pi$ происходит в интервале 81–88.5 К, на кривой $C_p^\circ = f(T)$ ему соответствует участок BD (рис. 1 и 2). Сравнительно быстрый рост теплоемкости на участке EF (рис. 1) [35, 40] связан с вкладом в C_p° энергии перехода молекул C_{60} из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией. В работах [39, 40] показано также, что изменение доли молекул, перешедших из одного ориентационного состояния в другое, в зависимости от температуры хорошо описывается уравнением Вант-Гоффа. Адекватно изменяется и соответствующий вклад в теплоемкость (разность теплоемкостей по кривым EF и EH при соответствующих температурах, см. рис. 1). Превращение $k\Pi \rightarrow kI$ происходит в интервале 185–275 К и ему соответствует кажущаяся теплоемкость EFG на рис. 1.

Численные значения C_p° фуллерена C_{60} опубликованы только в трех работах [31, 40, 70]: в [31] по данным АВК для области 5–340 К, в [40] по данным ДСК для области 120–560 К и в [70] для области 300–800 К, но ни характеристики образца, ни метод измерения теплоемкости не указаны; приводится лишь полином

$$C_p^\circ(k) = -136.9 + 2.442T - 2.56 \times 10^{-4}T^2 - 6.5 \times 10^{-7}T^3, \quad (4)$$

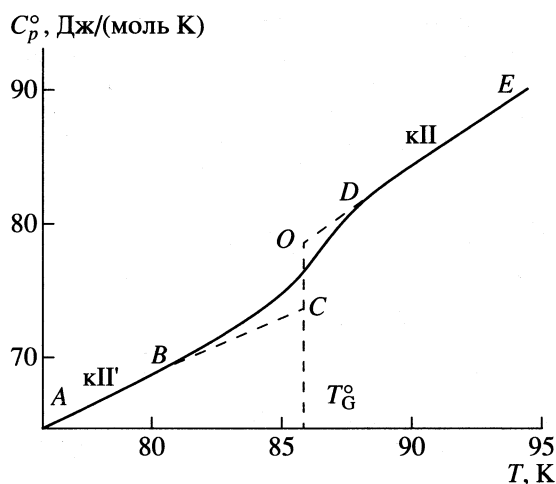


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости фуллерена C_{60} в интервале стеклоподобного превращения [31]: ABC – стеклоподобных кристаллов $k\Pi'$, ODE – кристаллов $k\Pi$, BD – в интервале перехода $k\Pi' \rightarrow k\Pi$; CO – увеличение теплоемкости при переходе $k\Pi' \rightarrow k\Pi$ при T_G° : $\Delta C_p^\circ(T_G^\circ)$.

где $C_p^\circ(k)$ – теплоемкость фуллерена C_{60} в кристаллическом состоянии в Дж/(моль К). Не приведена также и погрешность, с которой уравнение (4) воспроизводит экспериментально полученные значения C_p° .

Теплоемкости C_{60} в состоянии kI , приведенные в [40] и [70], существенно различаются. Например, при 300 К по данным [70] значение C_p° на 2.6% больше, чем по данным [40], с ростом температуры расхождение постепенно увеличивается и при 340 К оно составляет 7.2%. Сравнение теплоемкостей фуллерена в интервале 120–200 К, опубликованных в [31] и [40], показывает, что они также различаются: значения C_p° [40] больше на 7.8% при 120 К и на 10% при 200 К, чем полученные в [31]. Различия существенно меньше в интервале 280–340 К: при 280 К значение C_p° [40] на 2.7% больше, различие уменьшается с ростом T , и при 340 К теплоемкости обеих работ совпадают.

Вундерлихом и сотр. [40] выполнен расчет теплоемкости C_V кристаллического C_{60} по частотным спектрам. Вклад в C_V шести молекулярных колебаний вычислен по функции теплоемкости Дебая, а 174 атомных колебаний – по функции теплоемкости Эйнштейна как сумма вкладов каждого из указанного числа колебаний с соответствующим значением характеристической температуры. Заметим, что вычисленные значения теплоемкости лучше совпадают с измеренными в [31], чем в [40]. Возможно, что причиной расхождения значений C_p° по данным [31] и [40] при $T < T^\circ$

(кП \rightarrow кI) является режим проведения измерений: АВК в [31] и ДСК (скорость нагрева образца фуллерена 10 К/мин). Нельзя исключить также и влияния различий степени кристалличности образцов: в работе [31] изучался образец 65%-ной кристалличности, в [40] – образец неизвестной степени кристалличности. Из изложенного ясно, что измерения C_p° фуллерена C_{60} должны быть продолжены с целью уточнения значений C_p° . Однако в настоящее время можно использовать данные [31] и [40], как все-таки наиболее надежные и удовлетворительно согласующиеся между собой.

Далее отметим некоторые интересные результаты исследований теплоемкости фуллерена C_{60} , раскрывающие особенности его физико-химического поведения. Бирман и сотр. [41] измерили C_p° поликристаллического образца C_{60} в интервале 1.4–20 К (образец 12, табл. 1), показав, во-первых, что теплоемкость фуллерена в этой области температур примерно на порядок больше теплоемкости графита, а во-вторых, что полученная зависимость C_p° от T фуллерена C_{60} хорошо описывается суммой четырех слагаемых. Одно из них описывается функцией теплоемкости Дебая с $\Theta_D = 74$ К, два других – функцией теплоемкости Эйнштейна с $\Theta_E = 28$ и 48 К и коэффициентами 0.60 и 0.57, четвертое слагаемое представляет собой линейный член γT , где $\gamma = 47$ Дж/(моль К²). Кутьин и Пядушкин [71] выполнили полное описание зависимости C_p° от T для C_{60} на основе модифицированной аппроксимации Бозе–Эйнштейна.

В работе [36] изучена теплоемкость C_p° фуллерена C_{60} методом ТВР при охлаждении и нагревании образца (образец 7, табл. 1). Оказалось, что в области 150–300 К значения теплоемкости, измеренные при нагревании и охлаждении, сильно различаются. На кривой C_p° от T , полученной при охлаждении, проявляются два эндотермических пика: при 255 и 165 К, а при нагревании – только один при 255 К. При $T < 165$ К в обоих режимах измерений теплоемкости совпадают. Значения C_p° , полученные при нагревании фуллерена C_{60} для области 165–300 К, в ~ 2 раза больше значений теплоемкости, определенных при охлаждении. Причины этого явления авторы объяснили следующим образом. При постепенном понижении T от 300 К происходит поэтапное “замораживание” свободного вращения молекул C_{60} в кристаллической решетке. На первом этапе замораживаются вращения молекул вокруг двух осей. Этот этап заканчивается при 255 К, после чего (на втором этапе) происходит “замораживание” вращения молекул вокруг третьей оси; данный этап заканчивается при ~ 165 К. При последующем нагревании “запуск” вращения молекул происходит сразу

вокруг трех осей вращения, и энергетический барьер вращения преодолевается только при сравнительно высокой температуре, близкой к 255 К. Такое объяснение подтверждается данными ЯМР.

Егоров и соавт. [37] при измерении C_p° фуллерена C_{60} (образец 8, табл. 1) обнаружили на кажущейся температурной зависимости теплоемкости в интервале 250–260 К, в котором совершается превращение кП \rightarrow кI, устойчивые экстремумы – максимумы теплоемкости при 253, 258 и 260 К. Они объяснили их существование тем, что в кристаллах C_{60} имеют место не два [62], а три неэквивалентных положения молекул в кристаллической решетке, и наблюдаемый трехстадийный процесс при нагревании фуллерена в указанном интервале связан с поэтапным размораживанием вращательных движений молекул фуллерена. Узкий температурный интервал (~ 10 К), в котором происходит этот процесс, по мнению авторов [37], указывает на небольшие различия соответствующих энергетических барьеров, разделяющих состояния молекул с различной их ориентацией друг относительно друга, определяющих их энергетические состояния. В свою очередь, различие площадей соответствующих эндотермических пиков указывает на различную заселенность состояний. Пик в центре рассматриваемого температурного интервала составляет 0.9 суммарной площади всех трех пиков. Ясно, что он соответствует самому заселенному уровню.

Атаке и сотр. [38] использовали измерения C_p° для выявления влияния небольших количеств растворителей в образцах фуллерена C_{60} на значения C_p° и характеристики физических превращений в них. Образцы (9А и 9В, табл. 1), полученные перекристаллизацией из бензола и толуола, содержали немного более 2% указанных растворителей. Оказалось, что у обоих образцов не проявился переход кП' \rightarrow кП, а в интервале перехода кП \rightarrow кI проявились два максимума на кривой кажущейся теплоемкости при 250 и 255 К. По мере удаления примесей из исследуемого образца от 0.7 до 2 мас. % интервал перехода кП \rightarrow кI сужался, и кажущаяся теплоемкость имела уже только один максимум: в интервале 243–252 К для образца, содержащего бензол, и 232–250 для образца, содержащего толуол. Примеси не влияли на значения C_p° в интервалах температуры, где отсутствовали физические переходы.

Фуллерен C_{70} . Изучению теплоемкости фуллерена C_{70} посвящено значительно меньшее количество работ, по сравнению с фуллереном C_{60} . Это связано прежде всего с тем, что до сих пор он остается гораздо менее доступным вследствие трудностей его получения и очистки. Известно, например, что он гораздо сильнее удерживает

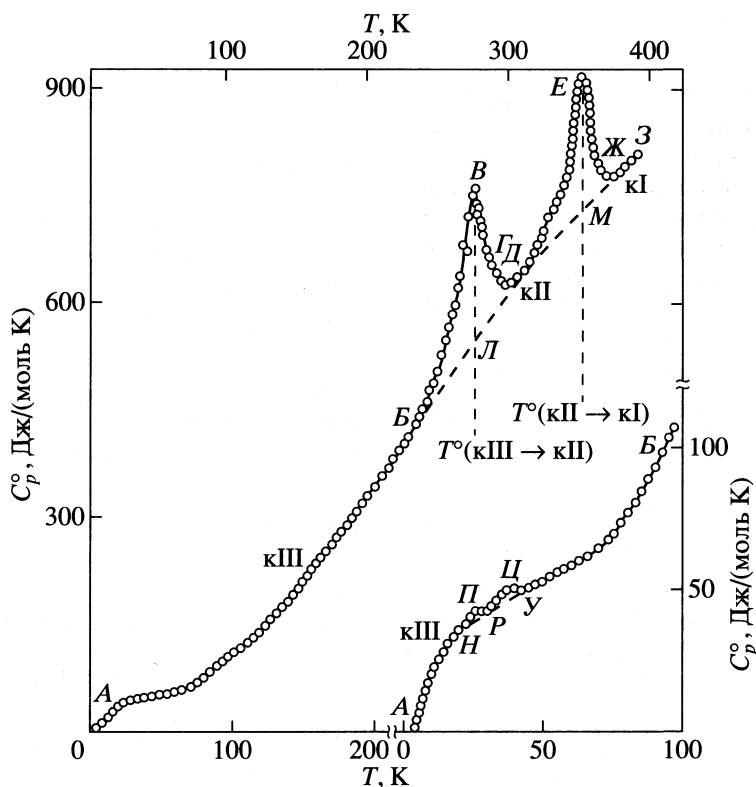


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости фуллерена C_{70} [45]: кристаллов кIII (АБЛ), кII (ЛДМ) и кI (МЖЗ); БВГ и ДЕЖ – кажущаяся теплоемкость в интервалах переходов кIII \rightarrow кII и кII \rightarrow кI соответственно, БЛД и ДМЖ – нормальный ход теплоемкостей в интервалах указанных переходов (штриховые линии); НПРЦУ – аномальная зависимость C_p° от T , НРУ – нормальный ход теплоемкости в температурном интервале аномалии.

растворитель, чем фуллерен C_{60} . Изучено шесть образцов фуллерена C_{70} (образцы 16–21, табл. 2). Типичная температурная зависимость теплоемкости фуллерена C_{70} приведена на рис. 3. Поскольку в изученной области температуры C_{70} существует в трех кристаллических модификациях, то на зависимости C_p° от T четко проявляются их взаимопревращения: кIII \rightarrow кII \rightarrow кI. Им соответствуют кажущиеся теплоемкости: переход кIII \rightarrow кII – БВГ, а кII \rightarrow кI – ДЕЖ на рис. 3. Указанные превращения обусловлены ориентационными переходами молекул C_{70} в кристаллах (подробнее об этом см. ниже в разделе “физические превращения”). Здесь отметим только, что, согласно [72], фуллерену C_{70} свойствен полиморфизм, и в настоящее время известны пять его кристаллических модификаций. В интервале 19–45 К на зависимости $C_p^\circ = f(T)$ для кристаллов кIII имеет место аномальное изменение теплоемкости, заключающееся в положительном отклонении ее от нормальной зависимости в указанном интервале температуры (пунктирная кривая НРУ, рис. 3). Четко проявляются два температурных интервала аномального изменения C_p° –

НПР и РЦУ. В [45, 48] приведены численные значения C_p° для области 6–390 и 120–560 К соответственно.

Танака и Атаке [46] по данным о C_p° оценили молекулярный и атомный вклады в теплоемкость кристаллического C_{70} для области 0–100 К. Получилось, что решеточный вклад в теплоемкость относительно небольшой и уже при $T = 40$ К становится постоянным, в то время как атомный вклад быстро увеличивается от 0 при 30 К и при 100 К становится преобладающим, а при 320 К составляет ~93% от общей теплоемкости фуллерена. В [48] сравнили C_p° для C_{70} и C_{60} с теплоемкостью графита и алмаза. В расчете на моль атомов углерода величина C_p° обоих фуллеренов существенно больше, чем у графита и алмаза. По мнению авторов, это обусловлено большим вкладом низкочастотных колебаний решетки у фуллеренов.

Егоров и соавт. [32] измерили C_p° для C_{70} и C_{60} в области 230–420 К (образцы 3 и 18, табл. 1 и 2). В результате выявлены линейные зависимости C_p° от T для обоих фуллеренов в интервале 270–420 К

и связь их теплоемкостей в указанном интервале температуры: $C_p^\circ(C_{70}) = (1.19 \pm 0.01) C_p^\circ(C_{60})$.

В [49] методом АВК изучен образец фуллерена C_{70} , содержащий небольшое количество примесей (по-видимому, растворителей). Оказалось, что даже небольшого количества примесей достаточно, чтобы существенно повлиять на форму кривой зависимости кажущейся теплоемкости в температурном интервале ориентационного перехода $kIII \rightarrow kII$ (образец 21 в табл. 2). Позднее авторами [46] методами АВК и ДТА изучена зависимость C_p° от T высокочистого образца C_{70} (образец 17 в табл. 2). На кривой $C_p^\circ = f(T)$ четко проявились превращения $kIII \rightarrow kII$ и $kII \rightarrow kI$ при 280 и 340 К соответственно.

Звораковский и сотр. [47], исследуя образец C_{70} с содержанием примесей ~1% (образец 19, табл. 2), выявили на зависимости C_p° от T физические превращения при 274 и 337 К, а также весьма слабо выраженное превращение при 307 К. Они отметили значительные различия форм кривых C_p° от T , полученных при измерениях в процессах нагревания и охлаждения. Причины наблюдаемого явления они объяснили особенностями кинетики процессов физических превращений, происходящих при нагревании и охлаждении C_{70} .

Вундерлих и сотр. [48] изучили C_p° образца C_{70} (№ 20, табл. 2) с содержанием основного вещества ~98 мас. %. Аномалии теплоемкости, связанные с физическими превращениями, проявились в интервале 250–320 К с максимумами кажущихся теплоемкостей при 261, 303 и 338 К. Превращения при 303 [48] и 307 К [47] связаны, по-видимому, с наличием соответствующих полиморфных форм C_{70} в качестве примесей к основным. В [48] приведено сравнение теплоемкости C_{70} , измеренной экспериментально и вычисленной методом АТНАС [73]. Различие составляет ~2% в области 370–560 К и достигает 30% в области 120–370 К. Авторы [48] связывают последнее с аномальными значениями C_p° при физических превращениях, происходящих как раз в этой области температуры.

Смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} . Пол и сотр. [50] изучили температурную зависимость теплоемкости образца, содержащего 85% C_{60} и 15% C_{70} , полученного совместной кристаллизацией фуллеренов C_{60} и C_{70} из раствора толуола (образец 22, табл. 2). Авторы [50] назвали полученный образец компактом. На зависимости C_p° от T компакта в области 4–300 К отсутствуют проявления каких-либо физических превращений, в том числе и тех, которые имели место в чистых C_{60} и C_{70} . В работе выполнен анализ температурной зависимости C_p° компакта на основе теорий теплоемкостей

Эйнштейна, Дебая и классической теории теплоемкости твердых тел. Показано, что в области 80–300 К теплоемкость по форме зависимости и численным значениям близка к соответствующим характеристикам графита. Этот факт позволил сделать вывод о том, что теплоемкость компакта в указанной области температуры, как и теплоемкость графита, обусловлена, в основном, колебательным вкладом поверхностных мод, но в случае компакта – локализованных в пределах сферических поверхностей молекул C_{60} и C_{70} . Значения C_p° компакта несколько больше теплоемкости чистого C_{60} , что связывается с некоторой разупорядоченностью его молекулярной структуры по сравнению со структурой чистого C_{60} . При $T < 20$ К величина C_p° компакта несколько больше теплоемкости графита. В интервале 4–40 К зависимость $C_p^\circ(T)$ компакта хорошо описывается функцией теплоемкости Эйнштейна с характеристической температурой $\Theta_E = 35$ К.

Люддин, Санквист и соавт. [51] изучили C_p° образца состава 79% C_{60} и 21% C_{70} (образцы 23 и 24, табл. 2) в области 110–310 К и выявили аномальную зависимость его теплоемкости в интервале 120–260 К. Она аналогична наблюдаемой для чистого C_{60} и связанной с превращением $kII \rightarrow kI$. С учетом этого авторы предположили, что часть C_{60} в исследуемом образце находится в чистом виде и никак не связана с C_{70} совместной кристаллизацией. Интересно, что при обработке указанного образца давлением в 1.1 ГПа аномалии теплоемкости уже не наблюдалось. Авторы [51] объяснили этот факт тем, что вследствие сближения молекул фуллерена под воздействием давления увеличивается межмолекулярное взаимодействие, в результате которого исчезает свободное вращение молекул C_{60} в узлах кристаллической решетки.

Гривей и сотр. [52] изучили температурную зависимость теплоемкости образца, состоящего из 95% фуллерена C_{70} и 5% фуллерена C_{60} (образец 25, табл. 2) в области 3–473 К. На зависимости C_p° от T четко проявились физические превращения с максимумами кажущейся теплоемкости при 280 и 337 К, характерными для чистого фуллерена C_{70} при превращениях $kIII \rightarrow kII$ и $kII \rightarrow kI$. Они показали также, что при $T < 8$ К зависимость C_p° от T строго следует закону T^3 -Дебая с $\Theta_D = 145$ К. Кроме того, они выявили небольшую аномалию в теплоемкости при 50 К, которую квалифицировали как переход второго рода.

Полимерные формы фуллерена C_{60} . Известно, что фуллерен C_{60} под воздействием давлений при различных температурах претерпевает ряд превращений, в результате которых образуются соответствующие фазы. Закачивание этих фаз по-

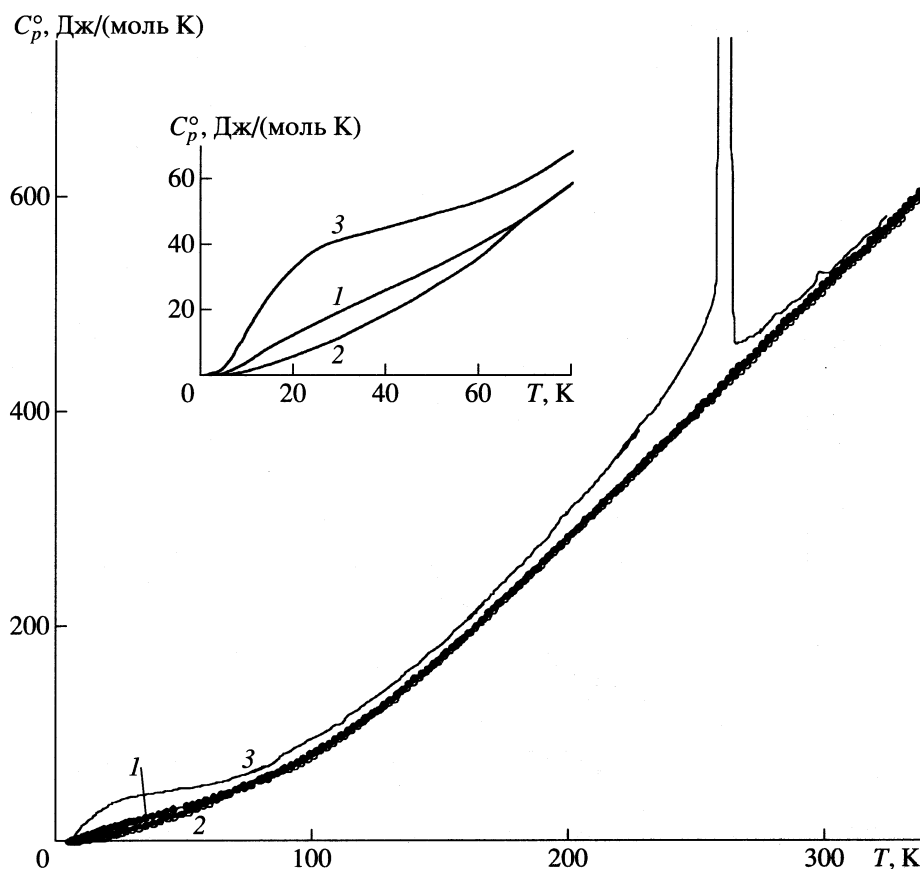


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости полифуллеритов [53] и исходного фуллерена C_{60} [31]: 1 – 1D C_{60} , 2 – 2D C_{60} , 3 – C_{60} .

средством резкого снижения p и T приводит к получению их в термодинамически метастабильном состоянии, устойчивом при обычных условиях, что открывает широкие возможности для их всестороннего исследования. Последовательность превращений фуллерена C_{60} под влиянием T и p описана, например, в работах [11, 13, 74]. Воздействие высоких и сверхвысоких давлений (от единиц до ≥ 10 ГПа) приводит к одно-, дву- и трехмерной полимеризации фуллерена C_{60} без разрушения молекул за счет образования $C(sp^3)$ -связей между молекулами. Образующиеся полимеры обозначаются как 1D-полимер C_{60} , 2D-полимер C_{60} , 3D-полимер C_{60} – соответственно одно-, двух- и трехмерные кристаллические полимеры [56]. Воздействие высоких давлений и температур, например, 8 ГПа и 1270 К [55], приводит к разрушению молекул C_{60} и образованию пространственного полимера, состоящего из графитоподобных сшитых структур (образец 30, табл. 3). Давление ~ 1 ГПа и невысокие температуры приводят к уплотнению образцов, усилению межмолекулярного взаимодействия и некоторому изменению свойств, например, исчезновению перехода кП \rightarrow кI [51] (образец 24, табл. 2).

В работах [49, 53–56, 61] изучены температурные зависимости теплоемкости 1D- и 2D-полимеров C_{60} (образцы 26–29, табл. 3) и пространственный аморфный полимер [55] (образец 30, табл. 3) в области 5–330 К. Авторы [56] указали условия, при которых были получены 1D- и 2D-полимеры, но не привели численных значений измеренных ими величин C_p° . В [53–55] указаны условия получения 1D- и 2D-полимеров, а также аморфного пространственного полимера, обозначенного как C_{60} (8 ГПа, 1270 К) и приведены значения теплоемкостей. Видно, что значения C_p° для 1D- и 2D-полимеров плавно увеличиваются с ростом температуры (рис. 4). При $T < 70$ К величина C_p° 1D-полимера больше, чем 2D-полимера. Особенно велики различия теплоемкостей при $T < 10$ К (до 70%); при $T > 70$ К различия не превышают 0.7%. Теплоемкость исходного фуллерена C_{60} всюду больше, чем 1D- и 2D-полимеров; при 25 К, например, в 24 раза больше теплоемкости 1D и в 45 раз больше теплоемкости 2D. В области 100–200 К различие теплоемкостей C_{60} и полимеров составляет $\sim 10\%$, а в интервале 260–340 К оно не превы-

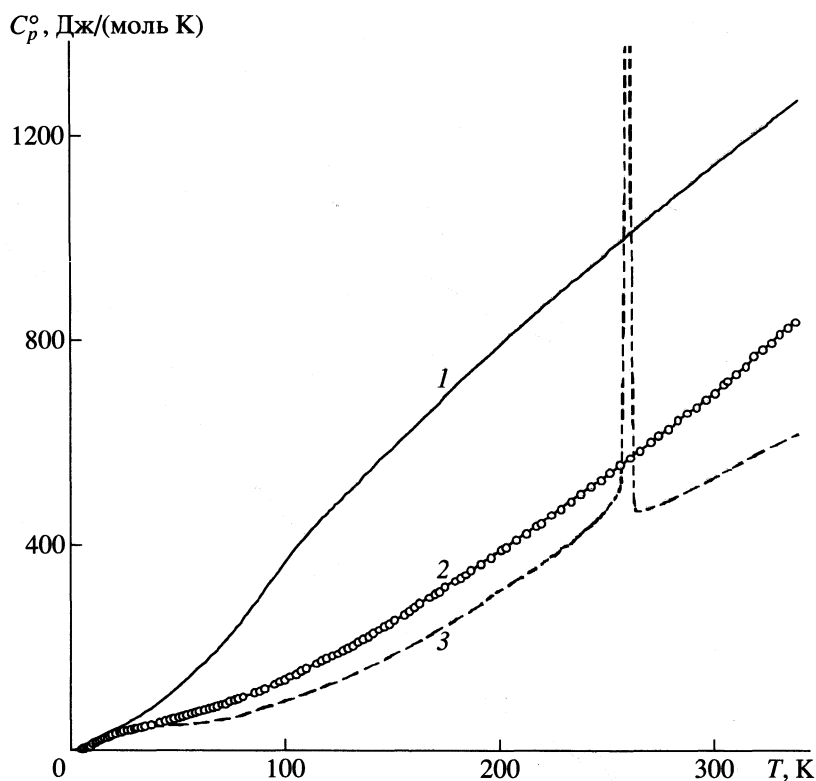


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости фторфуллерена $C_{60}F_{36}$ [58] (1), гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ [57] (2) и исходного фуллерена C_{60} [31] (3).

шает 1.5%. Проведен анализ соответствий зависимостей C_p° от T теориям теплоемкости.

В отличие от исходного фуллерена для его кристаллических полимеров характерно сильное взаимодействие между молекулами, поскольку при обработке C_{60} давлением и температурой между молекулами образуются ковалентные связи $C(sp^3)-C(sp^3)$ от 4 на одну молекулу C_{60} в 1D-полимере до 8–12 в 2D [56], что приводит к увеличению жесткости колеблющегося каркаса. Это отражается на функциях распределения частот и соответственно на характеристических температурах. Для 1D-полимера $\Theta_D = 61.86$ К, для 2D – 75.01 К (для исходного фуллерена C_{60} значение $\Theta_D = 52.87$ К). Анализ температурной зависимости теплоемкости 1D- и 2D-полимеров [53] на основе фрактальной теории теплоемкости [22] показал, что в области низких температур [30–44] фрактальная размерность D соответственно равна 1 и 2. Для пространственно сшитого полимера C_{60} (8 ГПа, 1270 К): $C_p^\circ \sim T^3$. В заключение отметим, что при прогревании 1D-полимера до 560 К происходила его полная деполимеризация в исходный фуллерен C_{60} [56].

Гидрофуллерен $C_{60}H_{36}$. Недавно авторы [57] изучили температурную зависимость теплоем-

кости C_p° гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ в области 4.2–340 К (образец 31, табл. 2). Зависимость C_p° от T не имеет каких-либо особенностей: плавное увеличение с ростом температуры (кривая 2, рис. 5).

Фторфуллерены. В [58] выполнены точные измерения теплоемкости фторфуллеренов $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{46}$ и $C_{60}F_{48}$ в области 5–350 К (образцы 32–34, табл. 3). Температурная зависимость теплоемкости $C_{60}F_{36}$ не имеет каких-либо особенностей: C_p° плавно увеличивается с ростом температуры во всем изученном интервале. На зависимости C_p° от T для $C_{60}F_{46}$ в интервале 210–245 К проявляется переход G-типа, подобный наблюдаемому в фуллерене C_{60} . В остальном она обычна. На кривой $C_p^\circ = f(T)$ для $C_{60}F_{48}$ выявлен ориентационный переход $kI \rightarrow kI'$ в интервале 315–345 К. Он вполне аналогичен наблюдаемому в C_{60} .

На рис. 5 для сравнения приведены температурные зависимости C_p° гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ (кривая 2) [57], фуллерена C_{60} (кривая 3) [31] и фторфуллерена $C_{60}F_{36}$ (кривая 1) [58]. Видно, что в отличие от фуллерена C_{60} у гидрофуллерена $C_{60}H_{36}$ и фторфуллерена $C_{60}F_{36}$ отсутствуют физические превращения. По форме зависимости

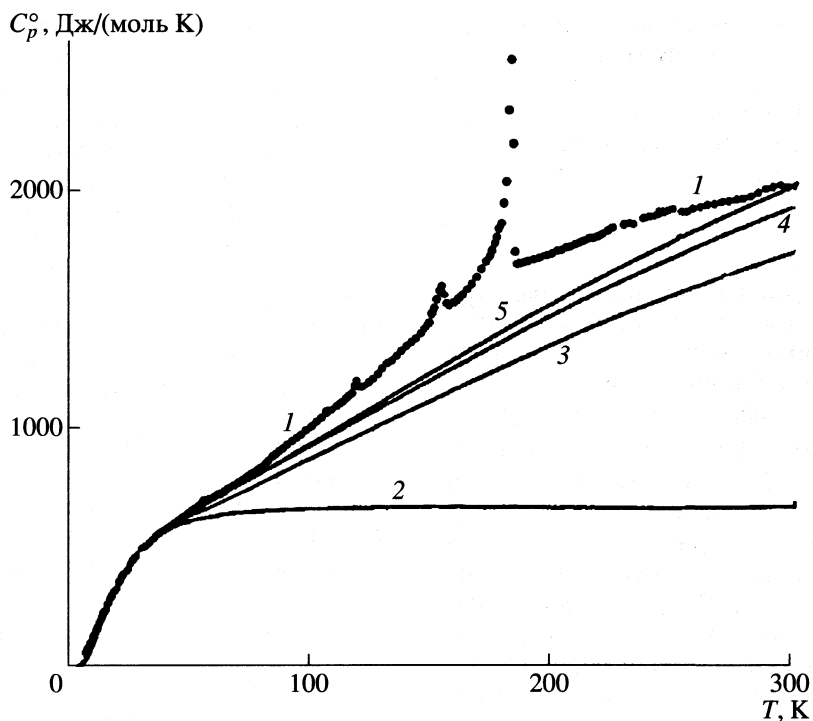


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкостей кристаллического $C_{60}(CCl_4)_{13}$ под давлением насыщенного пара (1); 2 – вклад гармонических межмолекулярных колебаний; 3 – тот же вклад с добавлением слагаемого от внутримолекулярных гармонических колебаний; 4 и 5 – то же с добавлением вкладов с минимальным и максимальным ангармоничным компонентом. Выше этих линий – избыточная теплоемкость, обусловленная ориентационным разупорядочением молекул кристалла [59].

C_p° от T графики для C_{60} и $C_{60}H_{36}$ похожи, особенно при $T < 250$ К, т.е. при $T < T_{пер}^\circ$ (температура фазового перехода кП \rightarrow кI в C_{60}). Сходство это не случайно, поскольку для C_{60} и $C_{60}H_{36}$ в указанной области температур определяющий вклад в теплоемкость вносят скелетные колебания сферических углеродных поверхностей данных молекул. По-видимому, присоединение атомов водорода (с малой атомной массой и электроотрицательностью, близкой к электроотрицательности атомов углерода – 2.1 и 2.5 соответственно) оказывает лишь небольшое влияние на изменение указанных скелетных колебаний и их вкладов в теплоемкость гидрофуллерена по сравнению с соответствующим скелетным вкладом фуллерена C_{60} .

Наоборот, присоединение атомов фтора (с большой атомной массой и электроотрицательностью 4.0) приводит к существенно большему изменению частоты скелетных колебаний углеродной поверхности фторфуллерена и соответственно адекватному изменению вклада в его теплоемкость. Кроме того, вследствие существенно меньшего межмолекулярного взаимодействия во фторфуллеренах по сравнению с гидрофуллеренами и фуллереном у фторфуллерена несколько больше вклад в теплоемкость решеточных колебаний. Относительно роли вкладов колебаний

атомов связей С–Н и С–F можно отметить, что они, по-видимому, малы вследствие больших частот колебаний, обусловленных высокой прочностью указанных связей (300 и 403 кДж/моль), и не оказывают существенного влияния на значения C_p° и форму кривых $C_p^\circ = f(T)$ в области изученной температуры.

Молекулярные комплексы фуллеренов C_{60} и C_{70} . В последнее время синтезированы комплексы фуллеренов с органическими и неорганическими молекулами (см., например [59, 60, 75]) – сольватные комплексы. В [10, 60, 75] приведены результаты измерений теплоемкости C_p° некоторых комплексов (образцы 35–39, табл. 3). В [59] методом АВК изучена теплоемкость C_p° комплекса $C_{60}(CCl_4)_{13}$ в области 7–300 К. Результаты представлены на рис. 6. На зависимости C_p° от T выявлены три эндотермических пика теплоемкости: при 116.9, 151.7 и 180.5 К. Авторы [59] полагают, что они обусловлены переходами типа кристалл \rightleftharpoons кристалл. В [59] выявлено существование избыточной теплоемкости исследованного соединения в области 70–300 К, обусловленной ориентационным разупорядочением молекул в кристаллической решетке (значения C_p° на экспериментальной кривой за вычетом значений

теплоемкости при соответствующих температурах на кривых 4 или 5 рис. 6). В интервалах фазовых переходов к избыточной теплоемкости, связанной с разупорядочением молекул, добавляется еще и часть кажущейся теплоемкости, обусловленной фазовыми переходами.

В работе [10] тот же комплекс изучен методом ДСК и, как в [59], на зависимости $C_p^\circ = f(T)$ наблюдали три эндотермических пика с максимумами кажущейся теплоемкости при 120, 150 и 180 К, что достаточно хорошо согласуется с соответствующими значениями, полученными в [59]. Некоторое расхождение связано, по-видимому, с использованием различных методов измерения C_p° : в [59] – АВК, в [10] – ДСК, при этом в [10] температуры фазовых переходов не приведены к нулевой скорости нагрева калориметра с веществом. В [10] приведена также температурная зависимость теплоемкости $C_{60}(C_6H_{12})_{13.7}$ для области 100–140 К, полученная при изучении комплекса методом ДСК. Выявлен фазовый переход, которому соответствует аномалия в теплоемкости с максимальным значением кажущейся теплоемкости при 120 К. Авторы [10] отметили, что формы зависимостей кажущейся теплоемкости в интервалах фазовых переходов при 120 К в $C_{60}(C_6H_{12})_{13.7}$ и 150.7 К в $C_{60}(CCl_4)_{13}$ практически идентичны; по их мнению, это предполагает подобие термодинамических характеристик указанных превращений.

Звораковским и сотр. [47], Вундерлихом и сотр. [60] изучена температурная зависимость теплоемкости $C_{70}(C_6H_5CH_3)$ в области 110–560 К (образцы 36, 37, табл. 3). В [47] на зависимости C_p° от T выявлены три аномалии теплоемкости, соответствующие физическим превращениям: при 195 и ~400 К – небольшие аномалии, соответствующие эндотермическим процессам, и при 430 К – обусловленная процессом разложения комплекса на исходные фуллерен и толуол. Измерения C_p° продуктов разложения показали наличие в них превращений при 274, 307 и 337 К, известных для C_{70} [47]. Вундерлих [60] отметил, что уже при 150 К на зависимости $C_p^\circ = f(T)$ проявляется некоторая особенность роста C_p° от T , которую он связывает с ориентационными движениями C_{70} в кристаллическом комплексе; при 446 К комплекс разлагается. В [60] приведена таблица значений удельных теплоемкостей комплекса $C_{70}(C_6H_5CH_3)$, толуола и разности теплоемкостей комплекса и толуола, представляющей собой удельную теплоемкость C_{70} , связанного в комплекс, – все это для области 120–500 К. Получилось, что теплоемкость его всюду меньше, чем обычного фуллерена C_{70} . Измерение C_p° фуллерена C_{70} , образовав-

шегося при разрушении комплекса, показало его полную идентичность обычному фуллерену C_{70} .

Фуллеренсодержащий поли[сил(диметил)триметилен] – это цепочечный полимер, в котором по две макромолекулярные цепочки из 80 повторяющихся звеньев поли[сил(диметил)триметилен] химически связаны с молекулой фуллерена C_{60} [61]. Несмотря на то, что количество фуллерена в расчете на моль повторяющихся мономерных звеньев составляет ~4.3%, полимер, в отличие от аналога без фуллерена, обладает важными оптическими и каталитическими свойствами [75]. Температурные зависимости теплоемкости фуллеренсодержащего поли[сил(диметил)триметилен] (образец 40, табл. 3) [61, 76] и его безфуллеренового аналога [77] во многом близки, а имеющиеся различия термодинамических характеристик обусловлены присутствием в одном из них химически связанных молекул фуллерена C_{60} .

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Термодинамические характеристики физических превращений фуллеренов C_{60} , C_{70} и их смесей, фторфуллеренов $C_{60}F_{46}$ и $C_{60}F_{48}$, молекулярных комплексов C_{60} с четыреххлористым углеродом и циклогексаном, C_{70} с толуолом, а также фуллеренсодержащего поли[сил(диметил)триметилен] представлены в табл. 4–6. Их проявления на соответствующих температурных зависимостях теплоемкости (рис. 1–6) описаны выше.

Выявлены три группы физических превращений: переходы типа “кристалл \rightleftharpoons кристалл” (табл. 4), переходы G-типа – переходы кристаллов в стеклоподобное состояние и стеклование (табл. 5) и релаксационные переходы типа порядок \rightleftharpoons беспорядок (табл. 6). Достаточно подробная физическая интерпретация перечисленных групп переходов дана, например, в работах [19, 66] для превращений кристалл \rightleftharpoons кристалл и в [66] для переходов G-типа; в [83] приведены предположения относительно причин и условий появления релаксационных переходов.

Все переходы типа кристалл \rightleftharpoons кристалл неизотермические, например, переходы кII \rightarrow кI в C_{60} , кIII \rightarrow кII и кII \rightarrow кI в C_{70} совершаются в температурных интервалах от полутора десятков до нескольких десятков градусов. Кажущиеся температурные зависимости теплоемкости в интервалах превращений не претерпевают разрыва, хотя наблюдаемые максимальные значения кажущихся теплоемкостей могут быть очень большими. Например, для C_{60} в интервале перехода кII \rightarrow кI значение $C_{p, \max}^\circ = 34747$ Дж/(моль К) (нормальное значение 449.4 Дж/(моль К)), для $C_{60}F_{46}$ значение $C_{p, \max}^\circ = 1922.8$, для $C_{60}F_{48}$ – 1080.7 Дж/(моль К). Температуры, соответствующие $C_{p, \max}^\circ$, принимали за температуры переходов

Таблица 4. Термодинамические характеристики ($\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$, кДж/моль; $\Delta S_{\text{пер}}^{\circ}$, Дж/(моль К)) фазовых превращений изученных фуллеренов и их производных (№ см. табл. 1–3)

$T_{\text{пер}}^{\circ}$, К	$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$	$\Delta S_{\text{пер}}^{\circ}$	Метод	№	α , %	Ссылки
C_{60} , кII \rightarrow кI						
262.1	11.5 ± 0.2	49.7 ± 0.8	АВК		100	30
261.5	11.5	–	АВК	4	100	33
252	8	–	АВК	9	74	38
261.4	7.46 ± 0.15	28.6 ± 0.6	АВК	2	65	31
257.6	7.54	30.0	АВК	12	65	41
260	7	–	ТВР	7	64	36
257.6	7.11	–	ДСК		62	78
256	6.99	27.3	ДСК	11	61	40
180–260	6.7	28	АВК	13	58	42
256	6.78	–	ДСК		58	78
261.5	6.20	24.0	ДСК	8	54	37
249	4.83	–	ДСК		42	79
–	2.95	–	ДСК		26	78
–	2.65	–	ДСК		23	78
C_{70} , кIII \rightarrow кII						
280	4.7	17	АВК	17	100	46
261–275	4.44	14.3	ДСК	20	94	47
276.4	3.3 ± 0.2	11.8 ± 0.6	ДК	16	71	45
274	3.2	11.5	ДСК	18	69	32
277.4	3.22	11.6	АВК	16	68	45
276	2.9 ± 0.4	10.5 ± 1.5	ДСК		62	80
C_{70} , кII \rightarrow кI						
340	2.7 ± 0.4	8 ± 1	ДСК	16	71	45
337	2.3 ± 0.8	6.8 ± 0.3	ДСК		62	80
340	–	–	ДТА			46
$95\% C_{70} + 5\% C_{60}$, кIII \rightarrow кII						
280	2.7	9.6	ДСК	25	–	52
кII \rightarrow кI						
337	1.84	5.5	ДСК	25	–	52
$C_{60}F_{36}$, кII \rightarrow кI						
355–395	2.7	–	АВК	33	–	58
$C_{60}F_{48}$, кII \rightarrow кI						
329 \pm 0.4	7.0 ± 0.7	21.2 ± 2.4	АВК	34	–	58
Комплекс $C_{60}(CCl_4)_{13}$, кIV \rightarrow кIII						
116.9	–	–	АВК	35	–	59
Комплекс $C_{60}(CCl_4)_{13}$, кIII \rightarrow кII						
515.7	–	–	АВК	35	–	59
150	–	–	ДСК			10
Комплекс $C_{60}(CCl_4)_{13}$, кII \rightarrow кI						
180.5	–	–	АВК	35	–	59
180	3.2	17.8	ДСК			10
220	4.5	20.5	ДСК	38	–	10
Комплекс $C_{60}(C_6H_{12})_{13.7}$, кII \rightarrow кI						
120	20.0	16.7	ДСК	39	–	10
Комплекс $C_{60}(C_6H_{12})_2$						
150	–	–	ДСК			81
Комплекс $C_{70}(C_6H_5-CH_3)$						
195	0.841	4.31	ДСК	37	–	47
Фуллеренсодержащий (4.3 мас. % C_{60}) поли[сил(диметил)триметилен], к \rightarrow ж						
313 \pm 1	9.23 ± 0.22	29.5 ± 0.8	АВК	40	–	61

Таблица 5. Термодинамические характеристики (Дж/(моль К)) стеклоподобных переходов G-типа в фуллерене C₆₀, фторфуллерене C₆₀F₄₆ и стеклования в фуллеренсодержащем поли[сил(диметил)триметиле], определенные методом АВК

T_G°, K	$\Delta C_p^\circ(T_G^\circ)$	$S_{\text{конф}}^\circ$	$S^\circ(0)$	Ссылки
Фуллерен C ₆₀				
86.0	4.5	1.15	4.9 ± 0.5	31
86.8	7	–	–	39
83	–	–	–	30
100	–	–	–	33
Фторфуллерен C ₆₀ F ₄₆				
224.4	247	63	66 ± 3	58
Фуллеренсодержащий поли[сил(диметил)триметиле]				
208 ± 1 (T _g [°])	48.1	12.5	13.5	61

Примечание. Рассчитанное в [82] значение $S^\circ(0) = 4.7 \pm \pm 0.5$ Дж/(моль К); T_g° – температура стеклования; для C₆₀F₄₆ значения $S_{\text{конф}}^\circ$ и $S^\circ(0)$ оценены автором.

$T_{\text{пер}}^\circ$: $T^\circ(\text{кII} \rightarrow \text{кI})$, $T^\circ(\text{кIII} \rightarrow \text{кII})$, $T^\circ(\text{кIV} \rightarrow \text{кIII})$.

Энтальпии превращений измерены методом непрерывного ввода энергий (обычно в 3–4 опыта), если опыты проводили в АВК, или вычислены как разность интегралов по кривым кажущихся и обычных зависимостей теплоемкостей по температуре, например, по кривым EFGH и EH (рис. 1).

Энтропии рассчитывали по энтальпиям и температурам соответствующих превращений или как разность интегралов по кривым $C_p^\circ = f(\ln T)$. Рассматриваемые переходы трудно квалифицировать однозначно, поскольку, с одной стороны, они сопровождаются изменением структуры, что является важнейшим критерием переходов первого рода, а с другой – эти же переходы сопровождаются изменением ориентационного порядка молекул в кристаллической решетке от пол-

ного порядка до полного беспорядка, т.е. одновременно реализуются и переходы типа порядок \rightleftharpoons беспорядок, которые обычно относят к переходам второго рода. Таким образом, получается, что они представляют собой совокупность одновременно протекающих переходов первого и второго рода.

Плавление фуллеренсодержащего поли[сил(диметил)триметилена] не имеет каких-либо особенностей: оно обычное, как и у других частично кристаллических полимеров высокой степени кристалличности ($\alpha > 50\%$).

Для фуллеренов C₆₀ и C₇₀ опубликовано значительное количество работ, в которых приведены термодинамические характеристики превращений кII \rightarrow кI для C₆₀ и кIII \rightarrow кII, кII \rightarrow кI для C₇₀. Это открывает возможность сравнения приведенных результатов (табл. 4). Видно, что значения ΔH° (кII \rightarrow кI) для C₆₀ изменяются от 2.65 до 11.5 кДж/моль, для C₇₀ величины ΔH° (кIII \rightarrow кII) – от 2.9 до 4.7 кДж/моль, для перехода кII \rightarrow кI получены только два значения, совпадающие между собой в пределах погрешностей измерений. Поскольку погрешности измерений энтальпий превращений в большинстве работ составляют 1–3%, то наблюдаемые различия энтальпий перехода кII \rightarrow кI для C₆₀ и кIII \rightarrow кII для C₇₀ обусловлены, по-видимому, только качеством исследованных образцов. Можно предположить, что образцы фуллеренов C₆₀ и C₇₀ имели разную степень кристалличности. Для ее оценки степень кристалличности α образцов фуллерена C₆₀ № 1 и 4 (табл. 4), квалифицированных как монокристаллические и к тому же имеющих наибольшие из известных значений ΔH° (кII \rightarrow кI) = 11.5 кДж/моль, принята равной 100%. Для всех других она вычислена по формуле

$$\alpha = [\Delta H^\circ(\alpha)/\Delta H^\circ(\alpha = 100\%)] \times 100, \quad (5)$$

где $\Delta H^\circ(\alpha)$ и $\Delta H^\circ(\alpha = 100\%)$ – энтальпии перехода образцов со степенью кристалличности α и $\alpha = 100\%$. Формула (5) – общепринятый метод

Таблица 6. Термодинамические характеристики (C_p° и ΔS° , Дж/(моль К); ΔH° , Дж/моль) аномалий на температурных зависимостях теплоемкостей фуллеренов и их производных, обусловленных релаксационными процессами (ΔT – температурный интервал проявления аномалии в C_p°)

Вещество	Состояние	$\Delta T, \text{K}$	$T_{\text{пер}}^\circ, \text{K}$	ΔC_p° изб	$\Delta H_{\text{изб}}^\circ$	$\Delta S_{\text{изб}}^\circ$	Ссылки
Фуллерен C ₇₀	кIII	19–31	29	1.96	139	0.54	45
	кIII	31–45	38	2.9	176	0.47	45
C ₆₀ (8 ГПа, 1270 К)	а	49–66	61	9.38	107.7	1.8	55
C ₆₀ (5 ГПа, 550 К)	к	90–102	99.6	14.6	43.8	0.45	54
C ₆₀ (CCl ₄) ₁₃	к	70–300	–	–	–	220–280	59
C ₇₀ (C ₆ H ₅ CH ₃)	к	–	~400	–	252	0.63	10

оценки α [63]. Аналогично получены степени кристалличности для изученных образцов фуллерена C_{70} . За ΔH° (кIII \rightarrow кI) для фуллерена 100%-ной кристалличности принято значение для образца № 17 (табл. 4). Однако в этом случае все-таки нет полной уверенности в том, что принятое значение относится к образцу фуллерена C_{70} 100%-ной кристалличности, и поэтому не исключено, что в будущем значения α для C_{70} будут несколько уточнены. Получилось, что α образцов фуллерена C_{60} изменяется от 23 [78] до 100% [30, 33], для C_{70} – от 62 [80] до 100% [46].

Температура превращения для C_{60} изменяется от 249 [79] до 262.1 К [30] и, как можно заметить, увеличивается с ростом α , по-видимому, с ростом степени совершенства кристаллов. Энтропия перехода изменяется от 24 до 48.7 Дж/(моль К). Ясно, что значения ΔS° (кII \rightarrow кI) определяются как величиной ΔH° (кII \rightarrow кI), так и температурой T° (кII \rightarrow кI), которые, в свою очередь, как уже упоминалось, зависят от качества исследуемых образцов фуллерена C_{60} . Те же закономерности наблюдаются и для фуллерена C_{70} .

Переходы G-типа выявлены для фуллерена C_{60} и фторфуллерена $C_{60}F_{46}$. По форме зависимости C_p° от T в температурных интервалах переходов этого типа они аналогичны стеклованию полностью аморфных или частично кристаллических полимеров [65]. За температуру перехода T_G° принимают температуру, при которой увеличение теплоемкости при расстекловании составляет половину от полного изменения ее при переходе фуллерена из стеклокристаллического состояния в кристаллическое. Этот метод широко используется при определении температур стеклования стеклюющихся полимеров [65]. Наличие $\Delta C_p^\circ(T_G^\circ)$ позволяет оценить конфигурационную энтропию стеклокристаллического состояния по формуле [84]

$$S_{\text{конф}}^\circ = R \ln 1.29, \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная. Принимали, что для фуллеренов, как и для других стеклюющихся веществ, $T_g^\circ/T_2^\circ \cong 1.29$, где T_g° – температура стеклования, а T_2° – температура Кауцмана [65]. Нулевая (остаточная) энтропия $S^\circ(0)$ оценена как сумма $S_{\text{конф}}^\circ$ и энтропия смешения $S_{\text{см}}^\circ$:

$$S^\circ(0) = S_{\text{конф}}^\circ + S_{\text{см}}^\circ. \quad (7)$$

Энтропию смешения вычисляли по формуле [85]

$$S_{\text{см}}^\circ = -R \ln(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2), \quad (8)$$

где N_1 и N_2 – доли молекул фуллеренов, “замороженных” при $T < T_G^\circ$ в двух различных энергетических

состояниях (ориентационных), разделенных небольшим энергетическим барьером. В работе [82] выполнен теоретический расчет $S^\circ(0)$ фуллерена C_{60} . Видно (табл. 5), что полученное значение хорошо согласуется с найденным по экспериментальным данным.

Температура G-перехода определена в [1, 2, 6, 12]. Она изменяется от 83 [30] до 100 К [33], в трех из четырех работ от 83 до 86.8 К. Можно заметить, что T_G° убывает с ростом степени кристалличности образцов: для образца 100%-ной кристалличности она равна 83 К. Соответствующие параметры фуллереносодержащего поли[сил(диметил)триметилена] определены так же, как и для C_{60} [31].

В табл. 6 представлены термодинамические характеристики релаксационных процессов, протекающих в исследованных объектах при их нагревании и охлаждении. Температурные интервалы, в которых они протекают, для большинства фуллеренов и их производных составляют от 12 до 17 К, и только для сольватного комплекса $C_{60}(CCl_4)_{13}$ интервал равен 230 К. Температуры переходов, которые определены по максимальным избыточным теплоемкостям в интервалах переходов, изменяются от 29 К для C_{70} [45] до 400 К для комплекса $C_{70}(C_6H_5CH_3)$ [10]. Энтальпии и энтропии этих процессов, обозначенные, как $\Delta H_{\text{изб}}^\circ$ и $\Delta S_{\text{изб}}^\circ$ (изб – избыточная), невелики: $\Delta H_{\text{изб}}^\circ$ изменяется от 43.8 до 252 Дж/моль, $\Delta S_{\text{изб}}^\circ$ – от 0.45 до 1.8 Дж/(моль К). Величина $\Delta S_{\text{изб}}^\circ$ для комплекса $C_{60}(CCl_4)_{13}$ составляет, по оценке авторов [59], от 220 до 280 Дж/(моль К). Такое большое значение $\Delta S_{\text{изб}}^\circ$ они связывают с разупорядочением молекул CCl_4 в кристаллах $C_{60}(CCl_4)_{13}$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Для всех перечисленных в табл. 7 веществ термодинамические функции рассчитаны по температурным зависимостям теплоемкости, полученным методом АВК, и только для комплекса C_{70} с толуолом – методом ДСК. Поскольку теплоемкости измерены, в основном, от 5–6 К, то для расчета функций зависимости C_p° от T экстраполировали к 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (9)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, а n и Θ_D – специально подобранные параметры. Подбор параметров выполняли по экспериментальным значениям C_p° в интервале 5–10 К так, что с этими параметрами уравнение (9) воспроизводило экспериментальные точки C_p° с погрешностью в

Таблица 7. Стандартные термодинамические функции (C_p° и S° , Дж/(моль К); H° и G° , кДж/моль) фуллеренов и их производных (ΔT – область температуры, для которой рассчитаны функции) при 298.15 К

Вещество	Состояние	ΔT , К	$C_p^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$	$S^\circ(T)-S^\circ(0)$	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]$	Ссылки
Фуллерен C_{60}	кI	0–340	524.8	72.44	421.6	53.26	31
Фуллерен C_{70}	кII	0–390	623.8	77.13	452.7	57.80	45
1D-полимер C_{60}	к	0–310	488.7	58.56	326.6	38.76	54
2D-полимер C_{60}	к	0–320	514.8	57.51	304.7	33.30	54
Гидрофуллерен $C_{60}H_{36}$	к	0–340	690.0	84.94	506.8	66.17	57
Фторфуллерен $C_{60}F_{36}$	к	298.15	1134	167.5	1016	135.3	58
Фторфуллерен $C_{60}F_{46}$	к	298.15	1373	197.5	1178	153.6	58
Фторфуллерен $C_{60}F_{48}$	к	298.15	1365	192.5	1139	147.1	58
Комплекс $C_{70}(C_6H_5CH_3)$	к	120–430	778	92.7	431	35.8	60
Фуллеренсодержащий поли- [сил(диметил)триметилен]	к в. э.	0–340	175.0 206.5	29.16 32.74	195.5 223.5	29.14 33.90	61

Примечание. Для комплекса $C_{70}(C_6H_5CH_3)$ приведены значения функций $H^\circ(T)-H^\circ(120)$, $S^\circ(T)-S^\circ(120)$, $G^\circ(T)-G^\circ(120)$. Обозначения: к – кристаллический, кI и кII – кристаллические формы, в.э. – высокоэластический.

пределах 1–1.5%. Полагаем, что уравнение (9) воспроизводит C_p° в интервале 5–0 К с той же погрешностью. Методика расчета функций обычная (см., например, в [31]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. С. 610.
2. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
3. Kratschmer W., Lamb L., Fostiropoulos K. et al. // Ibid. 1990. V. 347. P. 354.
4. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Hoffman D.R. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 170. P. 167.
5. Lopatin M.A., Karnatsevich V.L., Davidov V.Y. et al. // Abstr. Invited Lectures and Contributed Papers. Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. St.-Petersburg, 1995. P. 42.
6. Болталинина О.В. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1998.
7. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. С. 455.
8. Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. // Там же. 1997. Т. 66. С. 353.
9. Белоусов В.П., Беспалов В.Г., Вольдеин М.В. // Оптический журн. 1997. № 9. С. 82.
10. Nagano Ya., Tamura T. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 252. P. 362.
11. Бражкин В.В., Ляпин А.Г. // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. С. 893.
12. Korobov M.V., Sidorov L.N. // J. Chem. Thermodynamics. 1994. V. 26. P. 61.
13. Blank V.D., Buga S.G., Serebriyanaya R.N. et al. // Phys. Lett. 1996. V. 220A. P. 149.
14. Aje H. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8630.
15. Hebard A.F. // Nature. 1991. V. 350. P. 600.
16. Уэструм Э., Мак-Каллаф Дж. // Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967. С. 72.
17. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. II. М.: Изд-во МГУ, 1966. С. 229.
18. Lord R.C., Ahlberg J.E., Andrews D.H. // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 649.
19. Мендельсон К. Физика низких температур. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 50.
20. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
21. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Там же. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
22. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 145.
23. Lasarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S. et al. // Thermochim. Acta. 1995. V. 269/270. P. 109.
24. Шебершинева О.В., Изотов А.Д., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии / Под ред. Г.В. Романова. Казань: КГУ, 1996. С. 200.
25. Веструм Э., Фурукава Дж., Мак-Каллаф Дж. // Низкотемпературная калориметрия. М.: Мир, 1971. С. 13.
26. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия: теория и практика. М.: Химия, 1989. С. 52.
27. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vechev A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
28. Bachman R., Salvo F.J., Gelalle T.H. et al. // Rev. Sci. Instrum. 1972. V. 48. P. 1502.
29. Jin J., Wunderlich B. // J. Thermal Anal. 1990. V. 36. P. 765, 1519.
30. Annual Report of Microcalorimetry Research Center, School of Science, Osaka University, 1998. № 19. P. 14.
31. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2229.

32. Егоров В.М., Кременская И.Н., Смирнов Б.И. и др. // Физика тв. тела. 1995. Т. 37. С. 3993.
33. Davanahasan K.V., Netarajan D.V., Janaki J. et al. // Solid State Commun. 1994. V. 92. P. 715.
34. Yang H., Zheng P., Chen Z. et al. // Ibid. 1994. V. 89. P. 735.
35. Wunderlich B., Jin J. // Thermochim. Acta. 1993. V. 226. P. 169.
36. Grivei E., Cassart M., Issi J.P. et al. // Phys. Rev. 1993. V. 48B. P. 2517.
37. Егоров В.М., Шнейцман В.В., Кременская И.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 19. С. 49.
38. Atake T., Tanaka T., Kawaji H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 196. P. 321.
39. Matsuo T., Suga H., David W.S.F. et al. // Solid State Commun. 1992. V. 83. P. 711.
40. Jin J., Chang J., Varma-Nair M. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 5151.
41. Beyetmann W.P., Handley M.F., Thomson J.D. et al. // Phys. Chem. Lett. 1992. V. 68. P. 2046.
42. Atake T., Tanaka T., Kawaji H. et al. // Physica. 1991. V. 195C. P. 427.
43. Sunqvist B., Anderson O., Lundin A. et al. // Solid State Commun. 1995. V. 93. P. 109.
44. Persson P.A., Edlund H., Fransson A. et al. / Proc. XV AIRAT and XXXIII E.H. PRG Intern. Conf. of High Pressures, Warsaw, Poland, 1995.
45. Жогова К.Б., Лебедев Б.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 647.
46. Tanaka T., Atake T. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. P. 277.
47. Sworakowski J., Palewska K., Bertoult // Phys. Chem. Lett. 1993. V. 220. P. 197.
48. Jin J., Xenopoulos A., Chang J. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 257. P. 235.
49. Tanaka T., Kawaji H., Atake T. et al. // Fullerene Sci. and Technol. 1994. V. 2. P. 121.
50. Olson J.K., Topp K.A., Pohl R.O. // Sci. 1993. V. 259. P. 1145.
51. Lundin A., Sundqvist B., Scoglana P. et al. // Solid State Commun. 1992. V. 84. P. 279.
52. Grivei E., Nysten B., Casioit M. et al. // Phys. Rev. 1993. V. 47B. P. 1705.
53. Lebedev B.I., Zhogova K.B., Smirnova N.N. // Thermochimica Acta. 2000. V. 364. P. 23.
54. Жогова К.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Нижн. Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 1998. 151 с.
55. Лебедев Б.И., Жогова К.Б., Бланк В.Д. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 277.
56. Sundqvist B., Fransson A., Inaba A. et al. // Annual Report of Research Center for Molecular Thermodynamics Graduate School of Science, Osaka University, Osaka, Japan. 1999. № 20. P. 705.
57. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Лобач А.С. // Докл. АН. 1999. Т. 368. С. 629.
58. Галева Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1998. 112 с.
59. Nagano J., Mijazaki Y., Tamura T. et al. Annual Report of Microcalorimetry Research Center, School of Science, Osaka University, 1998. № 19. P. 97.
60. Chang J., Jin J., Xenopoulos A. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 250. P. 359.
61. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Беспалова Н.Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. В печати.
62. Лебедев Б.В. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 345 с.
63. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 101.
64. Вундерлих Б., Бауер Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. С. 151.
65. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Изд. Нижегородского гос. ун-та, 1999. С. 64.
66. Астон Дж., Уэстрем Э., Мак-Каллаф Дж. // Физика и химия твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1967. С. 477.
67. Gelfard M.P., Lu J.P. // Phys. Chem. Lett. 1992. № 7. P. 1050.
68. David W.I.F., Ibberson R.M., Dennis T.G.S. et al. // Europhys. Lett. 1992. V. 18. P. 219, 735.
69. Yu R.C., Tea N., Salamon M.B. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 68. P. 2005.
70. Steele W.K., Chirico R.D., Smith N.K. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 4731.
71. Кутыин А.М., Пядушкин Д.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1735.
72. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.E. // J. Mater. Rev. 1993. V. 8. P. 2054.
73. Wunderlich B. Thermal Analysis. Boston: Acad. Press, 1990.
74. Haines J., Leger M. // Solid State Commun. 1994. V. 90. P. 31.
75. Миракьян А.Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000. 150 с.
76. Бовина М.А., Беспалова Н.Б., Ходжаева В.Л. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1999. Т. 41А. С. 917.
77. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Ушаков Н.В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. С. 1140.
78. Dworkin A., Fabre C., Sehuts D. et al. // Comp. rend. Acad. Sci. Paris. 1991. Serie I. V. 313. P. 1017.
79. Heiney P.A., Fischer J.E., Mcghie A.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2911.
80. Vonghan G.D.M., Heiney R.A., Fischer J.E. et al. // Sci. 1991. V. 254. P. 350.
81. Nagano J., Tamura T., Kiyobayashi T. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 228. P. 125.
82. Johari G.P. // J. Phys. Chem. 1994. V. 100. P. 2220.
83. Бойер Р. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. С. 11.
84. Bestul A.B., Chang S.S. // J. Phys. Chem. 1965. V. 40. P. 3731.
85. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. С. 107.

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Ni²⁺ С dl-ЛЕЙЦИНОМ

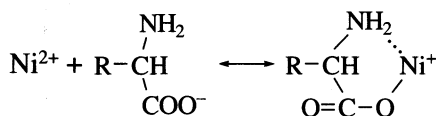
© 2001 г. Л. А. Кочергина, О. Ю. Зеленин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 10.01.2000 г.

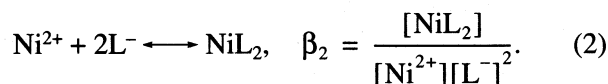
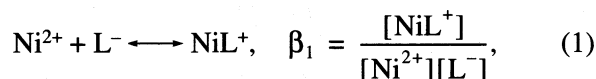
Прямим калориметрическим методом определены тепловые эффекты взаимодействия ионов никеля(II) с dl-лейцином в водном растворе при значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата натрия при температурах 288, 298 и 308 К и необходимые теплоты разведения. Теплоты образования частиц NiL⁺, NiL₂ рассчитаны на основе универсальной программы "RRSU" с учетом протолитических равновесий. Рассмотрено влияние температуры и концентрации фонового электролита на тепловые эффекты комплексообразования аминокислоты с ионами никеля. Показано, что рост ионной силы приводит к увеличению экзотермичности процессов образования комплексов, температура оказывает противоположное действие. Экстраполяцией на нулевую ионную силу найдены стандартные энтальпии реакций комплексообразования. На основании схемы Герни рассчитаны температурнозависимые и температурнонезависимые составляющие стандартных термодинамических характеристик реакций комплексообразования.

Константы устойчивости комплексных соединений никеля(II) с dl-лейцином изучались многими авторами [1–6], полученные данные вполне надежны. Анализ работ [1–6] показал, что наиболее вероятными значениями термодинамических констант устойчивости при 298.15 К являются: lg β₁^o = 5.65 ± 0.18 и lg β₂^o = 9.87 ± 0.14. Ранее [7] было показано, что комплексообразование с α-аминокислотами сопровождается замыканием пятичленного цикла, например:



где R – изобутилкад радикал.

В условно-схематическом виде реакции комплексообразования в системе Ni²⁺–dl-лейцин в водном растворе можно представить следующим образом:



На основании выбранных термодинамических констант построена диаграмма равновесий в системе Ni²⁺–dl-лейцин при 25°C и ионной силе I = 0 (рис. 1).

Анализ литературных данных показал, что комплексы металлов с аминокислотами в кристаллическом состоянии имеют октаэдрическое

строение, причем два остатка аминокислоты связаны с центральным атомом металла аминно- и карбоксильными группами, а свободные координационные места заняты водой. Особой устойчивостью отличаются комплексы с аминокислотами, имеющими функциональные боковые цепи, как, например, гистидин, в котором азот имидазола образует дополнительную связь с центральным атомом [8].

Значения теплот комплексообразования ионов никеля(II) с данной аминокислотой в литературе отсутствуют. Концентрационная и температурная зависимости энтальпий процессов (1) и (2) не исследовались. Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение теплот комплексообразования dl-лейцина с ионами никеля(II), изу-

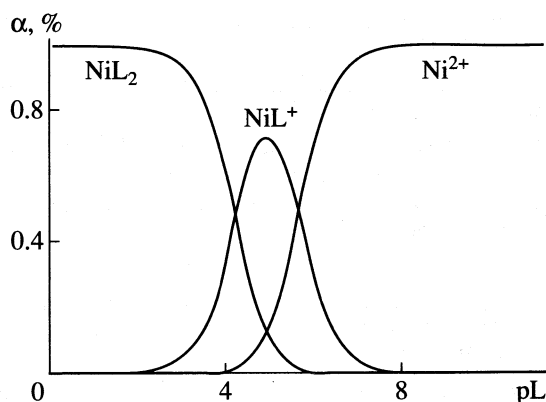


Рис. 1. Диаграмма равновесий в системе dl-лейцин–Ni²⁺ при 25°C и I = 0.

Таблица 1. Теплоты взаимодействия (кДж/моль) раствора нитрата никеля(II) (0.9694 моль/кг р-ра) с 0.01 М раствором dl-лейцина в интервале рН от 10.50 до 10.00 на фоне нитрата натрия

T, К	I	$-\Delta H_{\text{см1}}$	$-\Delta H_{\text{разв1}}$	δ	$-\Delta H_{\text{NiL}_2}$
288	0.5	53.91 ± 0.12	1.77 ± 0.02	0.33 ± 0.02	51.86 ± 0.11
	1.0	56.56 ± 0.10	1.54 ± 0.09	0.37 ± 0.02	54.71 ± 0.08
	1.5	59.27 ± 0.12	1.33 ± 0.08	0.42 ± 0.02	57.58 ± 0.12
298	0.5	49.91 ± 0.10	-0.53 ± 0.06	0.38 ± 0.05	50.18 ± 0.09
	1.0	52.59 ± 0.07	-0.84 ± 0.05	0.45 ± 0.03	53.03 ± 0.08
	1.5	55.23 ± 0.10	-1.08 ± 0.04	0.49 ± 0.03	55.88 ± 0.10
308	0.5	46.03 ± 0.11	-2.85 ± 0.05	0.43 ± 0.03	48.50 ± 0.10
	1.0	48.60 ± 0.10	-3.22 ± 0.02	0.52 ± 0.05	51.35 ± 0.13
	1.5	51.34 ± 0.10	-3.46 ± 0.03	0.65 ± 0.03	54.20 ± 0.10

Обозначения: поправка $\delta = (1/c_{\text{Ni}^{2+}}^0)(\alpha_{\text{HL}^+} \Delta_r H_{\text{HL}^+} + \alpha_w \Delta_r H_w)$.

чение влияния температуры и концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики процессов комплексообразования и расчет стандартных термодинамических характеристик изучаемых реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали dl-лейцин марки “ч”, предварительно перекристаллизованный из водно-этанольной смеси и высушенный при 105–110°C до постоянной массы. Содержание воды в препарате составило 0.3–0.5 мас. %. Концентрацию раствора аминокислоты устанавливали потенциометрически. Исходное значение рН создавали добавлением к раствору аминокислоты рассчитанного количества минеральной кислоты или бескарбонатного раствора гидроксида натрия, приготовленного по обычной методике [9]. Для создания ионной силы использовали нитрат натрия, перекристаллизованный из бидистиллята [10]. Расчет равновесных составов проводили на PC Pentium-150 по универсальной программе “RRSU” [11].

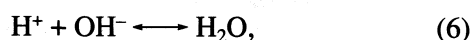
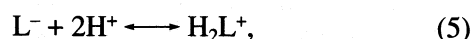
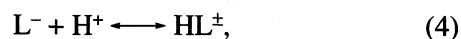
Изучение теплот взаимодействия ионов никеля с dl-лейцином проводили в двух интервалах рН при соотношении металл : лиганд = 1 : 2. Измеряли тепловые эффекты взаимодействия ($\Delta H_{\text{см1}}$) раствора соли никеля (0.9694 моль/кг раствора) с 0.01 М раствором dl-лейцина с начальным значением рН 10.50. После смещения величина рН раствора составляла 10.00. Таким образом, в заданных концентрационных условиях протекал процесс (2). Также были измерены тепловые эффекты разведения раствора соли никеля ($\Delta H_{\text{разв1}}$) в растворе фонового электролита. Полнота протекания процесса (2) в условиях калориметрического опыта составила более 99.9%. Тепловой эффект

процесса образования комплекса NiL₂ находили по формуле

$$\Delta H_{\text{NiL}_2} = \Delta H_{\text{см1}} - \Delta H_{\text{разв1}} - (\alpha_{\text{HL}^+} \Delta_r H_{\text{HL}^+} + \alpha_w \Delta_r H_w), \quad (3)$$

где $\Delta_r H_{\text{HL}^+}$ – тепловой эффект (кДж/моль) протонирования частицы L⁻ [12], ΔH_w – тепловой эффект (кДж/моль) образования воды из ионов H⁺ и OH⁻ в условиях калориметрического опыта [13], α_w – полнота протекания процесса образования воды.

Для определения тепловых эффектов образования монокоординированного комплекса никеля(II) с dl-лейцином использовали следующую методику. В калориметрический стаканчик помещали 40.02 мл 0.01 М раствора аминокислоты, подкисленного до рН 8.50, в ампулу – точную навеску нитрата никеля (0.9694 моль/кг раствора). После разбивания ампулы ($\Delta H_{\text{см2}}$) в калориметрическом стаканчике вместе с процессами (1) и (2) протекали следующие реакции кислотно-основного взаимодействия:



При этом значение рН раствора изменялось до 6.35. Также учитывали тепловые эффекты разведения раствора нитрата никеля в растворе фонового электролита ($\Delta H_{\text{разв2}}$). В этом случае форму-

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) образования монокоординированных комплексов на фоне нитрата натрия в интервале pH от 8.50 до 6.35

<i>T</i> , К	<i>I</i>	$\Delta H_{\text{см2}}$	$-\Delta H_{\text{разв2}}$	<i>B</i>	<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₂	$-\Delta H_{\text{NiL}^+}$
288	0.5	5.63 ± 0.12	1.77 ± 0.02	12.73 ± 0.09	12.00 ± 0.03	0.84 ± 0.03	23.65 ± 0.13
	1.0	3.08 ± 0.10	1.54 ± 0.09	13.68 ± 0.06	10.06 ± 0.09	0.57 ± 0.06	26.25 ± 0.05
	1.5	0.98 ± 0.12	1.33 ± 0.08	14.31 ± 0.06	8.96 ± 0.04	0.22 ± 0.02	28.44 ± 0.10
298	0.5	10.64 ± 0.10	-0.53 ± 0.06	12.52 ± 0.07	13.43 ± 0.07	0.89 ± 0.02	22.28 ± 0.07
	1.0	6.16 ± 0.07	-0.84 ± 0.05	13.26 ± 0.12	10.11 ± 0.23	0.63 ± 0.02	24.88 ± 0.12
	1.5	4.22 ± 0.10	-1.08 ± 0.04	14.01 ± 0.09	8.97 ± 0.03	0.23 ± 0.02	27.07 ± 0.10
308	0.5	13.56 ± 0.11	-2.85 ± 0.05	12.24 ± 0.12	13.19 ± 0.10	0.92 ± 0.02	20.90 ± 0.15
	1.0	9.24 ± 0.10	-3.22 ± 0.02	12.81 ± 0.03	9.98 ± 0.02	0.67 ± 0.03	23.51 ± 0.10
	1.5	7.46 ± 0.10	-3.46 ± 0.03	13.47 ± 0.03	8.89 ± 0.05	0.27 ± 0.02	25.70 ± 0.09

Обозначения: $B = \Delta[\text{NiL}_2]\Delta_r H_{\text{NiL}_2} / c_{\text{Ni}^{2+}}^0$, $B_1 = \Delta[\text{HL}^\pm]\Delta_r H_{\text{HL}^\pm} / c_{\text{Ni}^{2+}}^0$, $B_2 = (1/c_{\text{Ni}^{2+}}^0)(\Delta[\text{H}_2\text{L}^+]\Delta_r H_{\text{H}_2\text{L}^+} + \Delta[\text{OH}^-]\Delta_r H_w + \Delta[\text{NiOH}^+]\Delta_r H_{\text{NiOH}^+})$.

ла для расчета тепловых эффектов образования комплекса NiL⁺ принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{см2}} - \Delta H_{\text{разв2}} = & 1/c_{\text{Ni}^{2+}}^0 (\Delta[\text{NiL}^+]\Delta_r H_{\text{NiL}^+} + \\ & + \Delta[\text{NiL}_2]\Delta_r H_{\text{NiL}_2} + \Delta[\text{HL}^\pm]\Delta_r H_{\text{HL}^\pm} + \\ & + \Delta[\text{H}_2\text{L}^+]\Delta_r H_{\text{H}_2\text{L}^+} + \Delta[\text{OH}^-]\Delta_r H_w + \\ & + \Delta[\text{NiOH}^+]\Delta_r H_{\text{NiOH}^+}), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\Delta[\text{NiL}^+]$, $\Delta[\text{NiL}_2]$, $\Delta[\text{HL}^\pm]$, $\Delta[\text{H}_2\text{L}^+]$, $\Delta[\text{OH}^-]$ и $\Delta[\text{NiOH}^+]$ – изменение равновесных концентраций частиц NiL⁺, NiL₂, HL[±], H₂L⁺ и OH⁻ в ходе калориметрического опыта; $\Delta_r H_{\text{NiL}^+}$ и $\Delta_r H_{\text{NiL}_2}$ – тепловые эффекты процессов (1) и (2); $\Delta_r H_{\text{H}_2\text{L}^+}$ – теплота протонирования цвиттер-иона аминокислоты; $\Delta_r H_{\text{NiOH}^+}$ – тепловой эффект протолитического взаимодействия иона никеля с молекулами воды. Значения $\Delta_r H_{\text{H}_2\text{L}^+}$ и $\Delta_r H_{\text{NiOH}^+}$ взяты из работ [12] и [14] соответственно. Полнота протекания процесса (1) в условиях калориметрического опыта составляет 75%.

Определение энтальпий реакций взаимодействия ионов никеля(II) с dl-лейцином проводили при значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5, создаваемой нитратом натрия, и температурах 288.15, 298.15 и 308.15 К. Экспериментально найденные значения тепловых эффектов образования одно- и двухкоординированных комплексов никеля с dl-лейцином приведены в табл. 1 и 2. Погрешность в величинах ΔH находили как стандартное отклонение от среднего результата. Данные табл. 2 иллюстрируют вклады различных слагаемых правой ча-

сти уравнения (8) в определяемую величину тепловых эффектов образования монокоординированного комплекса иона Ni²⁺ с dl-лейцином.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные тепловые эффекты при фиксированных значениях ионной силы экстраполировали на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [15] МНК:

$$\Delta_r H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_r H^0 + iI, \quad (9)$$

где $\Delta_r H$ и $\Delta_r H^0$ – изменение энтальпии (кДж/моль) при конечном и нулевом значениях ионной силы соответственно; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисляемая теоретически; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов и исходных веществ; i – эмпирический коэффициент. Значения эмпирического коэффициента i в уравнении (9), полученные из экспериментальных данных, приведены в табл. 3. Рост концентрации фонового электролита приводит к увеличению экзотермичности процессов комплексообразования, как это видно из данных табл. 1, 2 и рис. 2, 3. Температурная зависимость тепловых эффектов образования моно- и дикоординированных комплексов в исследуемом температурном интервале оказалась линейной (рис. 3).

В некоторых работах [16–18] для анализа данных по термодинамике комплексообразования используются представления Герни [19]. Применимость такого подхода была также продемонстрирована в работах [19, 20]. Для реакций комплексообразования типа:

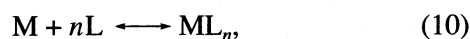


Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования никеля с dl-лейцином в водном растворе

Процесс	T, К	lg β°	-i	-ΔG°, кДж/моль	-ΔH°, кДж/моль	ΔS°, Дж/(моль К)	ΔC _p , Дж/(моль К)
(1)	288	5.54 ± 0.18	4.46	30.54	20.16	36.02	122.50 ± 20
	298	5.95 ± 0.18	4.46	32.18	18.79	44.91	
	308	6.36 ± 0.18	4.46	37.51	17.41	52.57	
(2)	288	9.60 ± 0.14	5.38	52.91	47.17	19.92	168.50 ± 30
	298	9.87 ± 0.14	5.20	56.22	45.60	35.62	
	308	10.14 ± 0.14	5.38	59.96	43.80	51.57	

где M и L – гидратированный ион металла-комплексообразователя и лиганда, заряды которых для простоты опущены, изменение стандартной энергии Гиббса в соответствии со схемой Герни будет равно

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_3^\circ + \Delta_r G_{нз}^\circ + \Delta_r G_{кр}^\circ = -RT \lg \beta^\circ. \quad (11)$$

В этом уравнении β° – константа устойчивости комплекса ML_n; Δ_rG₃[°] и Δ_rG_{нз}[°] – зависящий и независящий от температуры вклады; Δ_rG_{кр}[°] – кратический (упаковочный) член. Зависящий от температуры вклад иногда называют электростатическим, а независящий – неэлектростатическим или квантово-механическим, имея в виду, что Δ_rG₃[°] характеризует дальнедействующие силы электростатической природы, чувствительные к окружению иона, а Δ_rG_{нз}[°] отражает влияние короткодействующих квантово-механических сил, малочувствительных к окружению и не зависящих от температуры.

Вообще говоря, такая терминология не совсем удачна [17, 19, 21], поскольку деление суммарной величины на электростатический и неэлектростатический вклады неоднократно подвергалось справедливой критике как не отражающее действительного характера сил взаимодействия и требующее обычно поправки на неаддитивность. Однако, если величинам Δ_rG₃[°] и Δ_rG_{нз}[°] не придавать абсолютного значения, а считать их пропорциональными соответствующим вкладам [17, 21], то такая интерпретация может оказаться полезной. К тому же величина Δ_rG_{нз}[°] вычисляется как разность и содержит, таким образом, поправку на неаддитивность. Кратическая составляющая или упаковочный член появляется при переходе от практических констант устойчивости к рациональным или унитарным константам, выраженным через молярные доли реагирующих частиц. Для разбавленных растворов

$$\Delta_r G_{кр}^\circ = nRT \ln 55.506. \quad (12)$$

Зависящий от температуры вклад по Герни равен

$$\Delta_r G_3^\circ = -Ae^{T/V}, \quad (13)$$

где A – эмпирический коэффициент, зависящий от индивидуальных свойств реагирующей системы и растворителя; V – характеристическая температура растворителя (для воды V = 220 К).

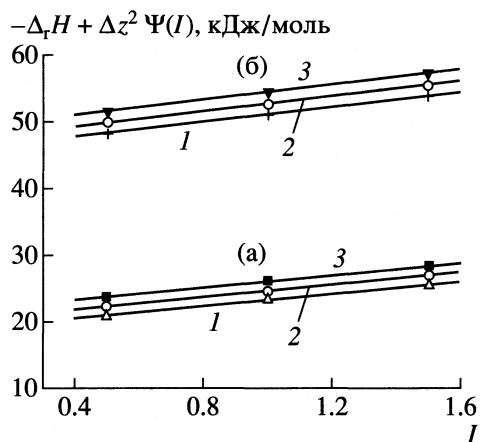


Рис. 2. Графическая экстраполяция на нулевую ионную силу тепловых эффектов реакций комплексообразования ионов никеля с dl-лейцином для моно- (а) и дикоординированного (б) комплексов при 308.15 (1), 298.15 (2) и 288.15 К (3).

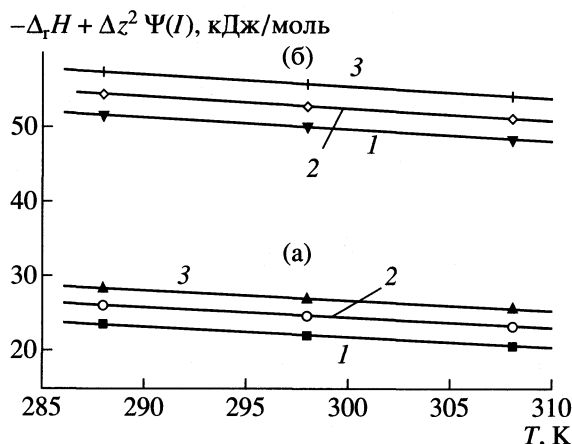


Рис. 3. Температурные зависимости тепловых эффектов реакций комплексообразования ионов никеля с dl-лейцином для моно- (а) и дикоординированного (б) комплексов при I = 0.5 (1), 1.0 (2) и 1.5 (3).

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики и их температурнозависимые и температурнонезависимые составляющие процессов комплексообразования никеля (II) с аминокислотами при 288.15, 298.15 и 308.15 К

Процесс	T, К	$-\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль К)	A, Дж/моль	$-\Delta_r G_3^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{нз}^\circ = -\Delta_r H_{нз}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r H_3^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r C_p^\circ$, Дж/(моль К)
$Ni^{2+} + G^- \rightleftharpoons NiG^+$	288	34.53	18.80	54.60	5140	19.33	24.82	6.10	
	298	35.09	17.74	58.20	5140	20.23	24.81	7.31	147.5 ± 20
	308	35.69	15.85	64.40	5240	21.18	24.81	8.62	
$NiG^+ + G^- \rightleftharpoons NiG_2$	288	28.20	23.28	17.10	2970	11.30	26.53	3.57	
	298	28.41	22.24	20.60	3030	11.83	26.54	4.27	18.5 ± 30
	308	28.62	22.91	18.50	2780	12.38	26.53	5.04	
$NiG_2 + G^- \rightleftharpoons NiG_3^-$	288	20.10	22.66	-8.90	1440	5.23	24.49	1.65	
	298	20.01	22.50	-8.40	1400	5.47	24.49	1.98	11.5 ± 30
	308	19.93	22.43	-8.10	1360	5.73	24.49	2.33	
$Ni^{2+} + L^- \rightleftharpoons NiL^+$	288	30.54	20.16	36.02	3301	12.49	29.06	3.76	
	298	32.18	18.79	44.91	3373	13.07	29.06	4.64	122.5 ± 20
	308	37.51	17.41	52.57	3338	13.68	29.11	5.47	
$NiL^+ + L^- \rightleftharpoons NiL_2$	288	22.37	27.01	-16.10	1350	5.01	27.21	1.57	
	298	24.04	26.81	-9.29	1370	5.31	27.21	1.88	31 ± 30
	308	25.78	26.39	-1.98	1420	5.56	27.21	2.22	

Сочетание уравнений (12), (13) приводит к уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= RT \ln \beta^\circ = \\ &= A e^{T/V} + \Delta_r G_{\text{нз}}^\circ + nRT \ln 55.506, \end{aligned} \quad (14)$$

из которого можно вычислить независимый от температуры вклад $\Delta_r G_{\text{нз}}^\circ$ по формуле

$$\Delta_r G_{\text{нз}}^\circ = A e^{T/V} - RT(\ln \beta^\circ + n \ln 55.506)$$

или

$$\Delta_r G_{\text{нз}}^\circ = A e^{T/V} - RT \ln(\beta^\circ \times 55.506^n). \quad (15)$$

Значение A можно рассчитать [17, 21] путем дифференцирования уравнения (14) по температуре:

$$A = (\Delta_r S^\circ + nR \ln 55.506) V \exp(-T/V). \quad (16)$$

Сохранение постоянства значения A в широкой области температур в реакциях кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования рассматривались в [17, 21] как одно из подтверждений корректности уравнения (11). Для исследованных реакций комплексообразования рассчитанные величины A сохраняют вполне удовлетворительное постоянство. В дальнейших расчетах использовалось значение A , полученное для 25°C.

Зависящие и независимые от температуры составляющие других термодинамических характеристик могут быть найдены по уравнениям [17, 21]:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_3^\circ &= A(T/V - 1) \exp(T/V) = \\ &= (\Delta_r S^\circ + nR \ln 55.506)(T - V), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\Delta_r H_{\text{нз}}^\circ = \Delta_r G_{\text{нз}}^\circ, \quad (18)$$

$$\Delta_r S_3^\circ = (A/T) \exp(T/V), \quad (19)$$

$$\Delta_r S_{\text{нз}}^\circ = 0, \quad (20)$$

$$\Delta_r C_p^\circ = 2.39 \times 10^{-2} A \quad (\text{при } 298.15 \text{ K}), \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p(3)}^\circ &= A \frac{T}{V^2} \exp\left(\frac{T}{V}\right) = \\ &= (\Delta_r S^\circ + nR \ln 55.506) \frac{T}{V}. \end{aligned} \quad (22)$$

В табл. 4 приведены стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования ионов никеля с dI-лейцином (L) и l-глицином (G) [14], а также температурнозависимые и температурнонезависимые составляющие этих величин. Анализ приведенных данных позволил отметить несколько закономерностей в изменении термодинамических параметров. Во-первых, для реакций образования монокоординирован-

ных комплексов l-глицина и dI-лейцина наблюдаются близкие тепловые эффекты при 298 K, их различие 1 кДж/моль. Во-вторых, обращает на себя внимание близость вкладов $\Delta_r G_{\text{нз}}^\circ$ для комплексов NiG⁺ и NiL⁺, NiG₂ и NiL₂. В-третьих, в процессах ступенчатого присоединения лигандов температурнозависимые вклады последовательно уменьшаются по мере присоединения лиганда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Datta S., Leberman R., Rabin B. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 1982, 2141.
2. Jokl V. // J. Chromatography. 1964. V. 14. P. 71.
3. Morazzani-Pelletier S., Meriaux S. // J. Chem. Phys et phys.-chim. Biol. 1966. V. 63. P. 278.
4. Singh S., Radna Pani B., Vyas M., Yadava K. // Pol. J. Chem. 1958. V. 30. P. 1738.
5. Rao A., Vehkataiah P., Mohan M. et al. // J. Coord. Chem. 1989. V. 20. P. 69.
6. Rey F., Anteio J., Arce F., Penedo F. // Polyhedron. 1990. V. 9. P. 665.
7. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. М.: Химия, 1966. 931 с.
8. Якубке Х.Д., Ешкайт Х. Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир, 1965. С. 67.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
10. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
11. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
12. Васильев В.П., Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г. // Химия и хим. технология. В печати.
13. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
14. Кутуров М.В. Термодинамика реакций комплексообразования ионов никеля с аминокислотами и комплексонами: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1983.
15. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 326 с.
16. Frausto da Silva J., Vaz V. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 213.
17. Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 1. С. 3.
18. Gurney R. Ionic processes in solution. N.Y.: Acad. Press, 1953.
19. Anderegg G. // Helv. Chim. Acta. 1968. V. 51. № 8. S. 1856.
20. Dedischer G., Nancollas G. // J. Chem. Soc. (A). 1970. № 7. P. 1125.
21. Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Pb–Pd

© 2001 г. М. Н. Мамонтов

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

Поступила в редакцию 14.02.2000 г.

Проведено термодинамическое согласование всех литературных данных по системе Pb–Pd. При описании свойств расплава и первичного твердого раствора на основе палладия использована полиномиальная модель. Энергии Гиббса пяти интерметаллических соединений предполагались зависящими от температуры. Твердая фаза β -Pb₃Pd₅ охарактеризована моделью подрешеток. На основе полученных параметров моделей рассчитана фазовая T - x -диаграмма в температурном интервале 500–1800 К. Проведено сравнение результатов расчета с известными экспериментальными величинами. Между вычисленными значениями и экспериментальным материалом отмечено удовлетворительное согласие.

ВВЕДЕНИЕ

Система Pb–Pd образована двумя металлами, температуры плавления которых отличаются более чем на 1200 К. Между компонентами образуется пять промежуточных соединений (Pb₂Pd, PbPd, Pb₉Pd₁₃, Pb₃Pd₅, PbPd₃) и твердые растворы на основе Pd. К настоящему времени фазовая диаграмма системы изучена достаточно подробно. В различных работах выполнен также ряд исследований термодинамических свойств расплава и промежуточных фаз. В проведенном нами ранее термодинамическом согласовании системы Pb–Pd [1] не были учтены результаты исследований из работы [2]. Авторы [2] впервые экспериментально установили протяженность первичных твердых растворов на основе палладия. Кроме того, ими было ясно показано наличие только двух, а не трех, как считалось ранее, кристаллических модификаций соединения Pb₃Pd₅ и определено положение фазовых границ для высокотемпературной модификации β -Pb₃Pd₅. В [1] мы предполагали стехиометрический характер у соединения Pb₃Pd₅ и описывали его энергию Гиббса лишь температурной зависимостью без учета концентрационной составляющей. При этом использовалась одна функция энергии Гиббса для всего температурного интервала существования Pb₃Pd₅. Сведения из [2] позволяют провести более правильный в качественном отношении анализ фазовых равновесий в области фазовой диаграммы, прилегающей к палладию, и на участке в окрестности фазы β -Pb₃Pd₅. В результате такой оптимизации будет построена рассчитанная фазовая диаграмма и в субсолидусной области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

На рис. 1 изображена фазовая диаграмма системы Pb–Pd. В областях, обозначенных через l_i , сосуществуют расплав и некоторая твердая фаза. Обозначения s_i отвечают областям температур и составов, где во взаимном равновесии находятся различные соединения. Через e_i обозначены эвтектические равновесия. Перитектические и перитектоидные равновесия помечены как p_i .

При оптимизации нами учтено 138 точек ликвидуса, полученных в работах [2–7] в ходе исследований системы Pb–Pd методами ДТА (дифференциального термического анализа), ЭДС (электродвижущих сил) калориметрии. Температуры невариантных равновесий, измеренные в [2–6, 8, 9], также были включены в расчет за исключением температуры перитектоидного равновесия p_5 . Для e_1 выполнено 31 измерение, для e_2 – 25, e_3 – 20, p_1 – 30, p_2 – 32, p_3 – 35, p_4 – 14. В работах [2, 5, 10] температура равновесия p_5 ($T(p_5)$) измерена 21 раз. Величины, зафиксированные авторами этих исследований, оказываются лежащими в довольно широком диапазоне, составляющем 47 К. Это превышает диапазон разброса экспериментальных величин температуры аналогичного равновесия p_4 ($T(p_4)$) в ~ 3 раза. По-видимому, погрешность измерений $T(p_5)$ отягощена значительной систематической составляющей. Поэтому мы посчитали целесообразным не усреднять различные значения $T(p_5)$ и не использовать эту температуру в ходе дальнейшей оптимизации.

В работе [2] изучены границы области гомогенности высокотемпературной модификации интерметаллической фазы Pb₃Pd₅, которую обозначают как β -Pb₃Pd₅. Ее протяженность достигает 2 ат. %

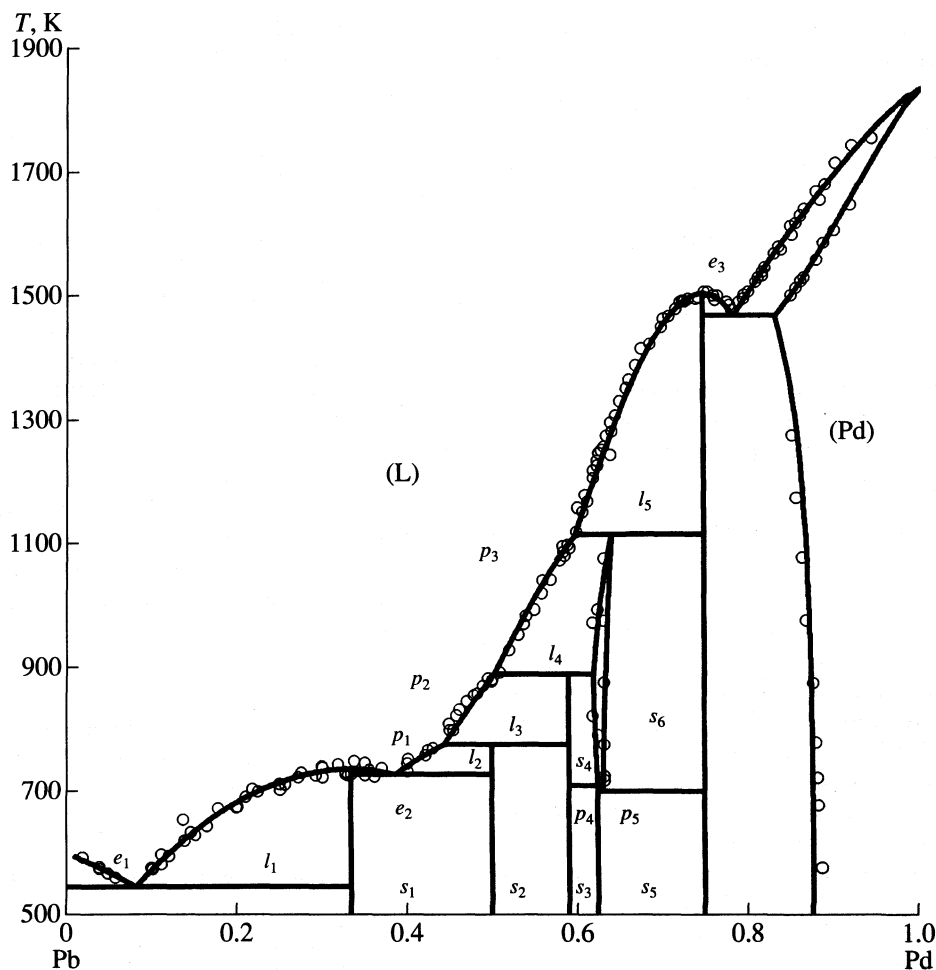


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний для системы Pb-Pd; точки – эксперимент [2–7], линии – расчет, выполненный в настоящей работе.

при температуре перитектического равновесия p_2 . Следует подчеркнуть, что авторы [2] уделили особое внимание соблюдению условий равновесности наблюдаемых сплавов. Например, длительность выполненного ими гомогенизирующего отжига образцов при 770 К составляла 10 месяцев. Всего получено 10 экспериментальных точек, уточняющих положение границ области нестехиометрии рассматриваемой фазы. Все они применялись в наших расчетах. В той же работе экспериментально установлены составы насыщенных твердых растворов Pb в Pd и солидуса со стороны Pd. Это единственное исследование, где изучена граница твердого раствора на основе Pd. Все 17 точек, относящиеся к указанной области составов, использовались в наших вычислениях.

При согласовании также учитывались термодинамические свойства фаз, измеренные в [6, 7, 10–12]. Интегральные термодинамические свойства расплава $Pb_{1-x}Pd_x$ изучались только в работах [6, 7]. Для энтальпии смешения авторами этих

двух работ получено 129 точек. В [11] эффузионным методом определено давление пара компонента Pb над расплавом. Применяв метод ЭДС с твердым электролитом автор [12] измерил активность Pb в жидкой фазе. В исследованиях [11, 12] получены 33 точки для активности Pb в расплаве $Pb_{1-x}Pd_x$.

В [6] представлены уравнения, аппроксимирующие экспериментальные данные по химическому потенциалу свинца ($\Delta\mu_{Pb}$) для расплава. В оптимизацию нами было включены 695 точек, рассчитанных по этим формулам с постоянным шагом по температуре для каждого состава. Число точек для каждой прямой соответствовало их количеству, упомянутому в [6]. В [10] приведены параметры прямых, интерполирующих экспериментальные точки $\Delta\mu_{Pb}$ в субсолидусных областях s_1-s_6 . По этим зависимостям нами были рассчитаны 437 точек аналогично тому, как это было сделано для расплава. Все 437 точек были задействованы нами в расчетах.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭНЕРГИЙ ГИББСА ФАЗ

Аналогично [10] для описания термодинамических свойств расплава $Pb_{1-x}Pd_x$ использовалась полиномиальная модель энергии Гиббса, представленная уравнением Редлиха–Кистера [13]:

$$\Delta_{\text{mix}}G, \text{ Дж/моль} = RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) + x(1-x) \sum_{i=1} (A_i + B_i T)(1-2x)^{i-1}, \quad (1)$$

где $R = 8.314$ Дж/(К моль) – универсальная газовая постоянная, A_i, B_i – параметры взаимодействия. Химические потенциалы компонентов рассчитываются по формулам

$$\Delta\mu_{Pb} = \Delta_{\text{mix}}G - x d(\Delta_{\text{mix}}G)/dx, \quad (2)$$

$$\Delta\mu_{Pd} = \Delta_{\text{mix}}G + (1-x) d(\Delta_{\text{mix}}G)/dx. \quad (3)$$

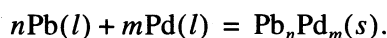
При выборе вида функций для энергий Гиббса интерметаллических соединений был принят ряд упрощающих допущений, которые заключались в следующем. По данным [2, 8–10] фазы Pb_2Pd , $PbPd$, Pb_9Pd_{13} , $PbPd_3$ обладают незначительной (<1 ат. %) протяженностью по составу. Для облегчения расчетов в ходе оптимизации мы предполагаем стехиометрический характер этих соединений.

Фаза Pb_3Pd_5 имеет две структурные модификации: низкотемпературную (α - Pb_3Pd_5) и высокотемпературную (β - Pb_3Pd_5). В литературе встречаются исследования, которые обобщены в работе [14], где авторы обнаруживали еще одну разновидность фазы Pb_3Pd_5 , промежуточную между α - и β -модификациями. Исследования фазовой диаграммы, проведенные на образцах после их длительного отжига, позволили авторам [2] сделать вывод о существовании только двух типов структур фазы Pb_3Pd_5 : α и β . Там же показано, что структура α - Pb_3Pd_5 является стехиометрической.

Принятое нами обоснованное допущение о ничтожно малой ширине области гомогенности фаз Pb_2Pd , $PbPd$, Pb_9Pd_{13} , α - Pb_3Pd_5 , $PbPd_3$ позволяет исключить концентрационную зависимость в выражениях для энергий Гиббса и описывать каждую из них формулой вида

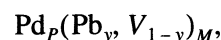
$$\Delta_f G(Pb_n Pd_m), \text{ Дж/моль} = a_{n,m} + b_{n,m} T + c_{n,m} T \ln(T) + d_{n,m}/T, \quad (4)$$

где $\Delta_f G(Pb_n Pd_m)$ отвечает реакции



По данным работ [2, 5, 9] фаза β - Pb_3Pd_5 кристаллизуется в структурном типе NiAs. Как известно (см. например [15]), в этой структуре атомы As образуют гексагональную плотноупакованную подрешетку. Если рассмотреть три соседние элементарные ячейки гексагональной плотной

упаковки (ГПУ) структуры, вместе образующие гексагональную призму, то видно, что они содержат шесть октаэдрических междуузлий, в которые внедрены атомы переходного металла Ni, если речь идет о соединении NiAs. Так как палладий является переходным металлом, то его атомы занимают в структуре арсенида никеля места присутствия Ni и образуют простую гексагональную подрешетку. Атомы Pb лежат в узлах характерных для As в соединении NiAs и образуют ГПУ-подрешетку. На полностью укомплектованную элементарную ячейку приходилось бы по два атома Pd и Pb, а состав такого соединения отвечал бы 50% палладия. Так как стехиометрия фазы β - Pb_3Pd_5 намного отличается от 50%, то мы предположили, что подрешетка свинца является неуплотненной, т.е. содержит вакансии. Опираясь на это предположение, мы использовали модель подрешеток, описанную в [16], в рамках которой фаза β - Pb_3Pd_5 представляется состоящей как бы из двух подрешеток



где $P = 2, M = 2, y$ – мольная доля Pb во второй подрешетке. Величина y находится из условия материального баланса

$$y = P(1-x)/xM.$$

Здесь x – мольная доля палладия в фазе β - Pb_3Pd_5 . Первая подрешетка включает узлы, занятые атомами Pd. Их число, приходящееся на ячейку, равно P . Вторая подрешетка представляет собой подрешетку свинца. В ее узлах атомы Pb и вакансии, обозначенные как V , смешиваются хаотически. На элементарную ячейку приходится по две таких точки. Так как фаза β - Pb_3Pd_5 обладает областью гомогенности некоторой протяженности, то для нее применимо понятие “твердый раствор” между Pb и Pd. Энергия Гиббса образования моля такого твердого раствора из жидких Pb и Pd описывается выражением:

$$\Delta_f G, \text{ Дж/моль} = x(C_1 + C_2) + \frac{xy(P+M)}{P} \Delta_f G_{0.5} + \frac{xM}{P} RT(y \ln y + (1-y) \ln(1-y)) + xy(1-y) \sum_{i=1} (A_i + B_i T)(1-2y)^{i-1}. \quad (5)$$

Здесь под $\Delta_f G_{0.5}$ подразумевается энергия Гиббса образования моля рассматриваемого твердого раствора при $x = 0.5$. Для этой функции мы предполагаем линейную зависимость от температуры:

$$\Delta_f G_{0.5}, \text{ Дж/моль} = A_0 + B_0 T.$$

Через C_1 обозначен параметр стабильности палладия в простой гексагональной решетке относи-

Таблица 1. Параметры взаимодействия для фаз в системе Pb–Pd

Фаза	A_1	B_1	A_2	B_2	A_3	B_3	A_4	B_4
Расплав	-132114	-4.482	103913	-2.838	-61972	0	15091	3773.9
(Pd)*	-1689590	-32.7247	-3950451	482.321	-3697753	1129.38	0	0

(*) – первичный твердый раствор на основе Pd.

Таблица 2. Параметры взаимодействия для фазы β -Pb₃Pd₅

C_1	A_0	B_0	A_1	B_1	A_2	B_2
0.07253	-25202	1.5101	-270165	3.0341	-35.3303	-0.15767

тельно его равновесной графцентрированной кубической (ГЦК) структуры:

$$C_1 = G_n^\circ(\text{Pd}) - G_{\text{ГЦК}}^\circ(\text{Pd}).$$

Аналогично для параметра стабильности ГЦК-структуры относительно жидкого состояния принято обозначение C_2 :

$$C_2 = G_{\text{ГЦК}}^\circ(\text{Pd}) - G_1^\circ(\text{Pd}).$$

При вычислении C_2 нами использовались данные [17]. Химические потенциалы компонентов Pb, Pd в β -Pb₃Pd₅ могут быть рассчитаны по формулам (2), (3), где вместо $\Delta_{\text{mix}}G$ следует использовать выражение Δ_fG из (5).

При выборе модели для энергии Гиббса твердых растворов на основе Pd были учтены следующие соображения. Свинец и палладий при атмосферном давлении кристаллизуются в структурном типе меди и имеют графцентрированную кубическую решетку. Это является благоприятным фактором для возможного образования между ними твердых растворов. По данным [2] первичный твердый раствор со стороны палладия имеет такую же кристаллическую структуру как и этот элемент. Поэтому для описания термодинамических свойств граничного твердого раствора Pb_{1-x}Pd_x использовалась полиномиальная модель:

$$\Delta_{\text{mix}}G, \text{ Дж/моль} = RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) + x^5(1-x) \sum_{i=1} (A_i + B_i T)(1-2x)^{i-1}.$$

Это выражение отличается от (1) тем, что перед знаком суммы стоит пятая степень переменной x . Если теперь внести множитель x^4 под знак суммы, то мы получим полином, начиная с четвертой степени по x , пронормированный, как и в (1) на параболу $x(1-x)$. Высокие степени по переменной x нам потребовались при расчетах для адекватного описания свойств первичного твердого раствора. Химические потенциалы компонентов в нем рассчитываются по (2), (3).

Во всех моделях параметры $A_i, B_i, C_1, a_{n,m} - d_{n,m}$ являются неизвестными и подлежат определе-

нию в ходе оптимизации. При расчетах для энергий Гиббса чистых Pb и Pd использованы данные [17]. Они, в частности, содержат выражения для функций $G_1^\circ - G_s^\circ$, где G_j° – энергия Гиббса некоего элемента в фазе j .

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛЕЙ И РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

Согласование термодинамических данных для системы Pb–Pd заключалось в поиске минимума целевой функции F по варьируемым параметрам моделей $A_i, B_i, C_1, a_{1,1}, b_{1,1}, a_{9,13}, b_{9,13}, a_{3,5a}, b_{3,5a}, a_{1,3}, b_{1,3}, c_{1,3}, d_{1,3}$. Наилучшим считался такой набор их величин, при котором функция F принимала минимальное значение. Выражение для F имело стандартный вид:

$$F = \left[\sum_{i=1}^M \frac{1}{M} \left(\frac{Z_i^{\text{выч}} - Z_i^{\text{экс}}}{Z_i^{\text{экс}}} \right)^2 \right]^{1/2},$$

где Z обозначает одну из таких термодинамических функций как химический потенциал Pb в расплаве, энтальпию смешения, температуру ликвидуса или солидуса в некоторой точке, температуру невариантных равновесий (кроме p_5), состав насыщенного твердого раствора на основе Pd при некоторой температуре. Координаты границ области гомогенности фазы β -Pb₃Pd₅, значения химического потенциала свинца в областях s_1-s_6 также были включены в выражение для целевой функции. Здесь $M = 1646$ – число экспериментальных точек. Индексы “экс”, “выч” относятся к экспериментальным и вычисляемым значениям функции Z .

Минимизацию F проводили симплекс-методом с помощью компьютерной программы из [18]. В табл. 1–3 представлены коэффициенты, отвечающие минимуму F . Для уменьшения числа варьируемых параметров в ходе минимизационной процедуры перед каждой итерацией рассчитывали энергию Гиббса образования фазы Pb₂Pd. Для этого, исходя из текущих значений параметров A_i, B_i , для расплава находили химические по-

Таблица 3. Энергии Гиббса образования интерметаллических фаз Pb_nPd_m из жидких Pb, Pd (см. (4))

Фаза	a	b	c	d	T, K
Pb_2Pd	-95405	16.2208	0	0	500-735
$PbPd$	-82939	7.4764	0	0	500-774
Pb_9Pd_{13}	-1006970	51.4685	0	0	500-886
$\alpha-Pb_3Pd_5$	-381831	24.0266	0	0	500-707
$PbPd_3$	-181314	-255.1118	34.801	-78462.2	500-1498

тенциалы Pb и Pd в точках ликвидуса ($x_i, \text{эксп } T_{i, \text{выч}}$) по формулам (2), (3). По ним, как и в [1], вычислялись значения энергии Гиббса Pb_2Pd в диапазоне температур, где фаза Pb_2Pd находится в равновесии с расплавом. Полученные точки $\Delta_f G(Pb_2Pd)$ аппроксимировались с помощью метода наименьших квадратов функцией (4).

В табл. 3 приведен окончательный набор параметров $a-d$, стоящих в выражениях вида (4). Сплошными линиями на рис. 2 изображены соответствующие температурные зависимости энергий Гиббса образования интерметаллических фаз.

После завершения процедуры оптимизации стало возможно рассчитать ликвидус во всем диапазоне концентраций, солидус, состав твердых растворов на основе палладия, насыщенных свинцом, границы области существования фазы $\beta-Pb_3Pd_5$, температуры всех невариантных равновесий. На рис. 1 показаны вычисленные границы фазовых областей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 4 приведены рассчитанные и полученные экспериментально параметры невариант-

ных равновесий в системе Pb-Pd. Как видно, из всех вычисленных температур только значение для p_3 выходит за пределы экспериментальной ошибки на 1 К. Несмотря на то, что температура перитектоидного равновесия p_5 не согласовывалась в ходе оптимизации, ее рассчитанное значение укладывается в диапазон разброса экспериментальных величин из различных работ [2, 5, 10]. Наиболее близко к полученному результату оказывается температура для p_5 из [5]. Ее величина составляет 696 К.

На рис. 3 представлены результаты расчета фазовых равновесий в области температур и составов, отвечающих превращению высокотемпературной модификации Pb_3Pd_5 в низкотемпературную. Вид рассчитанной диаграммы на этом участке несколько отличается от того, каким его представляют авторы [2] на основе своих экспериментальных данных. По их мнению, состав $\beta-Pb_3Pd_5$ в точке p_4 лежит правее фазы $\alpha-Pb_3Pd_5$ при этой температуре. Такой вариант вполне возможен, так как согласно данным рис. 3, по расчетам при температуре $T(p_4)$ фаза $\beta-Pb_3Pd_5$ более богата свинцом, чем $\alpha-Pb_3Pd_5$ всего на 0.1%, что

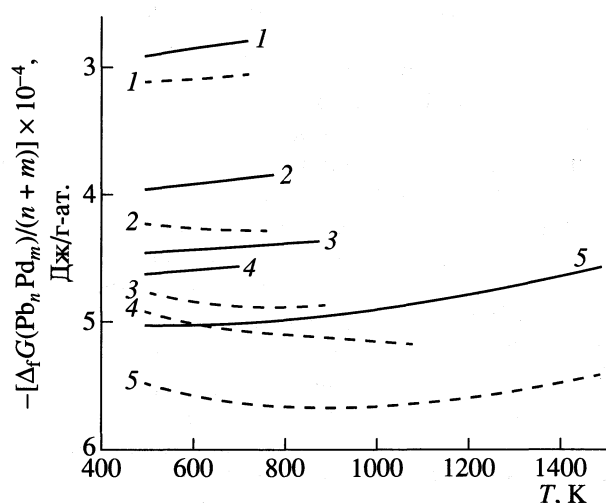


Рис. 2. Энергии Гиббса образования соединений Pb_nPd_m из жидких Pb, Pd, деленные на $(n+m)$; 1 – Pb_2Pd , 2 – $PbPd$, 3 – Pb_9Pd_{13} , 4 – $\alpha-Pb_3Pd_5$, 5 – $PbPd_3$ (расчет); сплошные линии – наши данные, пунктир – [1].

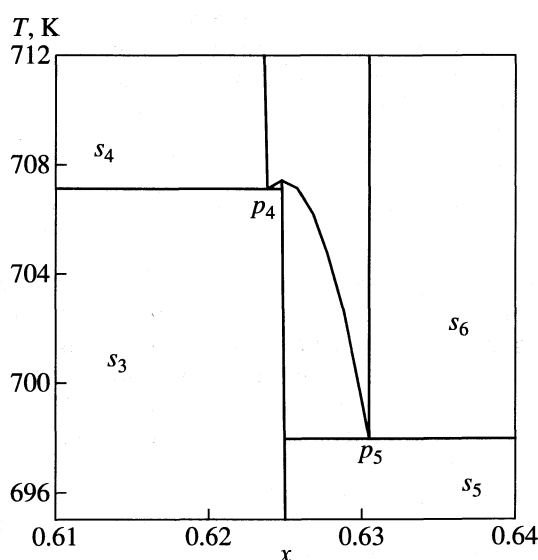


Рис. 3. Рассчитанная диаграмма фазовых состояний в окрестности перитектоидных равновесий p_4, p_5 .

Таблица 4. Координаты невариантных точек в системе Pb–Pd

Точки	x	$T_{\text{выч}}$	$T_{\text{эксп}}$	Ссылка	Точки	x	$T_{\text{выч}}$	$T_{\text{эксп}}$	Ссылка
e_1	0.080	545	544 ± 5	[2–4]	p_2	0.502	886	885 ± 2	[2, 3, 5, 8, 10]
e_2	0.385	725	723 ± 2	[2–6, 8]	p_3	0.599	1111	1107 ± 3	[2, 3, 5]
e_3	0.785*	1462	1462 ± 4	[2, 3]	p_4	0.624	707	713 ± 9	[2, 5, 10]
p_1	0.443	774	773 ± 2	[2, 3, 5, 6, 8, 9]	p_5	0.631	698	696–743	[2, 5, 10]

* Состав твердого раствора на основе Pd: $x = 0.834$.

Таблица 5. Стандартные отклонения (в %) рассчитанных величин от экспериментальных данных

Ссылка	$\sigma_{T_{\text{ликв}}}$	$\sigma_{\Delta H_{\text{mix}}}$	$\sigma_{\Delta\mu_{\text{Pb}(l)}}$	$\sigma_{\Delta\mu_{\text{Pb}(l)}, \Delta H_{\text{mix}}}$	$\sigma_{\Delta\mu_{\text{Pb}(s_i)}}$
Настоящая работа	1.1 (138)	12.5 (129)	3.6 (728)	5.9 (857)	1.9 (437)
[1]	1.5 (64)	15.7 (129)	4.0 (728)	7.0 (857)	0

Примечание. В скобках указано число точек, учтенных при оптимизации.

по порядку величины соответствует экспериментальной погрешности определения состава.

На рис. 4 представлена энтальпия образования расплава в системе Pb–Pd. Экспериментальные точки относятся к двум работам [6, 7]. В них энтальпия измерялась для температурного интервала 623–1170 К. Как видно из рис. 4, экспериментальные значения энтальпии практически не зависят от температуры, что свидетельствует о выполнении правила Коппа для расплава. Среднеквадратичное отклонение рассчитанной зависимости от экспериментальных данных составляет 12.5%. Для любой температуры ниже 1828 К расплав будет метастабильной фазой в некотором диапазоне составов. Поэтому часть графика на рис. 4 со стороны палладия описывает жидкость в неравновесном состоянии.

Данные табл. 5 дают представление о качестве проведенного согласования для ликвидуса $\sigma_{T_{\text{ликв}}}$, интегральной энтальпии образования жидкости $-\sigma_{\Delta H_{\text{mix}}}$, химического потенциала свинца в расплаве $-\sigma_{\Delta\mu_{\text{Pb}(l)}}$ и в субсолидусных областях s_1 – s_6 $-\sigma_{\Delta\mu_{\text{Pb}(s_i)}}$ для всех известных термодинамических данных для расплава $\sigma_{\Delta\mu_{\text{Pb}(l)}, \Delta H_{\text{mix}}}$. В табл. 5 проводится также сравнение качества согласования из настоящей работы с нашей предыдущей попыткой оптимизации в системе Pb–Pd [1]. Из пяти групп термодинамических величин улучшена аппроксимация в четырех случаях. Более точно описаны ликвидус, энтальпия смешения, химический потенциал свинца в расплаве, а также вся известная термодинамическая информация о жидкой фазе, включающая 728 значений $\Delta\mu_{\text{Pb}(l)}$ и 129 точек ΔH_{mix} .

Нулевая погрешность для $\Delta\mu_{\text{Pb}(s_i)}$ из [1] требует пояснений. В [1] была использована схема расчета энергий Гиббса интерметаллических соединений, отличная от метода, предложенного здесь. В [1] энергия Гиббса каждой из твердых фаз, начиная с PbPd, рассчитывалась, исходя из аналогичной функции соседнего по фазовой диаграмме соединения, более богатого свинцом, и значений $\Delta\mu_{\text{Pb}(s_i)}$ для области s_i , лежащей между этими фазами. Очевидно, что при таком способе расчета функции $\Delta\mu_{\text{Pb}(s_i)}$ не проходят согласования в про-

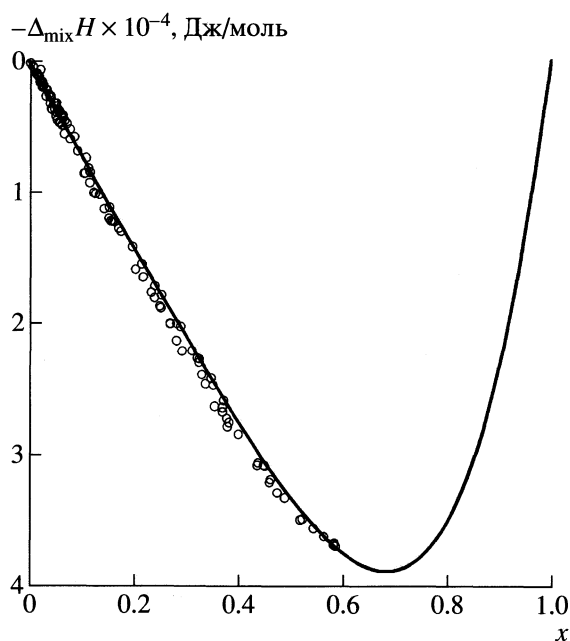


Рис. 4. Энтальпия образования расплава в системе Pb–Pd; точки — эксперимент [6, 7].

цессе оптимизации, а участвуют в ней как неизменные величины. В настоящей работе для обработки экспериментальных точек $\Delta\mu_{\text{Pb}(s)}$ использовался подход, аналогичный примененному в отношении остального экспериментального материала, что, на наш взгляд, является более объективным. В результате улучшения описания в целом термодинамических свойств расплава и ликвидуса изменились рассчитанные значения интегральной энергии Гиббса образования этой фазы по сравнению с [1]. Они стали более положительными на ~10%, что легко проверить при помощи значений параметров моделей из табл. 1 и аналогичной таблицы в работе [1]. Такое изменение повлекло за собой увеличение энергий Гиббса образования интерметаллических фаз также на ~10%, что демонстрирует рис. 2. На нем не приведена зависимость для $\beta\text{-Pb}_3\text{Pd}_5$, так как эта фаза не является стехиометрической, и ее энергия Гиббса зависит от двух переменных x , T .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Мамонтов М.Н. // Вестн. МГУ. Химия. 1999. Т. 40. С. 223.
2. Durussel Ph., Feschotte P. // J. Alloys and Compounds. 1996. V. 236. P. 195.
3. Ruer R. // Z. Anorg. Chem. 1907. B. 52. S. 345.
4. Marcotte V.C. // Metall. Trans. B. V. 8B. P. 185.
5. Ellner M., Godecke T., Schubert K. // Z. Metallkd. 1973. B. 64. S. 566.
6. Vassiliev V., Mathon M., Gambino M., Bros J.P. // J. Alloys and Compounds. 1994. V. 215. P. 141.
7. Michel M.L., Bros H., Castanet R. // Z. Metallkd. 1993. B. 84. S. 174.
8. Mayer H.W., Ellner M., Schubert K. // J. Less-Comm. Metals, 1980. V. 71. P. P29.
9. Mayer H.W., Schubert K. // J. Less-Comm. Metals. 1980. V. 72. P. P1.
10. Vassiliev V., Voronin G.F., Borzone G. et al. // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 269. P. 123.
11. Sommer F., Suh Y.H., Predel B. // Z. Metallkd. 1978. B. 69. S. 401.
12. Schwerdtfoger K. // Trans. Metal. Soc. AIME. 1966. V. 236. P. 32.
13. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Engng. Chem. 1948. V. 40. P. 345.
14. Massalski T.B. (Ed.) // Binary Alloy Phase Diagrams, 2-nd ed., ASM, Metal Park, OH, 1990. V. 3. P. 2999.
15. Юм-Розери В., Рейнор Г.В. // Структура металлов и сплавов, М.: Металлургиздат, 1959. С. 391.
16. Chakraborti N., Lukas H.L. // CALPHAD, 1989. V. 13. P. 293.
17. Dinsdale A.T. // Ibid. 1991. V. 15. P. 317.
18. Nash J.C., Walker-Smith N. // Nonlinear parameter estimation. An integrated system on BASIC, Marcel Dekker Inc., N.Y. and Basel, 1987. P. 493.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 532.61:536.655

**НОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
НЕАССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

© 2001 г. М. З. Файзуллин

Российская академия наук, Институт теплофизики, Екатеринбург

Поступила в редакцию 22.03.2000 г.

С использованием методологии термодинамического подобия изучена зависимость между поверхностным натяжением жидкости и теплотой парообразования, рассчитанной на единицу объема жидкой фазы. Обнаружены простые надежные соотношения, не содержащие индивидуальных параметров веществ.

Молекулярно-кинетические представления о поверхностных свойствах жидкостей указывают на существование связи между величиной поверхностного натяжения σ и удельной теплотой парообразования вещества ΔH . Анализ экспериментального материала позволил установить ряд эмпирических соотношений между этими свойствами [1, 2]. Использование методов термодинамического подобия для описания поверхностного натяжения нормальных (неассоциированных) жидкостей привело к обнаружению однопараметрической зависимости в приведенных переменных [3, 4]

$$\sigma^* = \sigma^*(\Delta H^*, A), \quad (1)$$

где $\sigma^* = \sigma k^{-1/3} T_c^{-1/3} p_c^{-2/3}$, $\Delta H^* = \Delta H/RT$, A – критерий термодинамического подобия, характеризующий индивидуальные особенности молекул, T_c и p_c – температура и давление в критической точке, k – постоянная Больцмана, R – универсальная газовая постоянная. Изучение связи между величиной σ и теплотой парообразования, рассчитанной на единицу объема жидкой фазы $\Delta H/v_L$, где v_L – удельный объем жидкости в точке фазового превращения, позволяет обнаружить новые простые соотношения, не содержащие индивидуальных параметров, для описания нормальных жидкостей с позиций термодинамического подобия.

Введем безразмерные значения для σ и $\Delta H/v_L$, выбрав в качестве масштабов соответствующие величины при температуре $\tau = T/T_c = 0.6$:

$$\tilde{\sigma} = \sigma/\sigma_{0.6}, \quad \frac{\tilde{\Delta H}}{\tilde{v}_L} = \frac{\Delta H}{v_L} \left(\frac{\Delta H}{v_L} \right)_{0.6}^{-1}. \quad (2)$$

На рис. 1 показана зависимость между величинами $\tilde{\sigma}$ и $\tilde{\Delta H}/\tilde{v}_L$ для большой группы неассоциированных жидкостей. В табл. 1 приведены масштабные величины для расчета безразмерных переменных (2). Как следует из рис. 1, точки для разных веществ хорошо ложатся на общую кри-

вию в широком диапазоне изменения переменных. Начало координат на графике соответствует критической точке вещества. Эта зависимость может быть выражена простым соотношением

$$\tilde{\sigma} = (\tilde{\Delta H}/\tilde{v}_L)^m. \quad (3)$$

Среднее значение показателя m для разных веществ равно 2.15. Формула (3) удовлетворительно описывает экспериментальные данные при температурах τ от 0.6 до 1 и позволяет оценить поверхностное натяжение жидкости по известным значе-

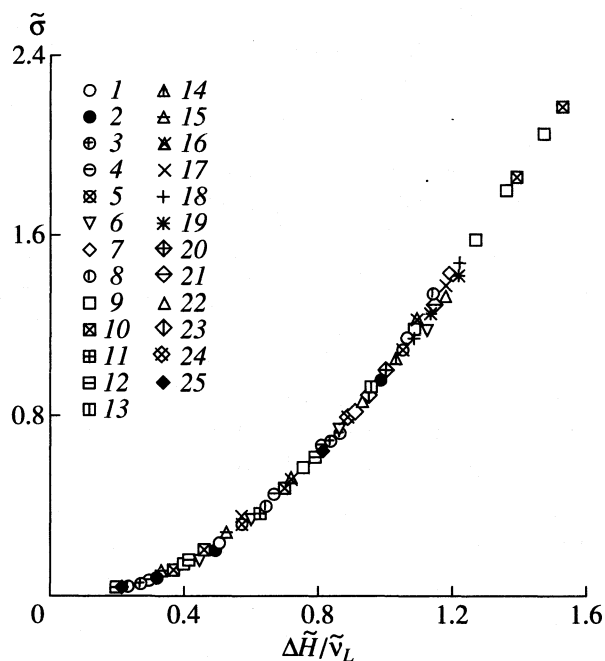


Рис. 1. Связь между безразмерными величинами $\tilde{\sigma}$ и $\tilde{\Delta H}/\tilde{v}_L$ для нормальных жидкостей. Обозначения точек соответствуют порядковым номерам для веществ в табл. 1.

Таблица 1. Основные величины, определяющие термодинамическое подобие поверхностного натяжения неассоциированных жидкостей

№	Вещество	T_c , К	p_c , МПа	$\sigma_{0.6}$, мДж/м ²	$\sigma_{0.6}^*$	$(\Delta H/v_L)_{0.6}$, 10 ³ кДж/м ³	$(\Delta H/v_L p_c)_{0.6}$	Ссылки
1	Аргон	150.7	4.86	11.75 [1]	3.192	217.7	44.59	5
2	Криптон	209.4	5.49	14.28 [1]	3.221	248.7	45.30	5
3	Ксенон	289.7	5.83	16.87 [1]	3.281	269.3	46.19	5
4	Азот	126.3	3.40	9.20 [1]	3.381	165.5	48.69	6
5	Кислород	154.7	5.09	12.50 [1]	3.281	235.3	46.24	7
6	Окись углерода	132.9	3.50	9.95 [1]	3.532	174.4	49.77	8
7	Диборан	289.9	4.00	14.37 [8]	3.589	230.3	57.54	8
8	Метан	190.6	4.60	12.36 [1]	3.243	211.1	45.90	9
9	Этан	305.4	4.88	16.31 [1]	3.508	265.5	54.41	10
10	Пропан	369.8	4.26	16.66 [1]	3.681	257.8	60.51	11
11	Бутан	425.2	3.80	16.90 [1]	3.846	245.9	64.70	8
12	Изобутан	408.1	3.65	16.40 [1]	3.864	232.0	63.56	8
13	Пентан	469.6	3.37	17.30 [8]	4.130	242.8	72.05	8
14	Изопентан	461.0	3.33	16.83 [8]	4.027	229.8	67.92	8
15	Гексан	507.9	3.03	17.26 [8]	4.365	234.7	74.13	8
16	Гептан	540.2	2.74	17.32 [8]	4.529	228.7	83.37	8
17	Октан	569.4	2.49	17.05 [8]	4.667	225.5	90.57	8
18	Нонан	595.2	2.28	17.01 [8]	4.842	222.1	96.61	8
19	Декан	619.2	2.10	16.89 [8]	5.035	214.8	102.3	8
20	Циклопентан	511.9	4.51	20.64 [8]	3.908	294.5	64.42	8
21	Циклогексан	553.1	4.03	20.83 [8]	4.036	276.1	67.92	8
22	Бензол	562.6	4.92	23.09 [8]	4.036	335.8	68.53	8
23	Толуол	594.0	4.05	21.61 [8]	4.178	308.1	74.99	8
24	Монофтортрихлорметан	471.2	4.41	19.65 [12]	3.908	283.6	64.27	8
25	Гексафторбензол	516.8	3.26	19.98 [13]	4.699	288.6	88.51	13

Таблица 2. Сравнение экспериментальных данных для поверхностного натяжения $\sigma_{\text{эксп}}$ аргона [1] со значениями $\sigma_{\text{выч}}$, вычисленными по формуле (4)

T , К	τ	$\sigma_{\text{эксп}}$, мДж/м ²	$\sigma_{\text{выч}}$, мДж/м ²	$(\sigma_{\text{эксп}} - \sigma_{\text{выч}}) / \sigma_{\text{эксп}}$
84	0.557	13.39	13.23	0.012
90	0.597	11.89	11.83	0.005
94	0.624	10.94	10.89	0.004
96	0.637	10.47	10.45	0.002
100	0.664	9.54	9.52	0.003
106	0.703	8.18	8.18	0
112	0.743	6.84	6.86	-0.003
118	0.783	5.55	5.56	-0.001
124	0.823	4.32	4.32	0
130	0.863	3.14	3.13	0.003
136	0.902	2.04	2.04	0
142	0.942	1.055	1.047	0.008
150.7	1	0	0	0

ниям ΔH и v_L . Обнаруженная зависимость является выражением закона соответственных состояний, не содержащим индивидуальных параметров и может рассматриваться как нулевое приближение при описании термодинамического подобия веществ различной природы в переменных (2).

Рассмотрим зависимость величины σ^* от безразмерной переменной $\Delta H/v_L p_c$. На рис. 2 в логарифмическом масштабе показана связь между этими величинами при $\tau = 0.6$. В табл. 1 приведены численные значения безразмерных переменных. Как следует из рис. 2 зависимость между величинами $\lg \sigma_{0.6}^*$ и $\lg (\Delta H/v_L p_c)_{0.6}$ близка к линейной. Оказалось, что при изменении температуры τ вплоть до критической ($\tau = 1$) линейность сохраняется при сохранении наклона зависимости. Это означает, что для аппроксимации данных можно использовать степенную функцию

$$\sigma^* = N(\Delta H/v_L p_c)^n, \quad (4)$$

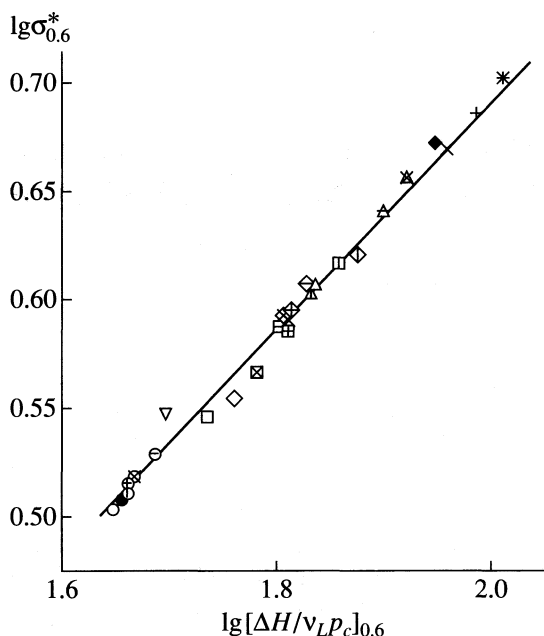


Рис. 2. Корреляция между величинами $\lg\sigma_{0.6}^*$ и $\lg(\Delta H/v_{LPc})_{0.6}$ для нормальных жидкостей. Обозначения те же, что на рис. 1.

где показатель $n = 0.55$. Множитель N есть функция от температуры, причем $N(\tau) \rightarrow 0$, когда $\tau \rightarrow 1$. $N_{(0.5)} = 0.481$, $N_{(0.6)} = 0.395$, $N_{(0.7)} = 0.308$, $N_{(0.8)} = 0.211$, $N_{(0.9)} = 0.111$, $N_{(0.95)} = 0.057$, $N_{(1)} = 0$. Расчеты проводились с использованием метода наименьших квадратов. Изменение N вдоль линии фазового равновесия хорошо описывается квадратичной зависимостью

$$\tau - 1 = aN + bN^2 \quad (5)$$

Таблица 3. Сравнение экспериментальных данных для поверхностного натяжения $\sigma_{\text{эксп}}$ гексана [8] со значениями $\sigma_{\text{выч}}$, вычисленными по формуле (4)

T, K	τ	$\sigma_{\text{эксп}}, \text{мДж/м}^2$	$\sigma_{\text{выч}}, \text{мДж/м}^2$	$(\sigma_{\text{эксп}} - \sigma_{\text{выч}}) / \sigma_{\text{эксп}}$
273.2	0.538	20.56	20.62	-0.003
303.2	0.598	17.40	17.44	-0.002
333.2	0.657	14.23	14.35	-0.008
363.2	0.716	11.22	11.36	-0.013
393.2	0.775	8.34	8.44	-0.012
423.2	0.834	5.62	5.70	-0.014
453.2	0.893	3.16	3.25	-0.027
473.2	0.933	1.74	1.79	-0.026
493.2	0.972	0.58	0.58	0
507.4	1	0	0	0

с коэффициентами $a = -0.870$, $b = -0.357$. В табл. 2, 3 на примере аргона и гексана показаны рассчитанные с использованием соотношений (4), (5) значения поверхностного натяжения в температурном диапазоне от тройной точки до критической. Сопоставление с экспериментальными данными указывает на хорошую выполнимость обнаруженной корреляции (4). Отклонение от эксперимента не превышает одного процента для аргона и трех процентов для гексана. Как и соотношение (3), зависимость (4) не содержит индивидуальных параметров и может использоваться для расчета поверхностного натяжения по данным о теплоте парообразования и плотности жидкости в точке фазового равновесия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-02-16227).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: Наука, 1994. 376 с.
2. Магарил Р.Э. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 7. С. 1301.
3. Филиппов Л.П. // Там же. 1980. Т. 54. № 11. С. 2979.
4. Муратов Г.Н. // Там же. 1982. Т. 56. № 6. С. 1562.
5. Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
6. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.
7. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. Термодинамические свойства кислорода. М.: Изд-во стандартов, 1981. 304 с.
8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 708 с.
9. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др. Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979. 320 с.
10. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др. Термодинамические свойства этана. М.: Изд-во стандартов, 1982. 304 с.
11. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Цымарный В.А. Термодинамические свойства пропана. М.: Изд-во стандартов, 1989. 268 с.
12. Муратов Г.Н., Сеницын Е.Н., Скрипов В.П. // Атомная и молекулярная физика. Свердловск: Изд-во УПИ, 1972. № 201. С. 85.
13. Сеницын Е.Н., Михалевич Л.А., Янковская О.П. и др. Теплофизические свойства жидких фторорганических соединений. Екатеринбург: УИФ Наука, 1995. 180 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.7:541.183.24

ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ МЕДИ(II) С ИОНАМИ
КБ-4 И АНКБ-35 И ИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АНАЛОГАМИ

© 2001 г. В. Д. Копылова, А. Н. Амелин, Ю. С. Перегудов, А. В. Астапов

Московский университет потребительской кооперации

Поступила в редакцию 23.03.2000 г.

Микрокалориметрическим методом определены энтальпии взаимодействия ионов меди(II) с карбоксильным катионитом КБ-4, аминокусусным амфолитом АНКБ-35 и их низкомолекулярными аналогами – уксусной и аминокусусной кислотами в зависимости от концентрации ионов меди(II) и лигандных групп в системе.

Химическая природа взаимодействия ионов металлов с ионитами и их низкомолекулярными аналогами одинакова. Отличие состоит в том, что иониты являются высокомолекулярными соединениями трехмерной структуры. Из-за нерастворимости и относительной жесткости полимерной матрицы иониты представляют определенный барьер для диффузии ионов металлов к его функциональным группам, которые не всегда находятся в конформациях, необходимых для образования сорбционных центров, диктуемых электронной конфигурацией ионов металла-комплексобразователя. Это приводит к энергетическим затратам системы на образование сорбционных центров необходимой стереохимии, как следствие, в фазе ионитов образуются комплексы, устойчивость которых меньше устойчивости комплексов с низкомолекулярными аналогами ионитов [1]. Энтальпия комплексообразования с низкомолекулярными лигандами определяется главным образом энтальпией образования химической связи ионов металла-комплексобразователя с лигандами ($\Delta H_{к.о.} = f(\Delta H_{х.с.})$). Энтальпия сорбции ионов металла ионитами (ΔH_c) определяется суммой энтальпий образования химических связей ионов металла с функциональными группами ионита ($\Delta H_{х.с.}$) и энтальпий дегидратации и вытеснения противоионов (ионов H^+ при сорбции на H^+ -форме ионита и Na^+ – при сорбции на Na^+ -форме ионита) функциональных групп ионита ($\Delta H_{дегидр.}$), вытеснения низкомолекулярных лигандов или растворителя из первой координационной сферы ионов металла-комплексобразователя (ΔH_L), деформации полимерной сетки ионита при образовании координационных центров требуемого состава и стереохимии (ΔH_d) [2]:

$$\Delta H_c = \Delta H_{х.с.} + \Delta H_{дегидр.} + \Delta H_L + \Delta H_d \quad (1)$$

Цель данной работы – микрокалориметрическим методом определить энтальпию сорбции ионов меди(II) с карбоксильным катионитом КБ-4

гелевой (КБ-4-2) и макропористой (КБ-4п-2) структур и аминокусусным амфолитом АНКБ-35 в зависимости от исходной формы ионита (H^+ - и Na^+ -форме) и концентрации ионов меди(II) в системе. В качестве низкомолекулярных аналогов используемых в работе ионитов были взяты уксусная и аминокусусная кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были карбоксильный катионит КБ-4, полученный суспензионной сополимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты с 2% дивинилбензола в отсутствие инертного растворителя (порообразователя) (КБ-4-2) или в его присутствии (КБ-4п-2), а также амфолит АНКБ-35, который был получен карбоксилированием аминированного хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола (8%).

Функциональными группами катионита КБ-4 являются карбоксильные $\sim C \begin{matrix} O \\ // \\ OH \end{matrix}$, а амфолита АНКБ-35: $-NH_2$, $=NH$, $=N-CH_2COOH$, $-N \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$ [3].

Термокинетические опыты проводили с применением микрокалориметра МИД-200 при температуре 298 К. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2% [4]. Методика эксперимента заключалась в следующем. При исследовании комплексообразования с низкомолекулярными аналогами ионитов в калориметрический стакан помещали 50 мл уксусной или аминокусусной (глицина – Gly) кислоты с концентрацией 0.05 моль/дм³ и рН 11 (это обеспечивало существование кислот в форме аниона (Ac^- и Gly^-)), а в лодочку, плавающую на поверхности, вносили 5 мл раствора нитрата меди(II). Концентрация соли меди варьировалась от 0.009 до 0.11 моль/дм³, в результате чего соотношение $Cu^{2+} : An^-$ изменя-

лось от 1 : 50 до 1 : 5. При исследовании сорбции в калориметрическом стакане находилось 50 мл раствора соли меди(II) соответствующей концентрации (от 1 до 10 ммоль/дм³), в лодочку помещали 0.5 г ионита в соответствующей форме и 2 мл воды для его набухания. После 24 ч термостатирования растворы смешивались и регистрировались тепловые эффекты проходящих процессов.

Наряду с измерением термоэффектов процессов определяли величину сорбции ионов меди(II) ионитами по уменьшению их концентрации в растворе (иодометрический метод) после его контакта с ионитом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс взаимодействия ионов меди(II) с уксусной кислотой является эндотермическим и незначительно зависит от соотношения концентраций уксусной кислоты и ионов меди(II), хотя тенденция такова: с увеличением указанного соотношения эндотермичность процесса снижается (рис. 1). Это согласуется с уменьшением ступенчатых констант устойчивости ацетатных комплексов меди(II) с увеличением количества координируемых ацетатных групп [5].

Как и следовало предполагать, эндотермичность процесса сорбции ионов меди(II) карбоксильными катионитами значительно выше эндотермичности процесса взаимодействия с уксусной кислотой (таблица). Эндотермичность процесса возрастает с увеличением концентрации ионов меди(II) в растворе, поскольку при этом растут энергетические затраты системы, связанные с образованием координационных центров определенной стереохимии: с увеличением концентрации ионов металла все большее количество функциональных групп катионита находится не в тех конформациях, которые диктуются электронной конфигурацией ионов меди(II). Особенно заметно влияние концентрации ионов меди(II) в системе при большой избыточной концентрации функциональных групп ионита, т.е. небольшой концентрации ионов Cu²⁺ в системе.

Термоэффект процесса сорбции ионов меди зависит от степени пористости катионита и его исходной формы. На гелевом катионите эндотермичность процесса больше, чем на пористом катионите, а на пористом катионите в протонированной форме (H⁺-форма) эндотермичность процесса больше, чем на депротонированной (Na⁺-форма).

Типичные термокинетические кривые сорбции ионов меди(II) из 0.1 М раствора нитрата меди на катионите КБ-4 гелевой и макропористой модификации в H⁺- и Na⁺-формах отражены на рис. 2. Максимум теплопоглощения (W_{\max}) наблюдается при сорбции ионов Cu²⁺ катионитом КБ-4-2 в H⁺-форме. При увеличении пористости ионита

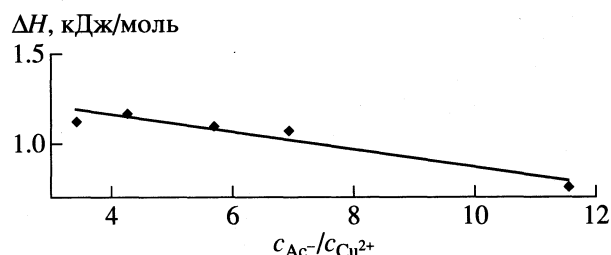


Рис. 1. Влияние отношения концентрации уксусной кислоты (c_{Ac^-}) и ионов меди(II) ($c_{Cu^{2+}}$) на энтальпию их взаимодействия.

КБ-4п-2 величина W_{\max} незначительно уменьшается и достигается раньше, чем для КБ-4-2. При переводе ионита в Na⁺-форму также отмечается уменьшение W_{\max} и более раннее достижение максимума. Такое изменение положения W_{\max} во времени, вероятно можно объяснить тем, что при переходе к пористому иониту увеличивается доступность функциональных групп для обмена. Наблюдаемые закономерности по энтальпии процесса сорбции ионов меди(II) катионитом КБ-4 (таблица), по нашему мнению, объясняются снижением энергетических затрат системы на образование координационных центров требуемой стереохимии при переходе от гелевой модификации к макропористой и от протонированной формы к депротонированной. Доказательством правомочности высказанного предположения является увеличение степени набухаемости катионита

Энтальпии сорбции ионов Cu²⁺ карбоксильными катионитами ($c_{Cu^{2+}}$ – количество ионов меди(II), сорбированных катионитом)

[Cu(NO ₃) ₂], моль/дм ³	$c_{Cu^{2+}}$, моль/кг	ΔH , кДж/моль
H ⁺ -форма, КБ-4-2		
0.005	0.40	12.249
0.010	0.43	22.790
0.020	0.55	29.454
0.080	2.55	31.804
0.100	2.65	40.151
Na ⁺ -форма, КБ-4п-2		
0.005	0.30	15.667
0.010	0.45	18.222
0.020	0.55	26.182
0.100	2.90	25.069
H ⁺ -форма, КБ-4п-2		
0.005	0.30	11.333
0.010	0.50	13.599
0.020	0.59	21.833
0.100	3.50	20.286

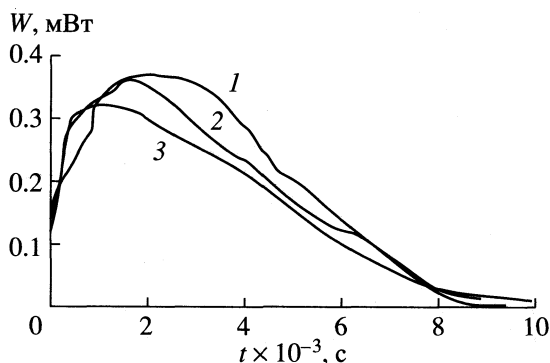


Рис. 2. Термокинетические кривые сорбции ионов меди(II) катионитом КБ-4 гелевой (1) и макропористой (2, 3) модификаций в H^+ - (1, 2) и Na^+ - (3) формах.

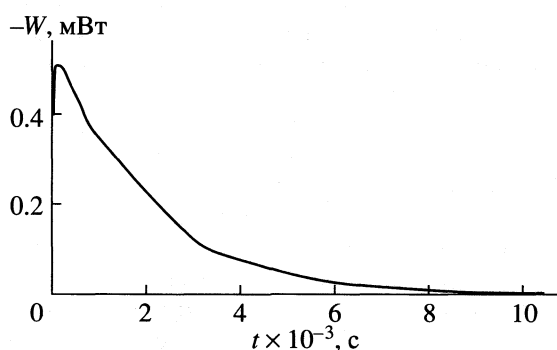


Рис. 3. Термокинетическая кривая взаимодействия ионов меди(II) с глицином.

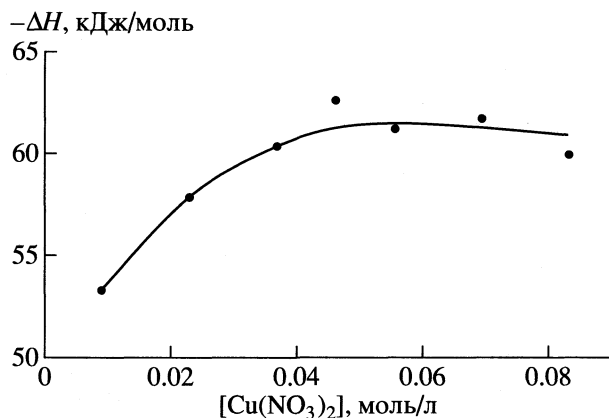


Рис. 4. Влияние концентрации ионов меди(II) в растворе на энтальпию взаимодействия с глицином.

КБ-4 в ряду $KB-4-2-H^+ < KB-4п-2-H^+ < KB-4п-2-Na^+$ -формы [3]. В ранее проведенных исследованиях было показано, что, чем больше набухаемость ионита, тем, при прочих равных условиях, больше константа устойчивости образующегося в его фазе комплекса [1].

Процесс взаимодействия ионов меди(II) с аминокислотами является экзотермическим [5]. На рис. 3 приведена термокинетическая кривая взаимодействия нитрата меди(II) (0.037 M) с глицином. Данный процесс сопровождается экзотермическим эффектом, наибольшая величина которого наблюдается в течение первых пяти минут и затем быстро уменьшается, через ~ 1.5 ч интенсивность термоэффекта становится сопоставимой с чувствительностью прибора. Тепловой эффект взаимодействия ионов меди(II) с глицином ($\Delta H_{вз}$) складывается из нескольких параллельно протекающих процессов, главными из которых являются координационное взаимодействие ($\Delta H_{к.в.}$), разбавление соли меди ($\Delta H_{р.м.}$) и разбавление глицина ($\Delta H_{р.г.}$):

$$\Delta H_{к.в.} = \Delta H_{к.с.} + \Delta H_{р.м.} + \Delta H_{р.г.} \quad (2)$$

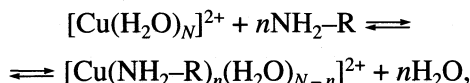
Вычисленные из формулы (2) значения $\Delta H_{к.в.}$ ионов Cu^{2+} и Gly^- приведены на рис. 4, из которого видно, что рост величины $\Delta H_{к.в.}$ наблюдается до концентрации солевого раствора ~ 0.05 моль/дм³. Дальнейшее увеличение концентрации почти не влияет на $\Delta H_{к.в.}$. Видимо, это обусловлено стабилизацией состава комплексов. Такое изменение величины $\Delta H_{к.в.}$ можно объяснить тем, что при различных соотношениях $Cu^{2+} : Gly^-$ образуются комплексы различного состава. Как отмечалось в [6], при увеличении концентрации ионов металла в растворе повышается содержание поляндерных комплексов. Комплексообразователи в таких соединениях могут быть связаны с помощью мостиковых лигандов. Образование многоядерных комплексов объясняется тем, что лиганды, связанные с одним ионом металла, сохраняют способность к дальнейшему взаимодействию, если они имеют еще по одной неподеленной паре электронов и тем, что в некоторых случаях пространственные затруднения не позволяют всем донорным атомам полидентантного лиганда установить химические связи с одним и тем же комплексообразователем [7]. При концентрации Cu^{2+} выше 0.05 моль/дм³, по-видимому, в растворе образуются комплексы постоянного состава, ΔH комплексообразования остается относительно постоянной.

Глицинатные комплексы меди(II) исследовались на сорбируемость ионитами КБ-4-2 и АНКБ-35. Термохимические исследования показали, что сорбции на катионите КБ-4-2 не происходит. Это свидетельствует о том, что глицинатные комплексы меди(II) более устойчивы, чем комплексы с КБ-4 [5].

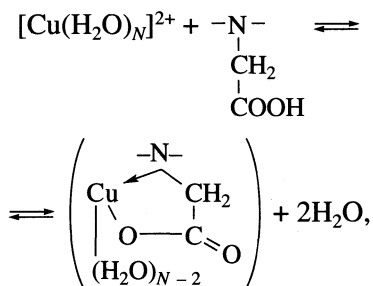
Сорбция гидратированных и глицинатных комплексов меди(II) на АНКБ-35 сопровождается экзотермическим эффектом (рис. 5, 6). Учитывая природу функциональных групп амфолита АНКБ-35, процесс сорбции гидратированных и

глицинатных комплексов меди(II) можно представить следующим образом.

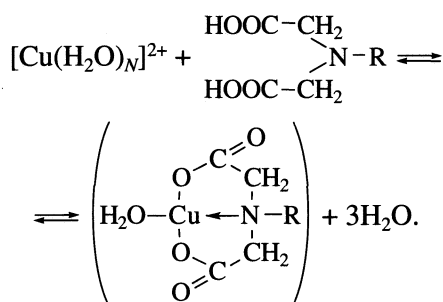
1. Гидратированные ионы меди(II) могут взаимодействовать со всеми типами ионогенных групп амфолита АНКБ-35, а именно с аминогруппами амфолита



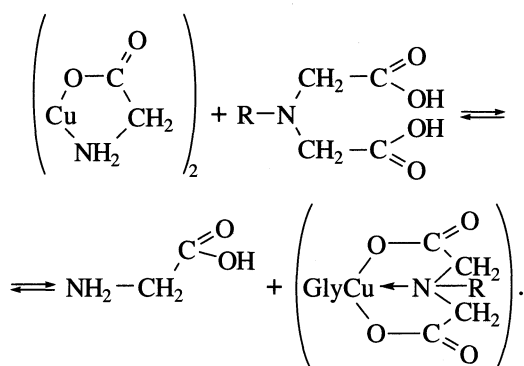
с аминоацетатными (глицинатными) группами амфолита



с иминодиацетатными группами амфолита



2. Глицинатные комплексы меди(II) могут взаимодействовать только с иминодиацетатными группами амфолита, поскольку устойчивость только иминодиацетатных комплексов выше глицинатных комплексов меди(II) [5]



Процесс сорбции гидратированных и глицинатных комплексов меди(II) амфолитом АНКБ-35 является обратимым и изменение концентрации компонентов, участвующих в реакции, смещает равновесие в соответствии с принципом противодействия. Увеличение концентрации ионов меди(II) смещает равновесие вправо (сорбция ионов

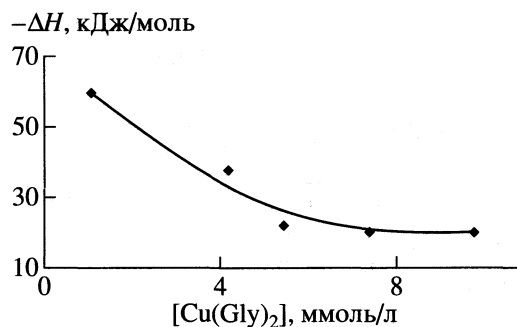


Рис. 5. Влияние концентрации глицината меди(II) на энтальпию их сорбции на амфолите АНКБ-35.

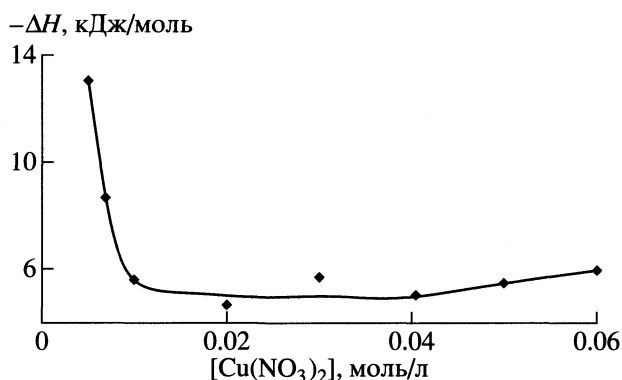


Рис. 6. Влияние концентрации гидратированных ионов меди(II) на энтальпию их сорбции на амфолите АНКБ-35.

меди(II) увеличивается), а экзотермичность процесса (кДж/моль) снижается (рис. 5). Это связано с увеличением энергетических затрат системы на образование координационных центров определенной стереохимии, поскольку снижается доля лигандных групп амфолита, находящихся в конформациях, диктуемых электронной структурой ионов металла-комплексобразователя.

При сорбции гидратированных ионов меди(II) амфолитом при малых концентрациях наблюдается значительный экзотермический эффект из-за образования комплексов с минимальными энергетическими затратами, поскольку в фазе ионита имеются в достаточном количестве лигандные группы в необходимых для комплексообразования конформациях. С увеличением концентрации гидратированных ионов меди(II) в растворе термоэффект уменьшается и затем остается примерно постоянным (рис. 6).

Таким образом, установлено, что в условиях исследуемых концентраций в системе катионит КБ-4-2-Cu²⁺-Gly⁻ преобладает взаимодействие ионов металла с аминокислотой, а в системе амфолит АНКБ-35-Cu²⁺-Gly⁻ происходит перекомплексообразование и образование более прочных

комплексов меди(II) с участием иминодиацетатных функциональных групп амфолита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салдадзе К.М., Копылова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
2. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И., Портных Н.В. // Журн. прикл. химии. 1989. № 7. С. 1539.
3. Иониты: Каталог. Черкассы: НИИПМ, 1983. 94 с.
4. Гаджиев С.Н., Амелин А.Н., Кертман С.В. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 11. С7 2848.
5. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
6. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 360 с.
7. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1994. 608 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.115:541.124:541.55

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИСОЕДИНЕНИЯХ

© 2001 г. С. Л. Хурсан*, Д. А. Михайлов**, А. А. Гусманов*, И. М. Борисов*

* Башкирский государственный университет, Уфа

** Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии, Уфа

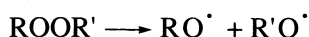
Поступила в редакцию 23.03.2000 г.

Энергии диссоциации связей RO–H, ROO–H, RO–OH и RO–OCH₃ (R = CH₃, C₂H₅, *изо*-C₃H₇, *трет*-C₄H₉, а также X–CH₂, где X = HO, CH₃O, CH₃COO, HCO, CH₃CO, HOSO, CH₃OSO) определены с помощью методики, основанной на квантово-химическом расчете теплового эффекта изодесмических реакций, а также методом сравнительного расчета относительно энергий диссоциации D(RO–H). Найдено, что оба подхода к расчету прочности пероксидной связи приводят к согласующимся результатам; энергии диссоциации O–O-связей в ряду изученных соединений практически не изменяются и составляют 191.7 ± 3.2 кДж/моль для RO–OH и 162.3 ± 3.4 кДж/моль для RO–OCH₃ (расчет в базе 3-21G). Установлено, что энергии диссоциации O–H-связей испытывают заметное влияние природы заместителя R; для гидропероксидов значение D(ROO–H) линейно увеличивается с ростом индуктивной константы Тафта σ*(R).

Изучение термодимических свойств (энтальпий образования Δ_fH°, энергий диссоциации D) органических пероксидов дает важную информацию о термической стабильности этих соединений, о наиболее вероятных путях их химического превращения в ходе окисления органических соединений. Экспериментальные и теоретические способы определения энергии химической связи в пероксидах можно условно разделить на несколько групп.

1. В работах [1, 2] для расчета прочности (энтальпии диссоциации) связей O–O (D_{O–O}) использованы величины газофазных энергий активации E_a термолитиза пероксисоединений D_{O–O} = E_a + RT. Это уравнение верно в случае, когда гоомолиз пероксидной связи является лимитирующей стадией процесса распада пероксида. Поскольку величина энергии активации зависит от механизма распада пероксисоединения, условий проведения эксперимента, лишь некоторые значения E_a распада органических пероксидов после критического анализа массива данных были использованы для оценки D_{O–O} [1, 2].

2. Второй и наиболее часто используемый подход к расчету величины D заключается в определении энтальпии реакции разрыва исследуемой связи, например



или



В пределах обычной экспериментальной погрешности значение ΔH° реакции приравнивают к величине D:

$$D_{\text{O–O}} = \Delta_f H^\circ(\text{RO}\cdot) + \Delta_f H^\circ(\text{R}'\text{O}\cdot) - \Delta_f H^\circ(\text{ROOR}'),$$

$$D_{\text{O–H}} = \Delta_f H^\circ(\text{ROO}\cdot) + \Delta_f H^\circ(\text{H}\cdot) - \Delta_f H^\circ(\text{ROOH}).$$

Энтальпии образования пероксидов [3], окисильных и пероксильных радикалов [4, 5] определяются экспериментально либо рассчитываются с помощью ряда эмпирических процедур, анализ которых приведен в обзоре [6]. В частности, широко используют метод аддитивности термодимических инкрементов как для молекулярных структур [7, 8], так и для радикалов [9, 10]. Применяются также различные варианты метода сравнительного расчета Δ_fH° [11–13]. В последнее время все шире используется квантово-химический способ расчета энтальпий образования пероксидов и радикалов [14, 15].

3. Авторы [3, 16] предлагают рассматривать пероксиды как производные от бирадикала $\cdot\text{O–O}\cdot$, имеющего энергию связи кислород–кислород A₀ = 322 ± 6 кДж/моль. Прочность пероксидной связи в ROOR' вычисляется по формуле

$$D_{\text{O–O}} = A_0 - A(\text{R}) - A(\text{R}'),$$

где A(R) и A(R') – параметры влияния заместителей на энергию пероксидной связи (вычисляются из экспериментальных данных).

4. Анализ кинетических параметров реакций радикального отрыва и присоединения в рамках двух моделей переходного состояния позволяет интерпретировать влияние различных типов взаимодействия реагирующих частиц на наблюдае-

мую энергию активации [17]. Это дает возможность, в свою очередь, определить прочности разрываемых и образующихся в ходе реакции химических связей. Данный подход был с успехом применен для расчета D_{O-H} в гидропероксидах исходя из кинетических параметров реакций пероксирадикалов с органическими соединениями [18–20].

Область применения перечисленных методов ограничена экспериментальными возможностями синтеза пероксидов требуемой структуры с достаточной степенью чистоты, отсутствием термодинамических характеристик или кинетических данных для многих пероксидов и радикалов, а также необходимостью учитывать влияние среды и соотношение радикальных и ионно-молекулярных маршрутов распада.

Объекты исследования в настоящей работе – пероксидные соединения, содержащие различные кислородсодержащие функциональные группы. Эти соединения являются первичными молекулярными продуктами жидкофазного радикально-цепного окисления спиртов, простых и сложных эфиров, альдегидов, кетонов и кислот. В литературе отсутствуют сведения, касающиеся энергий диссоциации связей в этих соединениях. Использование перечисленных выше методов определения D невозможно ввиду отсутствия количественных данных о термической стабильности исследуемых пероксидов, энтальпий образования соответствующих окисильных и пероксильных радикалов.

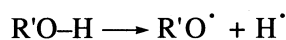
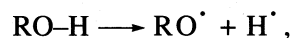
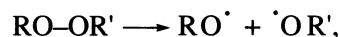
Ранее нами была разработана методика квантово-химического определения энергии диссоциации химической связи [21–24], которая характеризуется существенно меньшей погрешностью, чем расчет энтальпий образования молекул и радикалов. Данная методика была использована для расчета энергии диссоциации химических связей в органических полиоксидах RO_xR , $x = 3, 4$ [25–27]. В настоящей работе продолжено исследование термодинамических свойств пероксидов функциональных органических соединений.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Использованы два независимых подхода к определению D_{O-O} органических пероксидов различного строения: метод сравнительного расчета (СР) в сочетании с методом аддитивности термодинамических инкрементов Бенсона [7], а также неэмпирические квантово-химические расчеты термодинамических характеристик органических пероксидов и радикалов, в которых учет энергии коррелированного движения электронов осуществляли методом изодесмических реакций [28]. Последний метод использован также для определения D_{O-H} в спиртах и гидропероксидах.

Сравнительный метод

Прочность связи $RO-OR'$ (D_{O-O}) рассчитывали, комбинируя изменения энтальпий реакций



(где R и R' – алкил, ацил, либо водород),

$$\begin{aligned} D_{O-O} &= D(RO-H) + D(R'O-H) - 2\Delta_f H^\circ(H\cdot) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(ROH) + \Delta_f H^\circ(R'OH) - \Delta_f H^\circ(ROOR') = (1) \\ &= D(RO-H) + D(R'O-H) - 436 + \Delta(\Delta_f H^\circ). \end{aligned}$$

Значение $\Delta_f H^\circ(H\cdot) = 218$ кДж/моль заимствовали из [29]. Для определения величины $\Delta(\Delta_f H^\circ)$ использовали метод инкрементов Бенсона [7]. Поскольку заместители R и R' в пероксидах и гидроксисоединениях одни и те же, термодинамические вклады заместителей взаимно сокращаются, что позволяет упростить формулы для расчета D_{O-O} .

1. Алкилгидропероксиды ROOH:

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta_f H^\circ) &= \Delta_f H^\circ(H_2O) + [O-(C)(H)] - \\ &- [O-(C)(O)] - [O-(O)(H)] = -320.1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

В квадратных скобках приведены термодинамические инкременты схемы Бенсона. Эти величины подвергались периодической ревизии по мере накопления нового экспериментального материала. В настоящей работе приняты значения $[O-(C)(H)] = -158.6$ [7], $[O-(C)(O)] = -18.8$ [7] и $[O-(O)(H)] = -61.5$ кДж/моль [6]. С учетом $\Delta_f H^\circ(H_2O)$ [30] получаем

$$D(RO-OH) = D(RO-H) - 256.9 \text{ кДж/моль.} \quad (2)$$

2. Перкислоты RC(O)OOH:

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta_f H^\circ) &= \Delta_f H^\circ(H_2O) + [O-(CO)(H)] - \\ &- [O-(CO)(O)] - [O-(O)(H)] = -332.6 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Инкременты $[O-(CO)(H)]$ и $[O-(CO)(O)]$ принимали равными -243.1 [7] и -90.8 кДж/моль [3] соответственно,

$$D(RC(O)O-OH) = D(RC(O)O-H) - 269.4 \text{ кДж/моль.} \quad (3)$$

3. Диалкилпероксиды ROOR':

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta_f H^\circ) &= 2([O-(C)(H)] - [O-(C)(O)]) = \\ &= -279.6 \text{ кДж/моль,} \\ D(RO-OR') &= D(RO-H) + \\ &+ D(R'O-H) - 715.6 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (4)$$

4. Диацилпероксиды $RC(O)OOC(O)R'$:

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta_f H^\circ) &= 2([O-(CO)(H)] - [O-(CO)(O)]) = \\ &= -304.6 \text{ кДж/моль,} \\ D(RC(O)O-OC(O)R') &= D(RC(O)O-H) + \\ &+ D(R'C(O)O-H) - 740.6 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (5)$$

5. Перэфиры $ROOC(O)R'$:

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta_f H^\circ) &= [O-(C)(H)] + [O-(CO)(H)] - [O-(C)(O)] - \\ &- [O-(CO)(O)] = -292.1 \text{ кДж/моль,} \\ D(RO-OC(O)R') &= D(RO-H) + \\ &+ D(R'C(O)O-H) - 728.1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, для расчета прочности пероксидной связи по формулам (2)–(6) необходимо знать прочности связей O–H в соответствующих спиртах и кислотах.

Метод изодесмических реакций

Другим подходом к вычислению прочности химической связи в пероксиде является квантово-химический расчет. Основной источник погрешности при расчете термодинамических параметров – неучет коррелированного движения электронов [28]. Разработано несколько вариантов учета энергии электронной корреляции (теория возмущений, конфигурационное взаимодействие, теория функционала плотности), однако, большой объем вычислений, приводящий к значительным временным затратам, позволяет рассчитывать этими методами лишь небольшие молекулы, что сильно ограничивает область применения данных процедур.

Нами использован один из наиболее экономичных способов учета электронной корреляции, заключающийся в расчете теплового эффекта изодесмической реакции, в которой сохраняется суммарное число и тип химических связей [28]. Кроме того, использованные в работе изодесмические реакции выбирались таким образом, чтобы тепловой эффект исследуемой реакции был равен разности энергий диссоциации искомой и реперной связей. Поскольку расчет проводили для ряда соединений, полученные относительные значения энергии диссоциации учитывали возможную систематическую погрешность расчета. Все вычисления проводили в рамках ограниченного метода Хартри–Фока (RHF – для закрытых и ROHF – для открытых оболочек) с использованием минимального (STO-3G), валентно-расщепленного (3-21G) базисов, а также расширенного базиса с включением поляризационных функций *d*-типа для неводородных атомов (6-31G*). В последнем случае энергию электронной корреляции учитывали также в рамках теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка, проводя еди-

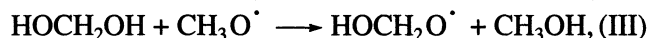
ничный расчет для оптимальной геометрии, полученной в рамках одностермодинамического подхода. В рамках общепринятых обозначений данный метод имеет аббревиатуру MP2/6-31G**/RHF/6-31G*. Для квантово-химического моделирования использовали соединения ROH, ROOH и ROOCH₃, производные различных классов органических соединений: R = CH₃, CH₃CH₂, (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C (углеводороды); HOCH₂ (спирт); CH₃OCH₂ (эфир); CH₃C(O)OCH₂ (сложный эфир, спиртовая часть); HC(O)CH₂ (альдегид); CH₃C(O)CH₂ (кетон); HOС(O)CH₂ (кислота); CH₃OC(O)CH₂ (сложный эфир, кислотная часть).

В качестве примера приведен расчет различных прочностей связи для соединений, содержащих заместитель HOCH₂–.

1. Расчет $D(RO-H)$. Рассмотрим так называемые “реакции разделения связей” (PPC), являющиеся разновидностью изодесмических реакций [28]:



Разность реакций (I) и (II) представляет собой новую изодесмическую реакцию



энтальпия которой равна разности прочностей связей HOCH₂O–H и CH₃O–H. Величину $\Delta H^\circ(III)$ вычисляли через полные энергии участников реакции. Для приведения к стандартным условиям осуществляли термическую коррекцию энтальпии, включающую разность энергий нулевых колебаний участников реакции (ΔZPE), а также изменение поступательной (ΔE_{transl}), вращательной (ΔE_{rot}) и колебательной (ΔE_{vib}) составляющих термодинамических потенциалов при нагревании от 0 до 298.15 К. Таким образом, $\Delta H^\circ = \Delta E_{\text{total}} + \Delta ZPE + \Delta E_{\text{transl}} + \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{vib}}$. Рассуждая аналогично для других соединений, из уравнения

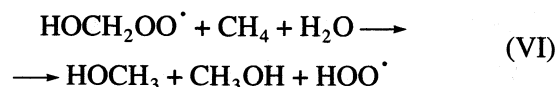
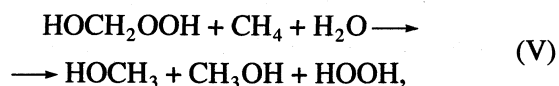


получаем

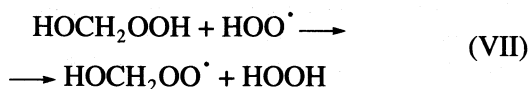
$$D(RO-H) = D(CH_3O-H) + \Delta H^\circ(IV). \quad (7)$$

Величину $D(CH_3O-H) = 434.6$ кДж/моль рассчитывали с помощью известных значений энтальпий образования метанола [30] и метоксильного радикала [31].

2. Расчет $D(ROO-H)$. Из комбинации PPC



следует



или

$$\Delta H^\circ = D(\text{HOCH}_2\text{OO-H}) - D(\text{HOO-H}).$$

Для рассмотренных гидропероксидов аналогичный подход приводит к новой изодесмической реакции



и к выражению для расчета энергии диссоциации связи OO-H

$$D(\text{ROO-H}) = D(\text{HOO-H}) + \Delta H^\circ(\text{VIII}). \quad (8)$$

Прочность этой связи в перексиде водорода равна 369.0 кДж/моль [32].

3. Расчет $D(\text{RO-OH})$. С помощью РРС



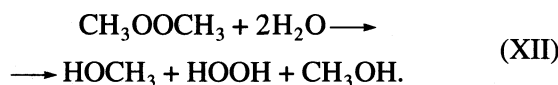
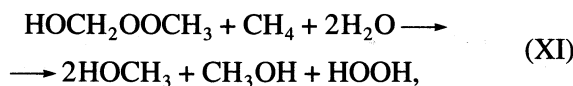
легко показать, что комбинация тепловых эффектов реакций (II), (V) и (IX) равна разности прочностей связей $\text{HOCH}_2\text{O-OH}$ и $\text{CH}_3\text{O-OH}$. В общем случае



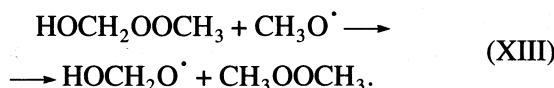
$$D(\text{RO-OH}) = D(\text{CH}_3\text{O-OH}) + \Delta H^\circ(\text{X}). \quad (9)$$

Энергия связи O-O в метилгидропероксиде, рассчитанная по данным [30, 31], равна 185 кДж/моль. С другой стороны, ab initio-расчеты высокого уровня сложности дают интервал значений от 189 до 195 кДж/моль [14, 33]. Для дальнейших расчетов мы использовали величину $D(\text{CH}_3\text{O-OH}) = 190.6$ кДж/моль, полученную методом G2M(APNO) [33].

4. Расчет $D(\text{RO-OR}')$. Для диметилпероксида и $\text{HOCH}_2\text{OOSCH}_3$ можно записать



С учетом (II) легко получить



Для используемых в работе соединений очевидно, что



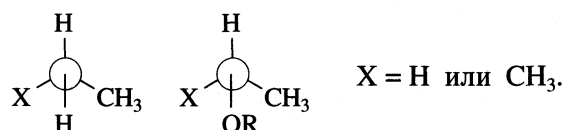
$$D(\text{RO-OCH}_3) = D(\text{CH}_3\text{O-OCH}_3) + \Delta H^\circ(\text{XIV}). \quad (10)$$

Согласно анализу кинетических закономерностей газофазного гомолиза диметилпероксида [2], прочность связи O-O равна 161.5 кДж/моль.

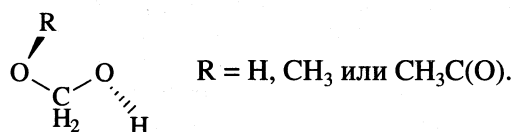
РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Устойчивые конформации. Квантово-химические расчеты проводили для наиболее устойчивых конформеров, выявленных на основе конформационного анализа исследуемых соединений. Отметим некоторые характерные особенности.

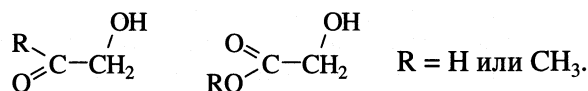
1. В наиболее устойчивых формах этанола и изопропанола, а также соответствующих пероксисоединений метильные группы находятся в *син*-клинальном положении относительно атома H гидроксильной группы (спирты) или атома O пероксидного фрагмента:



2. Метиленгликоль и его производные преимущественно существуют в *анти*-конформации, в которой атом H и группа R находятся по разные стороны плоскости, задаваемой остовом молекул O-CH₂-O:



3. Соединения, содержащие карбонильную группу в α -положении к гидроксильной, соответствуют точечной группе C_s. При этом реализуется *анти*-перипланарное расположение атомов кислорода, а для кислоты и сложного эфира карбонильный атом кислорода ориентируется *син*-перипланарно относительно гидроксильной группы:

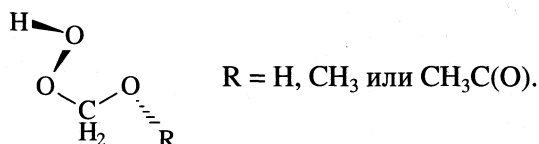


4. Для всех изученных гидропероксидов атом водорода гидропероксигруппы находится в *анти*-клинальном положении относительно углеродного атома, что согласуется с данными [34]. Торсионный угол меняется в пределах от 116° до 132° (рассчитано в базисе RHF/6-31G*) в зависимости от природы заместителя R. Расчет методом RHF/3-21G приводит к структурам с *анти*-перипланарной ориентацией R и H в гидропероксиде ROOH (торсионный угол -C-O-O-H находится в интервале 154°-180°). Данное несоответствие эксперименту, однако, практически не влияет на расчетные величины энергий диссоциации связей в пероксидах.

Таблица 1. Прочность связей RO–H (кДж/моль)

№	R	RHF/STO-3G	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2//6-31G*	[50]
1	CH ₃	434.6	434.6	434.6	434.6	434.6
2	CH ₃ CH ₂	435.5	435.0	433.4	434.7	
3	(CH ₃) ₂ CH	437.3	440.6	438.5	441.1	439.2
4	(CH ₃) ₃ C	437.4	441.9	440.1	443.7	440.1
5	HOCH ₂	443.1	449.0	444.5	444.2	
6	CH ₃ OCH ₂	442.2	447.7	442.6	442.5	
7	CH ₃ C(O)OCH ₂	438.2	444.5	438.1	438.1	
8	HC(O)CH ₂	441.3	459.2	457.6	457.6	
9	CH ₃ C(O)CH ₂	440.0	456.5	454.5	453.1	
10	HOС(O)CH ₂	437.7	451.7	451.1	454.3	
11	CH ₃ OC(O)CH ₂	437.3	450.2	449.8	453.1	

5. Устойчивые формы α -оксигидропероксидов определяются конформационным поведением фрагмента $\text{—O—O—CH}_2\text{—O—}$, имеющим три независимые оси вращения. Соединения такого рода структурно аналогичны тетроксидам R—O—O—O—O—R , конформационный потенциал которых изучен в [35]. В качественном соответствии с цитируемой литературой на уровне теории RHF/6-31G* найдено, что наиболее устойчивой формой α -оксигидропероксидов является *анти-анти*-конформация:



Как и в предыдущем случае, расчеты в базисе 3-21G приводят к практически плоской структуре пероксидного фрагмента.

Энергии диссоциации связей D(RO–H). Рассчитанные неэмпирическими квантово-химическими методами величины энергий диссоциации связей O–H в спиртах приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что результаты расчетов с применением минимального базиса STO-3G заметно отличаются от полученных на более высоких уровнях теории (табл. 1). По этой причине в дальнейших расчетах минимальный базис не использовали.

Природа заместителя R в ROH оказывает заметное влияние на величину D . Отметим хорошее соответствие результатов расчета с литературными данными. Для всех используемых базисов, кроме STO-3G, наблюдается незначительное увеличение $D(\text{RO–H})$ в ряду первичный–вторичный–третичный спирт. Для спиртов, в углеводородном радикале которых присутствует кислородсодержащая функциональная группа, литературные данные отсутствуют. Энергии диссоциации связей O–H в этих соединениях (табл. 1) закономерно изменяются и могут быть представлены в виде ряда: $D(\text{спирты}) \leq D(\text{XOCH}_2\text{OH}) < D(\text{XOC(O)CH}_2\text{OH}) \approx D(\text{XC(O)CH}_2\text{OH})$, X = H или CH₃. Наибольшая прочность связи получена для гликолевого альде-

гида $D = 457.6$ кДж/моль (MP2/6-31G*/RHF/6-31G*). В исследуемом ряду соединений отсутствует корреляция между $D(\text{RO–H})$ и $\sigma^*(\text{R})$ константами Тафта для заместителей алифатического ряда. По-видимому, возрастание D при переходе к кислородсодержащим ROH обуславливается дестабилизацией алкоксильного радикала RO полярной группировкой, содержащей кислород.

Диапазон изменения $D(\text{RO–H})$ составляет ~ 25 кДж/моль, что заметно выше погрешности расчета, которая по нашим оценкам не превышает 5–10 кДж/моль. В практике термодимических расчетов прочность O–H-связи в химических соединениях часто принимают постоянной независимо от строения ROH [1, 7]. Полученные результаты показывают, что данное допущение далеко не всегда обеспечивает приемлемую точность и требует обоснованного применения.

Энергии диссоциации связей D(ROO–H). Прочность связи O–H в гидропероксиде является одним из факторов, определяющих тепловой эффект реакции $\text{ROO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{и}$, следовательно,

Таблица 2. Прочность связей ROO–H (кДж/моль)

R	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2//6-31G*	[18, 20]
H	369.0	369.0	369.0	369.0
1	370.6	370.6	367.2	
2	369.3	369.6	366.3	365.7
3	367.2	367.9	364.0	364.4
4	366.0	366.4	362.1	358.6
5	369.5	373.0	376.1	
6	370.0	372.4	375.4	
7	373.6	375.7	379.1	
8	373.4	374.6	372.9	
9	372.9	374.0	372.2	
10	376.1	375.2	372.6	
11	375.3	374.4	371.5	

Примечание. Нумерацию радикалов см. табл. 1.

Таблица 3. Прочности связей RO–OH и RO–OCH₃ (кДж/моль)

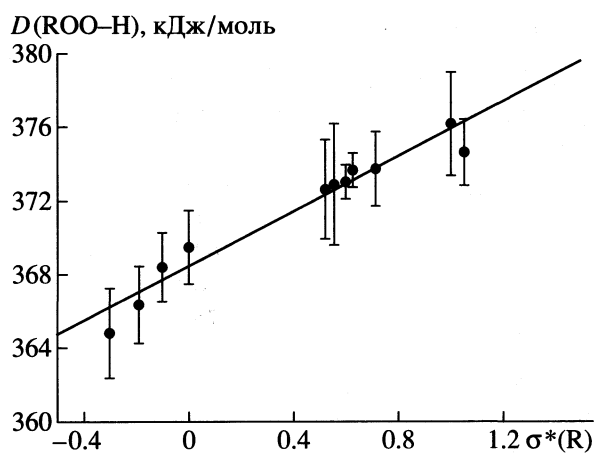
R	D(RO–OH)						D(RO–OCH ₃)	
	RHF/3-21G		RHF/6-31G*		MP2//6-31G*		RHF/3-21G	
	PPC	CP	PPC	CP	PPC	CP	PPC	CP
1	190.6	177.7	190.6	177.7	190.6	177.7	161.5	153.6
2	188.4	178.1	189.9	176.5	188.8	177.8	159.5	154.0
3	190.7	183.7	192.7	181.6	187.9	184.2	161.7	159.6
4	190.9	185.0	196.8	183.2	188.0	186.8	162.3	160.9
5	195.7	192.1	196.1	187.6	195.9	187.3	166.0	168.0
6	195.5	190.8	197.5	185.7	196.3	185.6	167.4	166.7
7	197.7	187.6	200.1	181.2	199.1	181.2	167.5	163.5
8	187.6	202.3	188.5	200.7	188.4	200.7	157.2	178.2
9	189.8	199.6	191.1	197.6	191.3	196.2	159.5	175.5
10	190.8	194.8	193.0	194.2	189.5	197.4	160.6	170.7
11	191.6	193.3	194.0	192.9	190.4	196.2	161.6	169.2
Среднее	191.7	189.5	193.7	187.2	191.5	188.3	162.3	165.4
δ	3.2	8.0	3.6	8.1	3.9	8.1	3.4	8.0

Примечание. PPC – расчет, основанный на “реакции разделения связей” (см. текст); CP – метод сравнительного расчета с использованием $D(\text{RO–H})$, полученных в указанном базисе; нумерацию радикалов см. табл. 1; δ – стандартное отклонение.

константу скорости лимитирующей стадии радикально-цепного окисления органических соединений [17]. Величины $D(\text{ROO–H})$ приведены в табл. 2. Все три используемых метода расчета приводят к близким результатам, при этом значения $D(\text{ROO–H})$ для алкилгидропероксидов согласуются с данными [18]. Относительно невысокий диапазон изменения D позволяет предположить, что природа радикала R не оказывает заметного влияния на прочность связи O–H. В ряде работ делалось такое предположение [1, 11, 36, 37]. Тем не менее, согласно табл. 2, наблюдается закономерное увеличение прочности O–H-связи с рос-

том индуктивных свойств заместителя R. Удовлетворительная корреляция $D(\text{ROO–H}) \sim \sigma^*(\text{R})$ в рамках уравнения Тафта показана на рисунке, в качестве энергии диссоциации использовали среднее значение D , полученное с помощью различных базисов (табл. 2). Константа реакционной серии $\rho^* = 7.4$. Достоверность корреляции подтверждается результатами работы [25], в которой на основе экспериментальных величин энергий диссоциации [18, 20] обнаружена аналогичная зависимость.

Энергии диссоциации связей $D(\text{RO–OH})$ и $D(\text{RO–OCH}_3)$. Использование базисов 3-21G и 6-31G* (без учета и с учетом энергии корреляции электронов в рамках теории возмущений) приводит к близким величинам прочностей связей O–O в пероксидных соединениях (табл. 3). В отличие от рассмотренных выше случаев, величины D не зависят от природы заместителя R в ROOH и ROOCH₃. Действительно, интервалы изменения энергий связей O–O в этих соединениях составляют всего 10–12 кДж/моль, корреляция между величинами D и индуктивными свойствами R отсутствует. Это позволяет рекомендовать для практических расчетов средние значения энергий кислород-кислородной связи в пероксидах и гидропероксидах (табл. 3). Метод сравнительного расчета приводит к близким результатам, но характеризуется вдвое большей погрешностью (8 кДж/моль). Наиболее очевидная причина этого – невозможность полного учета невалентных взаимодействий с помощью аддитивного метода



Зависимость энергии диссоциации связи ROO–H от индуктивных свойств заместителя R.

Таблица 4. Прочности связей (D_{O-O} , кДж/моль), рассчитанные по уравнениям (2)–(6)

R	R'	$D(RO-H)$	$D(RO-OR')$	
			расчет по (2)–(6)	литературные данные
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	435.9 [50]	179.0	180.8 [12]
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	435.9 [50]	179.0	180.0 [12]
цикло-C ₆ H ₁₁	H	433.3 [12]	176.4	175.4 [11]
PhC(CH ₃) ₂	H	440.4 [12]	183.5	183.3 [11]
CH ₃ C(O)	H	442.2 [51]	172.8	174.0 [12]
PhC(O)	H	436.4 [51]	167.0	180.2 [12]
HO	H	369.0 [32]	112.1	105.4 [27]
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	434.7 (табл. 1)	153.8	158.6 [2]
<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	435.9 [50]	156.2	159.4 [2]
изо-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	439.2 [50]	162.8	157.7 [2]
<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	435.9 [50]	156.2	162.4 [2]
трет-C ₄ H ₉	трет-C ₄ H ₉	440.1 [50]	164.6	159.0 [2]
CH ₃ C(O)	CH ₃ C(O)	442.2 [51]	143.9	125.9 [2]
PhC(O)	PhC(O)	436.4 [51]	132.2	
CH ₃ C(O)	трет-C ₄ H ₉	442.2 [51]	154.2	153.1 [2]
		440.1 [50]		

Бенсона. Тем не менее, оба метода обладают точностью, пригодной для практических расчетов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

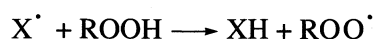
Согласно данным табл. 1–3, использование различных базисов практически не влияет на расчетные величины энергий диссоциации связей O–O и O–H. Учитывая отмеченное выше хорошее соответствие экспериментальных и расчетных величин $D(RO-H)$ и $D(ROO-H)$, можно сделать вывод о том, что для термодимических расчетов энергий диссоциации связей в кислородсодержащих органических соединениях по предлагаемой методике приемлем сравнительно простой базис 3-21G. Это позволяет, в свою очередь, исследовать относительно сложные молекулы, для которых получение достаточно корректных термодимических характеристик методами G1, G2 и их модификациями [38–43] сопряжено со значительными затратами времени и машинных ресурсов.

Метод сравнительного расчета D_{O-O} характеризуется большей погрешностью, однако, предельно прост. Его применение требует знания прочности связи O–H в родственном пероксиду соединения. В табл. 4 приведены некоторые энергии диссоциации связей в пероксидах, полученные как экспериментально, так и методом CP с помощью уравнений (2)–(6). Наблюдается удовлетворительное соответствие расчетных величин D_{O-O} литературным данным для основных классов пероксисоеди-

нений: гидропероксидов, диалкил-, диацилпероксидов, перкислот, перэфиров и НОООН.

Хорошо известно [44, 45], что при инициированном или автоокислении кислородсодержащих органических соединений первичный молекулярный продукт – функциональный α -гидропероксид – зачастую является крайне лабильным. Полученные в настоящей работе результаты позволяют обсудить причины нестабильности α -ROОН. Она не может быть связана с низкой прочностью связи O–O. Согласно табл. 3, в функциональных гидропероксидах и пероксидах величина D_{O-O} такая же, как и в углеводородных аналогах. Алкилгидропероксиды накапливаются в значительных количествах в процессе окисления углеводородов и достаточно стабильны в отсутствие катализаторов их распада – кислот, солей переменной валентности и т.д. [46].

Лабильность α -ROОН не может быть связана также с эффективным индуцированным разложением гидропероксидов. Согласно данным рисунка и табл. 2, прочность связи O–H в гидропероксидах кислородсодержащих органических соединений увеличивается с ростом индуктивных свойств заместителя R. Следовательно, реакция



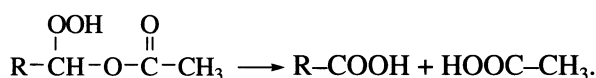
(X^{\cdot} – свободный радикал, индуцирующий распад гидропероксида), сопряженная с разрывом более прочной связи в случае α -ROОН, менее вероятна

Таблица 5. Значения E_{total} (а. е.) и ΔA_R (кДж/моль) некоторых гидропероксидов (нумерацию R см. табл. 1)

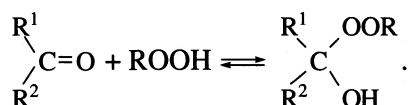
R	$-E_{\text{total}}$ (RHF/6-31++G(d, p))		$-\Delta A_R$
	ROOH	ROO ⁻	
1	189.814101	189.198972	0.0
6	303.707459	303.102229	26.0
8	302.539290	301.946243	58.0
10	377.436714	376.839133	46.1

по сравнению с индуцированным разложением алкилгидропероксидов.

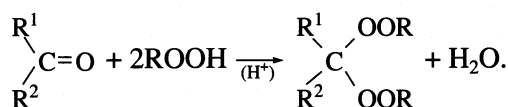
Ранее неоднократно предполагалось, что функциональные α -гидропероксиды быстро разлагаются нерадикальным путем [44, 45]. Возможна реализация различных направлений распада ROOH в зависимости от условий эксперимента. Например, согласно [47, 48], α -ацилгидропероксиды, образующиеся при окислении сложных эфиров, мономолекулярно разлагаются на две молекулы кислоты:



В присутствии карбонильных соединений гидропероксиды быстро вступают с ними в реакцию



Кислотные агенты ускоряют прямую и обратную реакции данного равновесия, а также способствуют протеканию реакции конденсации с образованием *гем*-дипероксидов [49]:



Наконец, быстрый распад α -ROOH может быть обусловлен каталитическим действием кислот, которые при окислении кислородсодержащих ор-

ганических соединений накапливаются параллельно с гидропероксидом [44, 45].

Все перечисленные маршруты быстрого молекулярного разложения функциональных гидропероксидов должны быть так или иначе связаны с высокой подвижностью гидропероксидного протона. Для проверки данного предположения нами была рассчитана относительная газофазная кислотность гидропероксидов, содержащих эфирную, альдегидную и карбоксильную группировки (табл. 5). Расчеты проводили на уровне RHF/6-31++G(d, p) с помощью изодесмической реакции

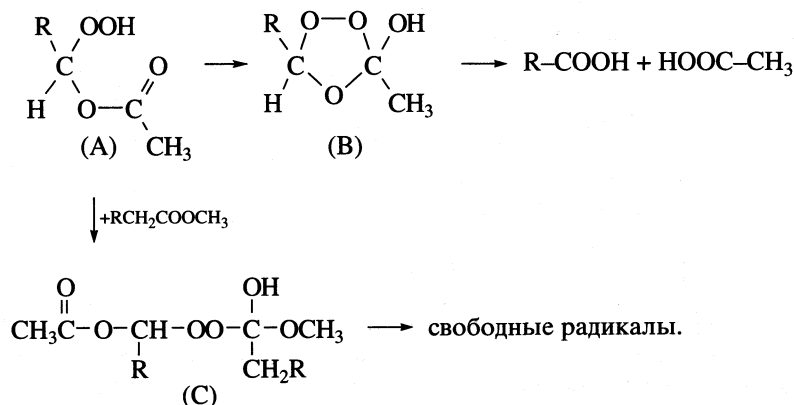


В этом случае

$$\begin{aligned} \Delta A_R &= A(\text{ROOH}/\text{ROO}^-) - \\ &- A(\text{CH}_3\text{OOH}/\text{CH}_3\text{OO}^-) = \Delta H^\circ(\text{XV}), \end{aligned} \quad (11)$$

где ΔA_R – относительная газофазная кислотность ROOH (за ноль принята кислотность метилгидропероксида) равна энтальпии реакции (XV), которую рассчитывали с помощью полных энергий гидропероксидов и их анионов. Согласно табл. 5, поляризация гидропероксида при наличии в его структуре кислородсодержащего фрагмента приводит к существенному уменьшению энергии, необходимой для отщепления гидропероксидного протона.

В [44] отмечается, что начальные стадии высокотемпературного окисления сложных эфиров многоатомных спиртов характеризуются накоплением пероксидных продуктов, резко отличающихся своей термической стабильностью и способностью инициировать цепи. Лабильные пероксиды распадаются преимущественно молекулярным путем, тогда как более стабильные обладают значительно большей инициирующей эффективностью. На основании полученных данных можно предположить, что лабильными являются α -ацилгидропероксиды А, которые, взаимодействуя с карбонильной группой, превращаются в α -гидроксипероксиды В и С:



Мономолекулярная циклизация А приводит к α -гидроксиозониду В, который претерпевает дальнейший распад на две молекулы кислоты, что согласуется с выводами авторов [47, 48]. Реакция А с молекулой сложного эфира дает стабильный пероксид С. Большая иницирующая эффективность пероксида С по сравнению с А обусловлена заметно меньшей прочностью О–О-связи, 160–165 кДж/моль по сравнению с ~ 190 кДж/моль (табл. 3).

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют заключить, что лабильность функциональных α -гидропероксидов обусловлена не мономолекулярным гомолизом О–О-связи, а протеканием нерадикальных процессов превращения ROOH вследствие высокой подвижности водорода гидропероксигруппы.

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

- Benson S.W., Shaw R. Thermochemistry of Organic Peroxides, Hydroperoxides, Polyoxides, and Their Radicals / Ed. by D. Swern. N.Y.: Wiley-Intersci., 1970. V. 1. P. 105.
- Антоновский В.Л. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 370.
- Ван-Чин-Сян Ю.Я., Качурина Н.С. Термохимия органических и элементоорганических пероксидов / Под ред. В.А. Додонова. Нижн. Новгород: Изд-во НГУ, 1996. С. 29.
- McMillen D.F., Golden D.M. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 493.
- Holmes J.L., Lossing F.P., Mayer P.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 26. P. 9723.
- Хурсан С.Л., Шерешовец В.В. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 2. С. 167.
- Benson S.W. Thermochemical Kinetics. N.Y.: John Wiley & Sons, 1976.
- Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical Data of Organic Compounds. L.; N.Y.: Chapman & Hall, 1986.
- Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Павлинов Л.И. и др. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 6. С. 1433.
- Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 925.
- Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Там же. 1988. Т. 62. № 2. С. 304.
- Комиссаров В.Д. Энтальпии образования ROH, ROOH, ROOOH и соответствующих оксильных радикалов (препринт доклада). Уфа: ИХ БНЦ УрО АН СССР, 1989.
- Jonsson M. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 16. P. 6814.
- Lay T.H., Bozzelli J.W. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 49. P. 9505.
- Lay T.H., Bozzelli J.W. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. P. 175.
- Ван-Чин-Сян Ю.Я., Качурина Н.С. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 390.
- Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 953.
- Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 2. С. 199.
- Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Там же. 1993. Т. 34. № 5. С. 824.
- Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Там же. 1993. Т. 34. № 6. С. 986.
- Khursan S.L. // React. Kinet. Catal. Lett. 1993. V. 51. № 1. P. 95.
- Тимергазин К.К., Хурсан С.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 12. С. 2858.
- Khursan S.L., Mikhailov D.A., Yanborisov V.M., Borisov D.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 61. № 1. P. 91.
- Хурсан С.Л., Янборисов В.М., Михайлов Д.А., Борисов И.М. // Баш. хим. журн. 1997. Т. 4. № 3. С. 51.
- Хурсан С.Л., Шерешовец В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 327.
- Хурсан С.Л., Шерешовец В.В. // Там же. 1996. № 5. С. 1129.
- Хурсан С.Л., Шерешовец В.В. // Там же. 1996. № 9. С. 2190.
- Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A. Ab Initio Molecular Orbital Theory. N.Y.; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley & Sons, 1986.
- Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
- Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
- Batt L., Christie K., Milne R.T., Summers A.J. // Int. J. Chem. Kinet. 1974. V. 6. № 6. P. 877.
- Benson S.W. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13544.
- Jungkamp T.P.W., Seinfeld J.H. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 257. P. 15.
- Антоновский В.Л. Молекулярная структура органических и элементоорганических пероксидов / Под ред. В.А. Додонова. Нижн. Новгород: Изд-во НГУ, 1996. С. 3.
- Хурсан С.Л., Шерешовец В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 6. С. 1356.
- Комиссаров В.Д. Дис. ... докт. хим. наук. Уфа: ИХ БНЦ УрО АН СССР, 1990. 305 с.
- Benson S.W. // Oxid. Commun. 1982. V. 2. № 3–4. P. 169.
- Pople J.A., Head-Gordon M., Fox D.J. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 10. P. 5622.
- Curtiss L.A., Jones C., Trucks G.W. et al. // Ibid. 1990. V. 93. № 4. P. 2537.
- Curtiss L.A., Raghavachari K., Trucks G.W., Pople J.A. // Ibid. 1991. V. 94. № 11. P. 7221.
- Curtiss L.A., Raghavachari K., Pople J.A. // Ibid. 1993. V. 98. № 2. P. 1293.

42. *Mebel A.M., Morokuma K., Lin M.C.* // *Ibid.* 1995. V. 103. № 17. P. 7414.
43. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A.* // *Ibid.* 1997. V. 106. P. 1063.
44. *Мартемьянов В.С.* Дис. ... докт. хим. наук. Черно-головка: ОИХФ АН СССР, 1987. 300 с.
45. *Перкель А.Л.* Дис. ... докт. хим. наук. С.-Петербург: С-ПТИ, 1992. 344 с.
46. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
47. *Мартемьянов В.С., Хлебников В.Н., Шарафутдинова З.Ф.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 6. С. 1416.
48. *Мартемьянов В.С., Хлебников В.Н., Лапкин Л.М. и др.* // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 781.
49. *Антоновский В.Л.* // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 11. С. 49.
50. NIST Standard Reference Database 19A. Positive Ion Energetics. Version 2.02. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1994.
51. *Тахистов В.В.* Органическая масс-спектрометрия. Л.: Наука, 1990.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 537.58:621.384.83

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ ИЗ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ CsAg₄I₅ И KAg₄I₅

© 2001 г. А. М. Погребной, Л. С. Кудин, К. В. Раков

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 17.04.2000 г.

Масс-спектрометрическим методом в диапазоне температур 500–760 К проведено исследование термической эмиссии молекул и ионов из твердых электролитов CsAg₄I₅ (I) и KAg₄I₅ (II). В режиме электронного удара идентифицированы ионы, являющиеся продуктами ионизации молекул Ag₃I₃, AgI, I₂, MAgI₂, MI (M = Cs или K). В режиме термической ионизации в масс-спектре, кроме ионов Cs⁺, K⁺, Rb⁺, Na⁺, Ag⁺ (I, II) зарегистрированы ионные ассоциаты Cs₂I⁺, Cs₂AgI₂⁺, Ag₂I⁺ (I); K₂I⁺, Ag₂I⁺, K₂AgI₂⁺, AgI₂⁻ (II). По температурным зависимостям ионных токов с использованием уравнения Ричардсона определены работы выхода ионов. Измерены константы равновесия различных реакций и определены энтальпии образования газообразных молекул и ионов.

Твердые электролиты, обладая высокой ионной проводимостью, являются перспективными материалами для создания аккумуляторов и топливных элементов нового поколения, высокоэнергоемких конденсаторов, качественно новых микроэлектронных схем, сверхчувствительных и миниатюрных газоанализаторов и многих других устройств в различных отраслях техники и технологии. Исследование термоионной эмиссии из твердых электролитов [1] показали, что данные материалы обладают также высокими термоэмиссионными свойствами.

Использование масс-спектрометрического метода позволяет получать детальную информацию о процессе термической эмиссии, в частности, идентифицировать типы эмитируемых молекул и ионов и определять термоэмиссионные характеристики твердых электролитов. Настоящая работа является продолжением исследований термической эмиссии ионов из твердых электролитов [2–5]. В качестве объектов выбраны соединения CsAg₄I₅ и KAg₄I₅, являющиеся структурно разупорядоченными твердыми электролитами с проводимостью по катионам серебра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на серийном магнитном масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для высокотемпературных исследований. Использован эффузионный метод Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения. Конструкция источника ионов позволяла в одном эксперименте проводить анализ как нейтральных компонентов в режиме электронного удара (ЭУ), так и ионных

компонентов пара в режиме термической эмиссии (ТЭ). Детально аппаратура и методика эксперимента описаны в [6].

Синтез препаратов производился в соответствии с методикой, изложенной в [7], непосредственно в эффузионной ячейке путем сплавления в высоком вакууме смеси йодида серебра с йодидом цезия (калия) в молярном соотношении 4 : 1. Йодид серебра получен осаждением из водных растворов нитрата серебра йодидом цезия или калия. Образцы помещались в молибденовую эффузионную ячейку с отношением площади испарения к площади эффузионного отверстия (0,6 мм²), равным ~400. Препараты обезгаживались в масс-спектрометре при ~150°C и давлении 1–10 Па в течение нескольких часов. Исследования термической эмиссии нейтральных и заряженных частиц проведены в интервале 500–750 (KAg₄I₅) и 505–760 К (CsAg₄I₅).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическая эмиссия нейтральных частиц. В режиме ЭУ идентифицированы разнообразные ионы, относительные интенсивности ионных токов которых приведены в табл. 1. Исходя из анализа масс-спектров, а также из сопоставления полученных результатов с данными по системе RbAg₄I₅ [8], сделан вывод о том, что в насыщенном паре содержатся молекулы Ag₃I₃, AgI, MAgI₂, MI (M = K, Cs). Интенсивные ионные токи I₂⁺ и I⁺ (табл. 1) свидетельствуют о частичном разложении препарата с выделением йода.

Парциальные давления нейтральных компонентов пара (*p*) определены по стандартной масс-

Таблица 1. Относительные интенсивности ионных токов* (I) в режиме ЭУ

KAg ₃ I ₅ , T = 657 K		CsAg ₄ I ₅ , T = 718 K	
ион	I	ион	I
Ag ₃ I ₃ ⁺	48.9	Ag ₃ I ₃ ⁺	26.3
Ag ₃ I ₂ ⁺	24.5	Ag ₃ I ₂ ⁺	20.5
KAgI ₂ ⁺	2.3	CsAgI ₂ ⁺	3.8
KAgI ⁺	7.1	CsAgI ⁺	14.5
Ag ₂ I ₂ ^{***}	<0.1	Ag ₂ I ₂ ⁺	0.7
Ag ₂ I ^{***}	<0.1	Ag ₂ I ⁺	9.0
AgI ⁺	8.7	AgI ⁺	9.3
KI ⁺	19.3	CsI ⁺	7.4
		Ag ⁺	4.8
K ⁺	145.2	Cs ⁺	45.0
I ₂ ^{****}	3.35×10^4	I ₂ ^{****}	1.90×10^5
I ^{****}	1.40×10^4	I ^{****}	3.60×10^4

* С пересчетом на суммы изотопных разновидностей.

** Зарегистрированы при более высоких температурах.

*** Ионные токи не реагировали на заслонку.

Таблица 2. Парциальные давления (p) молекул

KAg ₄ I ₅ , T = 700 K		CsAg ₄ I ₅ , T = 700 K	
молекула	$p \times 10^3$, Па	молекула	$p \times 10^4$, Па
KI	1.57	CsI	6.89
AgI	0.213	AgI	3.07
KAgI ₂	0.121	CsAgI ₂	2.33
Ag ₃ I ₃	1.06	Ag ₃ I ₃	8.24

Примечание. При расчете парциальных давлений молекул по уравнению (1) принято:

а) ионы M⁺ и MI⁺ образуются из молекул MI (это предположение основано на том, что соотношения интенсивностей ионных токов $I(M^+)/I(MI^+)$ в случае исследуемых систем и индивидуальных йодидов калия и цезия [11] близки);б) ионы MAgI⁺ и MAgI₂⁺ образуются из молекул MAgI₂;в) ионы Ag⁺ и AgI⁺ образуются при ионизации молекул AgI, а ионы Ag₃I₃⁺, Ag₃I₂⁺, Ag₂I⁺ – из молекул Ag₃I₃ (в соответствии с работой [12]).

спектрометрической методике с использованием уравнения

$$p = kT/\sigma \sum_i (I_i a_i / \gamma_i), \quad (1)$$

где k – константа чувствительности прибора (константа чувствительности рассчитана на основа-

нии константы равновесия реакции $K^+ + KI = K_2I^+$ из работы [9] и измеренных в данной работе интенсивностей ионных токов K^+ и K_2I^+), σ – полное сечение ионизации молекулярного предшественника (рассчитано по сечениям ионизации атомов с использованием аддитивной схемы, включающей эмпирическую поправку в соответствии с соотношением $0.75 \sum \sigma_i$ [10]); T – абсолютная температура, $\sum I_i / \gamma_i a_i$ – полная интенсивность ионного тока (суммирование производится по всем ионам, образованным из данной молекулы); γ_i – коэффициент ионноэлектронной эмиссии i -го продукта ионизации (принято $\gamma_i = M^{-1/2}$; a_i – природная распространенность изотопа).

Величины парциальных давлений нейтральных компонентов пара приведены в табл. 2. Давление паров йода определить не удалось, поскольку ионные токи I₂⁺ и I⁺ не реагировали на заслонку.

Кроме ионов, указанных в табл. 1, в масс-спектре электронного удара были обнаружены многочисленные медьсодержащие ионы, не реагировавшие на заслонку: Cu⁺, CuI⁺, CuAg⁺, Cu₂Ag⁺, Cu₂I⁺, CuAg₂⁺, CuAgI⁺, Cu₃I⁺, Cu₂AgI⁺, Cu₂I₂⁺, CuAg₂I⁺, CuAgI₂⁺, Cu₃I₂⁺, Cu₂AgI₂⁺, Cu₂I₃⁺, CuAg₂I₂⁺, Cu₃I₃⁺, Cu₂AgI₃⁺, CuAg₂I₃⁺. По нашему мнению, эти ионы являются продуктами ионизации молекул Cu₃I₃, Cu₂AgI₃, CuAg₂I₃ и CuAgI₂, образующихся в результате взаимодействия йода с разогретыми медными и посеребренными деталями источника-испарителя. Тонкий слой металлического серебра образовывался в результате восстановления продуктов испарения препарата на наружной поверхности ячейки и спирали нагревателя и мог быть удален по завершении эксперимента механическим способом. С аналогичным эффектом – регистрацией ионов, содержащих медь, столкнулись авторы [13] при исследовании пентаоксида йода, а также авторы [8] в экспериментах с системой RbI–AgI. Интенсивности ионных токов неперекрывающихся ионов были сопоставимы с интенсивностями токов ионов, эффундирующих из ячейки, и регистрировались еще долгое время после окончания эксперимента. К сожалению, определить термохимические характеристики соответствующих молекул не представлялось возможным, поскольку в данном исследовании они образуются вне эффузионной ячейки и, следовательно, не являются равновесными. Однако мы можем констатировать, что молекулы Cu₃I₃, Cu₂AgI₃, CuAg₂I₃ и CuAgI₂ стабильны в газообразном состоянии и имеют высокую летучесть.

Термоионная эмиссия. В масс-спектре положительных ионов над обоими образцами зарегистрированы разнообразные собственные и при-

месные ионы (табл. 3). Так же как и ранее [14], наряду с простыми ионами, зарегистрированы ионные ассоциаты, которые можно рассматривать как продукты взаимодействия атомарных ионов M^+ с молекулами MI и AgI . В масс-спектре отрицательных ионов на пределе чувствительности прибора обнаружены ионы AgI_2^- .

Для наиболее интенсивных ионов получены температурные зависимости ионных токов (рис. 1–3). Работы выхода ионов (табл. 4) определены из наклонов прямых по уравнению Ричардсона

$$I = AT^{-1/2} \exp(-\alpha/k_B T), \quad (2)$$

где $AT^{-1/2}$ – предэкспоненциальный множитель, α – работа выхода ионов, k_B – постоянная Больцмана. Низкая работа выхода ионов свидетельствует о высоких термоэмиссионных свойствах объектов. Интересным, на наш взгляд, является то, что объекты исследования характеризуются чрезвычайно низкими (не свойственными другим неорганическим соединениям) пороговыми температурами регистрации ионов: K^+ из KAg_4I_5 ($230^\circ C$) и Cs^+ из $CsAg_4I_5$ ($235^\circ C$). Этот факт также определяет исследуемые объекты как эффективные эмиттеры ионов.

При исследовании термоионной эмиссии из $CsAg_4I_5$ наблюдался кинетический эффект (в слу-

Таблица 3. Относительные интенсивности ионных токов (I) (с пересчетом на суммы изотопных разновидностей) в режиме ТЭ

$KAg_4I_5, T = 747 K$		$CsAg_4I_5, T = 718 K$	
ион	I	ион	I
Собственные ионы			
K^+	1.87×10^8	Cs^+	2.35×10^5
K_2I^+	8.62×10^4	Cs_2I^+	4.20×10^3
Ag^+	2.22×10^2	Ag^+	0.6
Ag_2I^+	1.80×10^2	Ag_2I^+	<0.1
$K_2AgI_2^+$	1.24×10^2	$Cs_2AgI_2^+$	4.6
AgI_2^-	<1		
Примесные ионы			
Cs^+	1.10×10^5	K^+	2.6
Rb^+	4.36×10^4	Rb^+	2.9
Na^+	1.95×10^4	Na^+	0.5
K_2Cl^+	9.74×10^4	Cs_2Cl^+	94.9
$KNaI^+$	9.65×10^2	Cs_2Br^+	2.4
$KNaCl^+$	8.70×10^2		
$KRbCl^+$	97.1		

чае KAg_4I_5 подобный эффект обнаружить не удалось), аналогичный обнаруженному ранее в экспериментах с системой $RbAg_4I_5$ [15]. На начальной стадии эксперимента при неизменной температу-

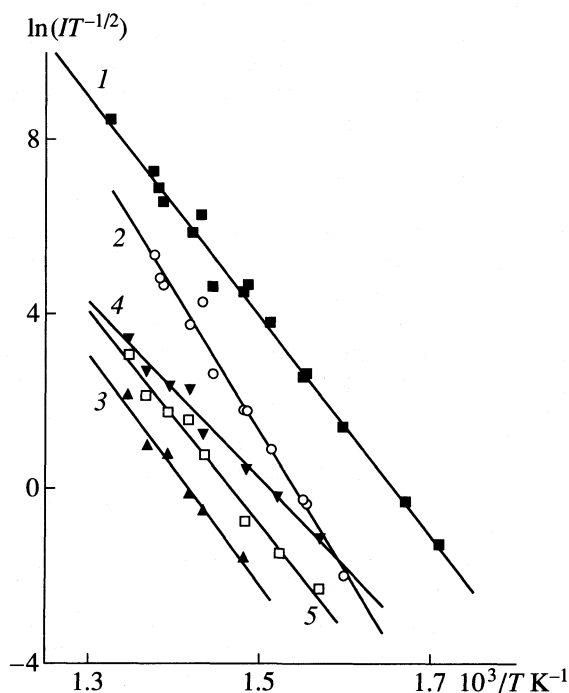


Рис. 1. Зависимость ионных токов из твердого электролита KAg_4I_5 от температуры: 1 – K^+ , 2 – K_2I^+ , 3 – Na^+ , 4 – Rb^+ , 5 – Cs^+ .

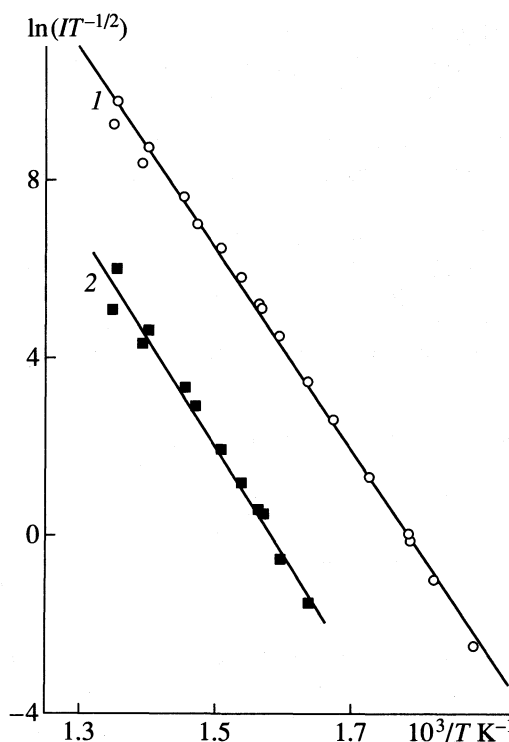


Рис. 2. Зависимость ионных токов из твердого электролита $CsAg_4I_5$ от температуры: 1 – Cs^+ и 2 – Cs_2I^+ .

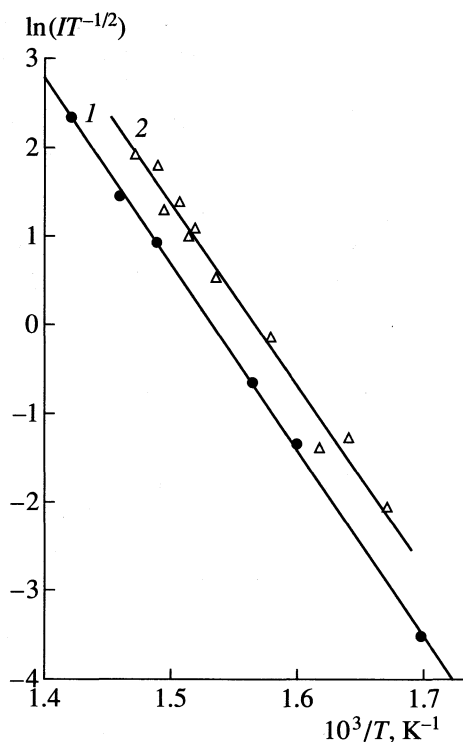


Рис. 3. Зависимость ионных токов из твердого электролита CsAg₄I₅ от температуры: 1 – K⁺ и 2 – Na⁺.

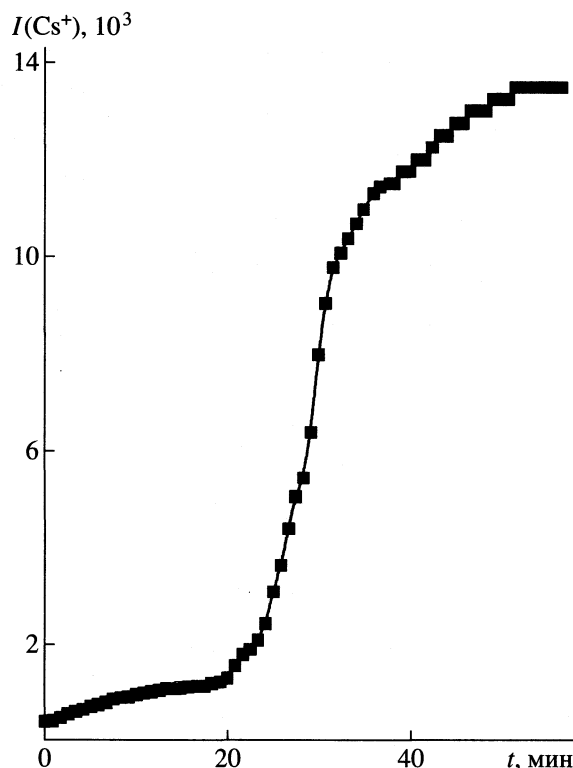


Рис. 4. Кинетическая кривая для иона Cs⁺.

ре ионные токи росли и через некоторое время достигали насыщения. Эффект наблюдался с каждой новой загрузкой препарата и связан, по-видимому, с процессом образования в системе CsI–AgI суперионной фазы, обладающей высокими термоэмиссионными свойствами.

Для того чтобы добиться максимальной чувствительности прибора, после каждой новой загрузки препарата необходимо проводить юстировку молекулярного (ионного) пучка перемещением эффузионной ячейки в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Эта операция не вызывает затруднений, когда ионные токи имеют достаточно высокие интенсивности. В том

случае, когда интенсивности ионных токов невелики (при низких температурах), не всегда удается добиться оптимального положения ячейки. В свою очередь, при высоких температурах мало время выхода ионных токов. По этим причинам мы смогли получить только одну кинетическую кривую при $T = 685$ К (рис. 4).

В предположении первого порядка реакции (по аналогии с системой RbAg₄I₅ [15]) выполнена обработка полученной кинетической кривой. По тангенсу угла наклона зависимости (рис. 5) $\ln[I_{\infty}/(I_{\infty} - I)] = Kt$ (здесь I – интенсивность ионного тока в момент времени t , I_{∞} – интенсивность ионного тока насыщения, K – константа скорости вышеуказанного процесса) определено значение константы скорости процесса K , составившее $(2.2 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Как и в работе [15], в обработку были включены экспериментальные точки, соответствующие установленной скорости процесса. Полученное значение константы скорости имеет тот же порядок, что и для RbAg₄I₅ [15]. Это дает основания предполагать, что кинетические явления в рассматриваемых системах имеют сходную природу, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для CsAg₄I₅ должен быть того же порядка, что и для RbAg₄I₅. Принимая для CsAg₄I₅ значение предэкспоненты равным 10^6 с^{-1} [6], мы рассчитали эффективную энергию активации процесса образования суперионной фа-

Таблица 4. Работа выхода (α) ионов

KAg ₄ I ₅		CsAg ₄ I ₅	
ион	α , эВ	ион	α , эВ
K ⁺	2.19 ± 0.13	Cs ⁺	1.95 ± 0.07
Na ⁺	2.28 ± 0.42	Na ⁺	1.76 ± 0.16
Rb ⁺	1.76 ± 0.20	K ⁺	1.81 ± 0.07
Cs ⁺	2.12 ± 0.22	Cs ₂ I ⁺	2.08 ± 0.17
K ₂ I ⁺	2.76 ± 0.22		

Примечание. Со знаком “±” приведены погрешности, соответствующие 95%-ному доверительному интервалу.

Таблица 5. Константы равновесия реакций, энтальпии реакций и энтальпии образования газообразных молекул и ионов

Реакция	K_p° , атм ⁻¹ , $T = 700$ К	$\Delta_r H(0 \text{ К})$, кДж/моль	Ион/молекула	$\Delta_f H(0 \text{ К})$, кДж/моль
$K_2I^+ + AgI = K_2AgI_2^+$	1.47×10^6	-152 ± 24	$K_2AgI_2^+$	232 ± 26
$KI + AgI = KAgI_2$	3.60×10^7	-209 ± 15	$KAgI_2$	-170 ± 16
$Cs^+ + CsI = Cs_2I^+$	7.73×10^6	-168 ± 10	Cs_2I^+	137 ± 10
$Cs_2I^+ + AgI = Cs_2AgI_2^+$	5.80×10^5	-137 ± 25	$Cs_2AgI_2^+$	168 ± 27
$CsI + AgI = CsAgI_2$	1.10×10^8	-183 ± 18	$CsAgI_2$	-170 ± 18
$K^+ + KI = K_2I^+$	3.00×10^4	-164 ± 8	K_2I^+	223 ± 8 [9]

Примечание. Со знаком “±” приведены предельные погрешности, учитывающая систематические погрешности в температуре, давлении, приведенной энергии Гиббса.

зы для данного образца $E_a = 114 \pm 20$ кДж/моль, что весьма близко к значению, полученному для $RbAg_4I_5$ (133 ± 20 кДж/моль [15]).

Энтальпии образования молекул и ионов. С участием зарегистрированных молекул и ионов изучены равновесия, представленные в табл. 5. Константы равновесия рассмотренных реакций рассчитывались на основе измеренных в режиме ТЭ ионных токов и полученных в режиме ЭУ парциальных давлений нейтральных компонентов пара (табл. 1, 2).

Энтальпии реакций определены с использованием III закона термодинамики (табл. 5). Необходимые для расчетов термодинамические функции взяты из [10, 16] (K^+ , KI , Cs^+ , CsI), либо вычислены в приближении “жесткий ротатор–гармонический осциллятор” по молекулярным постоянным, взятым из литературы [17, 18] (AgI , K_2I^+ , Cs_2I^+), или оцененным авторами (табл. 6) ($KAgI_2$, $K_2AgI_2^+$, $CsAgI_2$, $Cs_2AgI_2^+$). В расчетах также использованы литературные данные по энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ(0 \text{ К})$ газообразных молекул и ионов: 161.5 (AgI) [19], 508.9 (K^+), -122.3 (KI), 454.3 (Cs^+), -148.6 кДж/моль (CsI) [16]. Исходя из полученных энтальпий реакций и энтальпий образования реагентов впервые определены энтальпии образования ионов $K_2AgI_2^+$, $Cs_2AgI_2^+$ и молекул $KAgI_2$, $CsAgI_2$ (табл. 6). Энтальпия образования Cs_2I^+ , полученная в настоящей работе (137 ± 10 кДж/моль) согласуется с соответствующим значением из работы [20] (150.7 ± 8.5 кДж/моль). Это свидетельствует о надежности рассчитанной константы чувствительности прибора, а, следовательно, и о достоверности парциальных давлений компонентов пара.

На основании имеющегося ряда значений энтальпий образования ионов $M_2AgI_2^+$ ($M = Cs, Rb,$

K) и M_2I^+ ($M = Cs, Rb, K, Na, Li$) нами проведена оценка энтальпий образования газообразных ионов $Na_2AgI_2^+$ и $Li_2AgI_2^+$. В основу оценки положен сравнительный метод [21]. Зависимость $\Delta_f H^\circ(M_2AgI_2^+)$ от $\Delta_f H^\circ(M_2I^+)$, имеющая линейный вид, проэкстраполирована на область значений $\Delta_f H^\circ(Na_2I^+)$ и $\Delta_f H^\circ(Li_2I^+)$. Используются следующие значения энтальпий образования газообразных ионов $\Delta_f H^\circ(0 \text{ К})$ в кДж/моль: 150.7 ± 8.5 (Cs_2I^+) [20], 195 ± 4 (Rb_2I^+) [14], 223 ± 8 (K_2I^+) [9], 356 ± 20 (Na_2I^+) [17], 424 ± 20

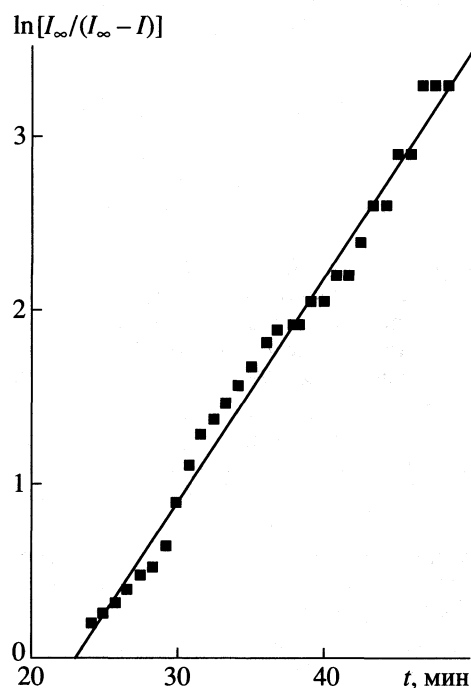


Рис. 5. Зависимость $\ln[I_\infty / (I_\infty - I)]$ от времени для иона Cs^+ .

Таблица 6. Молекулярные параметры

Молекула/ион	Тип симметрии; межъядерные расстояния (r , нм); частоты колебаний (ν , см ⁻¹)*
AgI	$C_{\infty v}$; $r(\text{Ag-I}) = 0.255$; $\nu = 206$ [18]
K_2I^+	$D_{\infty h}$; $r(\text{K-I}) = 0.314$; $\nu = 146, 36(2), 179$ [22]
KAgI_2^{**}	C_{2v} ; $r(\text{Ag-I}) = 0.273$; $r(\text{K-I}) = 0.326$, $r(\text{I-I}) = 0.513$; $\nu = 131, 69, 104, 119, 146, 45$
$\text{K}_2\text{AgI}_2^{+***}$	$C_{\infty v}$; K-I-K-I-Ag , $r(\text{K-I}) = 0.315$, $r(\text{Ag-I}) = 0.254$, $\nu = 211, 52, 221, 95, 37(2), 36(2), 14(2)$
Cs_2I^+	$D_{\infty h}$; $r(\text{Cs-I}) = 0.342$; $\nu = 69, 24(2), 116$ [22]
CsAgI_2^{**}	C_{2v} ; $r(\text{Ag-I}) = 0.273$; $r(\text{Cs-I}) = 0.354$, $r(\text{I-I}) = 0.534$; $\nu = 89, 44, 62, 82, 90, 25$
$\text{Cs}_2\text{AgI}_2^{+***}$	$C_{\infty v}$; Cs-I-Cs-I-Ag , $r(\text{Cs-I}) = 0.345$, $r(\text{Ag-I}) = 0.254$, $\nu = 113, 40, 125, 79, 20(2), 22(2), 11(2)$

* Статистический вес основного электронного состояния во всех случаях принят равным единице.

** Молекулярные постоянные оценены на основании сопоставления молекулярных постоянных молекул и ионов AgI, MI, M_2I_2 [18], M_2I^+ [22].

(Li_2I^+) [17], 200 ± 25 ($\text{Rb}_2\text{AgI}_2^+$) [14], а также $\Delta_f H^\circ(\text{Cs}_2\text{AgI}_2^+)$ и $\Delta_f H^\circ(\text{K}_2\text{AgI}_2^+)$, полученные в данной работе (табл. 5). Оцененные значения энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(0 \text{ K})$ ионов $\text{Na}_2\text{AgI}_2^+$ и $\text{Li}_2\text{AgI}_2^+$ составили соответственно 345 ± 40 и 404 ± 40 кДж/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32293).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малов Ю.А., Леонова Л.С., Надхина С.Е., Букун Н.Г., Укше Е.А. Термоионная эмиссия из твердых электролитов // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 1879.
2. Погребной А.М., Кудин Л.С., Краснов К.С. Масс-спектрометрическое исследование термической эмиссии ионов из системы иодид рубидия–иодид серебра. Работа выхода ионов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 4. С. 119.
3. Погребной А.М., Кудин Л.С., Краснов К.С. Масс-спектрометрическое исследование нейтральных и ионных компонентов пара над твердыми электролитами $\text{Li}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ и $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 210.
4. Кудин Л.С., Погребной А.М. Масс-спектрометрическое исследование испарения литийванадиевой бронзы // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1758.
5. Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю., Проксурякова Е.В. Масс-спектрометрическое исследование термической эмиссии ионов из ортогерманата лития и пентаоксида ванадия, допированного литием // Журн. неорг. химии. 1996. Т. 41. № 7. С. 1181.
6. Кудин Л.С. Термическая эмиссия ионов неорганическими соединениями металлов I–III группы и термодинамические характеристики положительных и отрицательных ионов: Дис. ... докт. хим. наук. Иваново, 1994. 547 с.
7. Вест А.Р. Химия твердого тела. Теория и приложения: В. 2-х ч. / Под ред. акад. Ю.Д. Третьякова. М.: Мир, 1988. Ч. 2. 336 с.
8. Кудин Л.С., Погребной А.М., Неретин Д.В. Масс-спектрометрическое исследование состава насыщенного пара над RbAg_4I_5 // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 1. С. 113.
9. Бурдуковская Г.Г., Кудин Л.С., Бутман М.Ф., Краснов К.С. Ионные формы в парах над иодидом калия // Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29. № 12. С. 3020.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х т. / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейц, В.А. Медведева и др. 3-е изд., перераб. и расшир. М.: Наука, 1978–1984.
11. Горохов Л.Н. Развитие методов высокотемпературной масс-спектрометрии и термодинамические исследования соединений щелочных металлов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИВТАН, 1972. 418 с.
12. Pittermann U., Weil K.G. Massenspektrometrische Untersuchungen an Silberhalogeniden V: Verdampfung von Silberiodid // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. В. 84. № 6. S. 542.
13. Sherwood R.M.A., Turner J.J. Mass spectrum of iodine pentoxide and a novel reaction with copper // J. Chem. Soc. 1970. А. № 14. P. 2349.
14. Погребной А.М., Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г. Масс-спектрометрическое исследование ионно-молекулярных равновесий в парах RbI, AgI и RbAg_4I_5 . Энтальпии образования ионов // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 5. С. 907.
15. Кудин Л.С., Погребной А.М. Кинетика термоионной эмиссии из суперионного проводника RbAg_4I_5 // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1356.
16. JANAF Thermochemical Tables. 2nd ed. Washington, NSRDS-NBS, 1971. № 37.
17. Гусаров А.В. Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Дис. ... докт. хим. наук. М., 1986.
18. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
19. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1981. Вып. 1–8.
20. Сидорова И.В. Ионно-молекулярные равновесия в парах кислородсодержащих соединений металлов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1994. 19 с.
21. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
22. Milne T.A., Cubicciotti D. Energies and vibration frequencies of gaseous alkali halide M_2X^+ ions // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 6. P. 1418.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.722:546.631

ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО СКАНДИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 406–1812 К

© 2001 г. К. М. Ляпунов, А. В. Багинский, С. В. Станкус

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт теплофизики, Новосибирск

Поступила в редакцию 17.04.2000 г.

Методом смешения на массивном калориметре измерена энтальпия скандия в интервале температур 406–1812 К. В исследованной области температур скандий находился в объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотной (ГПУ) упаковках. Получено значение энтальпии ГПУ–ОЦК превращения $\Delta H_f = 4068$ Дж/моль. Проведено сопоставление полученных и литературных данных по калорическим свойствам скандия.

Исследования энтальпии скандия при высоких температурах, по-видимому, ограничиваются лишь одной работой [1]. Теплоемкость (C_p) выше 400 К измерялась также в [2], однако эти эксперименты проводились относительным методом с “привязкой” полученной температурной зависимости к C_p (600 К) из [1]. Проведенные нами ранее измерения калорических свойств некоторых лантаноидов [3–5] показали, что данные [1] нуждаются в уточнении, в связи с чем возникает необходимость в дополнительных экспериментальных исследованиях калорических свойств чистых редкоземельных металлов (РЗМ) и, в частности, скандия.

В настоящей работе энтальпия чистого скандия измерена в интервале температур от 406 до 1812 К на массивном калориметре смешения, описанном в [6]. Погрешность экспериментальных данных, оцененная по результатам измерений энтальпии лейкосапфира в интервале 400–2200 К, не превышает 0.3%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовался дистиллированный скандий с содержанием примесей не более 0.02 мас. % (табл. 1).

Масса образца составляла 19.5 г, масса танталовой ампулы – 56 г. Исследования проводились в атмосфере аргона. Инертный газ дополнительно очищался, как описано в [3]. Для оперативного контроля отсутствия окисления образца в ходе эксперимента измерения H проводились “вразброс” (примесь оксида заметно увеличивает теплоемкость РЗМ [3–5] и легко обнаруживается по невоспроизводимости результатов). Температура образца измерялась вольфрам-рениевой термопарой. До и после экспериментов со скандием термопара поверялась по температурам затвердевания Al, Cu, Ni. Отклонение показаний термо-

пары от справочных значений температур плавления этих металлов не превышало 2 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений приведены в табл. 2, а также на рис. 1. Средняя теплоемкость вычислялась следующим образом:

$$\bar{C}_p(T) = (H_T - H_{298}) / (T - 298.15).$$

В области умеренных температур (рис. 1) расхождение (~2%) наших результатов и [1] несколько превышает суммарную погрешность измерений, хотя выше 1300 К и в ГПУ- и в ОЦК-фазах данные практически совпадают.

В ГПУ-фазе (406 К < T < 1610 К) полученные экспериментальные данные с погрешностью

Таблица 1. Содержание примесей (с) в дистиллированном скандии

Примесь	$c \times 10^5, \%$	Примесь	$c \times 10^4, \%$
Li	1	Be	<2
Na	5	C	≤10
Si	5	N	≤3
Ca	1	O	100
Ti	<6	F	1.5
Mn	3	Al	1
Ni	6	Cl	30
Co	5	K	1
Cu	5	Cr	10
Ga	3	Fe	4
As	2	Y	<1
La	3	Gd	7
Mg	0.3	Dy	20

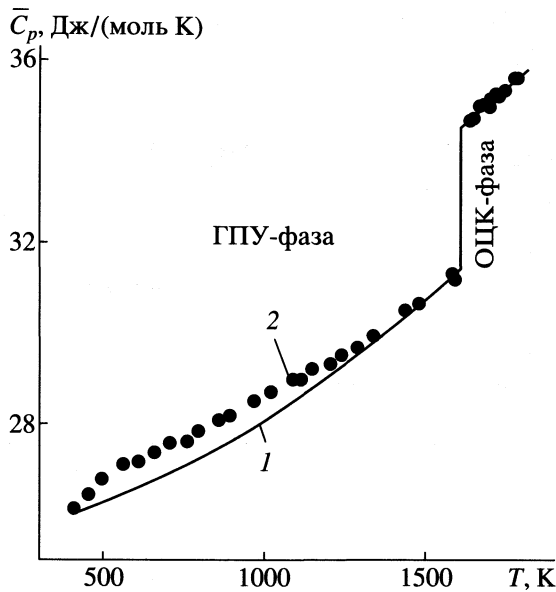


Рис. 1. Средняя теплоемкость скандия (экспериментальные значения); 1 – [1]; 2 – настоящая работа.

± 50 Дж/моль (доверительная вероятность 95%) описываются уравнением

$$H_T - H_{298} = 26.4459(T - T_0) + 197602(1/T - 1/T_0) + 1.95 \times 10^{-3}(T^2 - T_0^2) + 2.0323 \times 10^{-13} \times (T^5 - T_0^5), \text{ Дж/моль, где } T_0 = 298.15 \text{ К.} \quad (1)$$

Таблица 2. Энтальпия скандия (экспериментальные значения)

$T, \text{ К}$	$H_T - H_{298}, \text{ Дж/моль}$	$T, \text{ К}$	$H_T - H_{298}, \text{ Дж/моль}$
406.6	2833	1337.8	31133
451.9	4068	1435.9	34716
489.7	5133	1479.6	36249
559.8	7095	1581.0	40190
603.0	8287	1588.6	40270
655.2	9780		
704.3	11204	1633.0	46303
759.4	12733	1635.3	46395
792.7	13772	1644.0	46758
860.0	15774	1662.9	47791
889.5	16658	1675.3	48269
966.0	19048	1693.0	48831
1017.0	20628	1697.4	49178
1085.4	22811	1715.9	49974
1110.1	23525	1722.1	50209
1144.5	24714	1740.9	51014
1202.6	26501	1772.1	52529
1236.0	27697	1782.2	52912
1288.4	29407		

Вид зависимости $H(T) = H_T - H_{298}$ выбирался, исходя из предположения, что $C_p(T) = dH(T)/dT$ представима в виде суммы гармонического (сохранены два члена высокотемпературного разложения функции Дебая), электронного и ангармонического (ряд по степеням T) вкладов. Вычисления показали, что вакансионный член не является статистически значимым. Вклад старших членов разложения функции Дебая в исследованном температурном интервале ($T \sim \Theta_D$ и выше, $\Theta_D = 346 \dots 490$ К [7–11]) меньше погрешности экспериментальных данных.

В ОЦК-фазе экспериментальные данные с погрешностью ± 80 Дж/моль описываются зависимостью

$$H_T - H_{298} = 45301 + 44.15(T - 1610). \quad (2)$$

Энтальпия ГПУ–ОЦК-превращения, вычисленная экстраполяцией (1), (2) к $T_i = 1610$ К, составляет $\Delta H_i = 4068 \pm 100$ Дж/моль. Полученное значение в пределах погрешности согласуется с результатом, приведенным в [1] (4009 Дж/моль).

Зависимость $C_p(T)$ показана на рис. 2 в сопоставлении с результатами других работ. Во всем исследованном интервале температур наши данные по теплоемкости наиболее близки к [1] и, в пределах суммарной погрешности, согласуются с [2, 13]. Экстраполяция зависимости $C_p(T)$ в область $T < 400$ К показана на вставке рис. 2. Отклонение полученных значений от низкотемпературных данных [12] не превышает 2% при 250 К и 0.3% при 300 К.

В уравнении (1) коэффициент при T в пределах 6% совпадает с $3R$, а рассчитанная по первым двум коэффициентам этой зависимости температура Дебая $\Theta_D = 386 \pm 95$ К согласуется со справочным значением ($\Theta_D = 346$ К [7, 10]). Удвоенное значение коэффициента при T^2 (3.9 мДж/(моль К^2)) близко к коэффициенту электронной теплоемкости, полученному в [9] из данных о низкотемпературной теплоемкости ($\gamma_e = 4.4$ мДж/(моль К^2)). Это согласуется с выводом [14], что линейный по температуре член в $C_p(T)$ обусловлен электронным вкладом. Ангармоническая составляющая колебательной теплоемкости скандия $C_p^a(T)$, согласно полученным данным, возрастает как T^4 . Для ранее исследованных тяжелых РЗМ [3–5] было получено $C_p^a(T) \sim T^3$. Это указывает на то, что утверждение [14] $C_p^a(T) \sim T^3$ не имеет всеобщности и может не выполняться даже для подобных веществ. В то же время, результаты проведенных экспериментов подтверждают вывод [14, 15] об отсутствии (или малости) в разложении $C_p^a(T)$

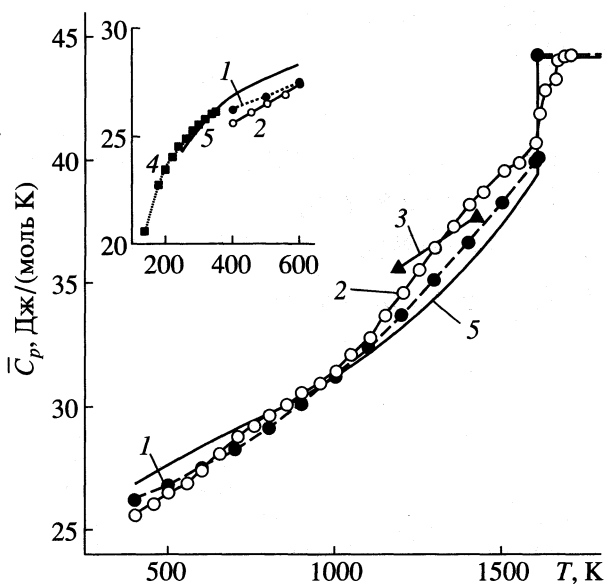


Рис. 2. Теплоемкость скандия в ГПУ- и ОЦК-фазах. 1 – [1]; 2 – [2]; 3 – [13]; 4 – [12]; 5 – настоящая работа.

членов, пропорциональных первой и второй степеней температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dennison D.H., Gschneidner K.A., Daane A.H. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 11. P. 4273.
2. Сафонов А.Н. Температуропроводность и теплоемкость легких редкоземельных металлов при вы-

соких температурах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск: Горный институт, 1990. 172 с.

3. Багинский А.В., Ляпунов К.М., Станкус С.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2138.
4. Stankus S.V., Tyagelsky P.V., Baginskii A.V., Lyapunov K.M. // High Temp.–High Press. 1995/1996. V. 27/28. № 5. P. 486.
5. Baginskii A.V., Lyapunov K.M., Stankus S.V. // Russian Journal of Engineering Thermophysics. 1997. V. 7. № 3–4. P. 221.
6. Багинский А.В., Станкус С.В. // Теплофизические свойства растворов, расплавов и композитов. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 1991. С. 123.
7. Gschneidner K.A. // Bulletin of Alloys Diagrams. 1990. V. 11. № 3. P. 216.
8. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
9. Томило Ж.М. // Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ. Минск, 1978. С. 15.
10. Handbook the Physics Chemistry of rare earth / Ed. by K.A. Gschneidner, and L. Eyring. North-Holland Publishing Company, 1978. Ch. 5.
11. Hultgren R., Desai P.D. et al. Selected values of the thermodynamic properties of elements. Ohio, Amer. Soc. Met., 1973. 636 p.
12. Gerstein B.C., Taylor W.A., Schickell W.D., Spedding F.H. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 11. P. 4723.
13. Мардыкин И.П. Физико-механические и теплофизические свойства металлов. М.: Наука, 1976.
14. Hoch M. // High Temp.–High Press. 1972. V. 4. P. 533.
15. Cezairliyan A. // J. of Res. NBA – A. Phys. and Chem. 1971. V. 75A. № 6. P. 565.

УДК 546.28.171:1;539.238

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В УСЛОВИЯХ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ НАГРУЗОК

© 2001 г. Ю. М. Григорьев, П. Е. Чижов, Н. В. Чуканов

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 19.04.2000 г.

Электротермографическим методом и ИК-спектроскопией исследован фазовый состав и строение твердых керамических материалов на основе Si, C и N, синтезированных химическим газофазным осаждением при распаде систем $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$ для экстремально высоких скоростей изменения температуры нагреваемых объектов. Разработаны алгоритмы синтеза нанокomпозиционного $(\text{SiC}_4)\text{-(C-C)}$ -материала, аморфного SiC, двухфазного $(\text{SiC}, \text{Si}_3\text{N}_4)$ -продукта, карбонитридного (Si-N-C) -композиата.

Применительно к проблеме получения керамических материалов и покрытий методами химического газофазного осаждения (CVD-процессы) на основе горения и взрыва большой интерес представляют исследования взаимосвязи строения и состава конденсированных продуктов реакций с характером и темпом нагрева реагирующих систем в экстремальных условиях высоких тепловых нагрузок при наличии пространственного градиента температур. В настоящей работе, в близкой для практических целей параметрической области подобного рода, процессы реализуются путем быстрого программированного нагрева электрическим током тонких металлических нитей в среде газообразного реагента со скоростями $10^4\text{--}10^5$ град/с при температурах 1000–2500 К. Объектами исследования являются сверхтвердые керамические соединения состава Si–C и Si–N–C, образующиеся при термоллизе паров $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$. Контролируемые условия нагрева нитей-подложек дают возможность проследить за эволюцией строения и состава продуктов осаждения и подойти к разработке алгоритмов синтеза структурированных керамических материалов различного типа (нанокomпозитов, слоевых и градиентных покрытий).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились с использованием автоматизированной электротермографической установки, описанной в [1]. Вольфрамовая нить-подложка диаметром 0.2 мм и длиной 130 мм помещалась в вакуумированный реактор объемом 24 л, подвергалась высокотемпературной вакуумной термообработке, после чего в реактор запускались пары тетрометилсилана (ТМС), либо его смеси с NH_3 и H_2 . Давление газообразных реаген-

тов составляло в среде ТМС – 1.3 МПа, в смесях с NH_3 и H_2 – 60 МПа (ТМС – 1.1 МПа, NH_3 – 3.9 МПа, H_2 – 55 МПа).

Программированный нагрев нитей осуществлялся при помощи компенсационного аналогового электротермографа, в котором нить – источник нагрева охвачены отрицательной обратной связью путем регистрации интенсивности светового излучения от образца в ИК-области спектра. Температурный режим нагрева задавался с использованием ЭВМ, где также осуществлялась регистрация параметров опыта (температуры образца, его поперечных размеров, текущее давление, электротоки, генерируемые химическими превращениями и др.).

На рис. 1 приведены три типа температурных кривых, используемых в экспериментах.

Первая кривая соответствует ударно-тепловому нагреву нити (~ за 20 мс) до постоянной температуры за счет вклада большой электрической мощности с последующей выдержкой различной длительности. При выключении электрического тока вследствие малых времен тепловой релаксации образца (~0.2 с) удается осуществить “закалку” высокотемпературных фаз с последующим анализом продуктов при комнатной температуре.

При ступенчато-колебательном режиме нагрева многофазность продуктов осаждения и их температурная зависимость дает возможность синтеза как слоевых материалов (малая частота следования импульсов), так и дисперсно-упрочненных композитов вплоть до наноразмерного уровня (высокая частота импульсов).

Монотонное изменение температуры нити позволяет синтезировать градиентные материалы (с изменяющимися по сечению свойствами).

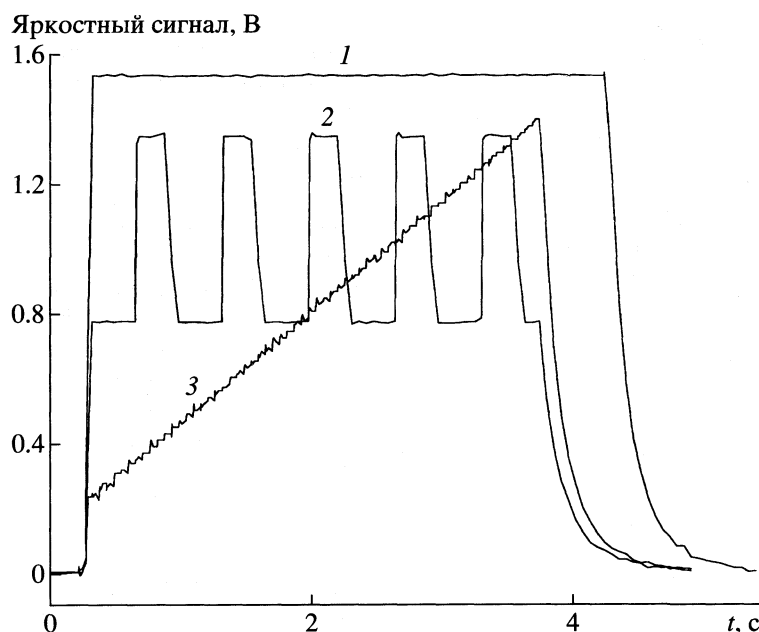


Рис. 1. Температурные режимы нагрева нитей в электротермографических экспериментах. 1 – ударно-тепловой, 2 – ступенчато-колебательный режим нагрева, 3 – монотонное изменение температуры нити.

Фазовый состав и строение конденсированных продуктов реакций определялись на основе ИК-спектроскопии с привлечением электрофизических и металлографических измерений. Анализы проводились на инфракрасном Фурье-спектрометре Perkin Elmer FTIR 1600 и ИК-спектрометре Specord 75 IR в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при спектральной ширине щели $2\text{--}3\text{ см}^{-1}$. Препараты для ИКС изготавливались в виде таблеток KBr с измельченными в стальной ступке продуктами осаждения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для системы “горячая” нить в “холодном” газе фазовый состав продуктов осаждения тесно связан с тепло-концентрационной обстановкой в окрестности нагреваемого объекта. Здесь имеет место два принципиально разных режима конденсации: гетерогенное осаждение продукта на нити (малые пересыщения газовой фазы) и альтернативная конденсация продукта как на поверхности образца, так и в виде мелкодисперсных частиц в объеме газовой фазы (большое пересыщение). В первом случае образцы после осаждения имеют цилиндрическую форму с практически одинаковой толщиной по всей длине нити, во втором – они приобретают форму “гантелей”, при которой на краях образца (зона низкой температуры) вырастают более толстые слои. Это обстоятельство свидетельствует о возникновении в газовой фазе мощных объемных стоков реагента (“короткозамкнутая” диффузия к частицам продуктов), при

которых изменяется концентрация и состав газофазных компонентов вблизи поверхности нити. Изменение параметров процесса находит свое отражение на составе продуктов осаждения. Ниже приводятся результаты ИКС-исследований покрытий на нитях для используемых реагентов.

Система ТМС. На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения продуктов при различных температурах для изотермических режимов нагрева образцов. При низких температурах (до 1500 К) для достаточно большого количества исследуемого вещества они содержат слабую широкую полосу в диапазоне частот $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, которая свидетельствует о наличии полиароматических (карбоциклических) структур в виде фрагментов плоских графитоподобных сеток. Низкая интенсивность этой полосы является следствием низких значений дипольных моментов связей С–С. Тот факт, что полоса валентных колебаний полиароматических сеток все же наблюдается, свидетельствует о том, что мы имеем дело не с фазой чистого графита, а с веществом, содержащим полярные группы, встроенные в двумерную систему сопряженных связей С–С. Это могут быть как локальные дефекты, так и границы блоков.

Кроме упомянутой полосы и главной полосы, максимум которой лежит в диапазоне $790\text{--}840\text{ см}^{-1}$, в спектрах не наблюдается каких-либо дополнительных полос, которые могли бы говорить о природе дефектов, нарушающих периодическую структуру плоских графитоподобных сеток. Поэтому обратимся к природе поглощения в диапазоне $790\text{--}840\text{ см}^{-1}$. В окрестности этого диапазона

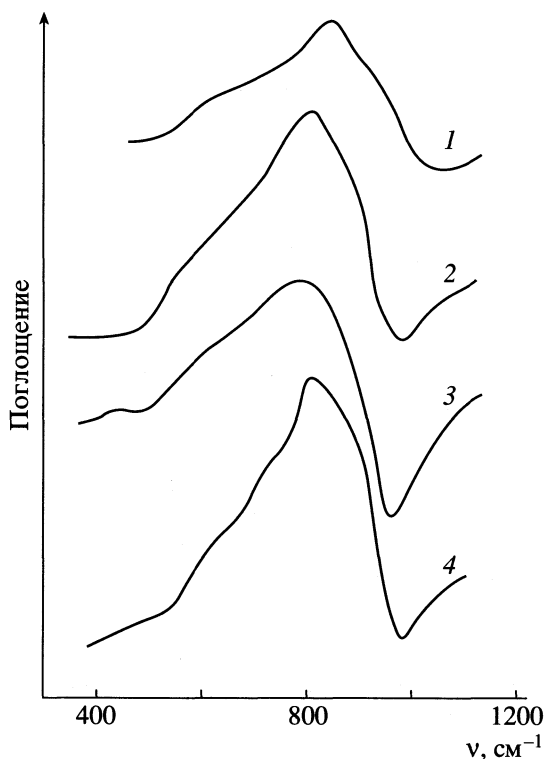


Рис. 2. ИК-спектры продуктов конденсации в среде ТМС для изотермических (1–3) и ступенчато-колебательных (4) режимов нагрева: 1 – $T = 1950$, 2 – 1670, 3 – 1440 К, 4 – нижняя амплитудная температура $T_1 = 1240$ К (время выдержки $t_1 = 0.33$ с), верхняя $T_2 = 1950$ К ($t_2 = 0.11$ с).

лежит граница зоны деформационных колебаний графитоподобных сеток. Однако отнесение полосы при $790\text{--}840\text{ см}^{-1}$ к наиболее активным деформационным колебаниям плоских сеток $\delta(\text{C-C})$, лежащим на краю соответствующей зоны, вряд ли возможно, вследствие высокой интенсивности этой полосы, которая в десятки и более раз превышает интенсивность полосы C-C -валентных колебаний $\nu(\text{C-C})$ при $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. В случае кокса или графитоподобного нитрида бора имеет место обратное отношение интенсивностей этих полос [2, 3]. Аномальное соотношение интенсивностей полос $\nu(\text{C-C})$ и $\delta(\text{C-C})$ может быть объяснено, если учесть, что частота валентных колебаний (SiC_4) -тетраэдров также лежит вблизи 800 см^{-1} и резонанс $\delta(\text{C-C})$ с частотой валентных колебаний (SiC_4) -тетраэдров $\nu(\text{C-C})$ может привести к резкой активации полосы вблизи 800 см^{-1} . Очевидно, такой резонанс будет играть существенную роль только в том случае, когда тетраэдры (SiC_4) ковалентно связаны с графитоподобными сетками. Характерно, что в этом случае активация полосы $\delta(\text{C-C})$ не сопровождается активацией полосы $\nu(\text{C-C})$, для которой резонанс с колебаниями полярных групп отсутствует.

Полоса при $790\text{--}840\text{ см}^{-1}$ асимметрична и имеет протяженное низкочастотное крыло, причем интенсивность поглощения в этом крыле резко падает при частотах ниже $570\text{--}590\text{ см}^{-1}$, т.е. вблизи низкочастотной границы зоны деформационных колебаний плоских сеток. Аналогичная форма полосы деформационных колебаний наблюдается и для других плоских сеток, например, для ультрадисперсного нитрида бора [2]. Таким образом, границы зоны $\delta(\text{C-C})$ -колебаний лежат приблизительно при $\nu_1 = 570\text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 840\text{ см}^{-1}$. Зная эти величины и положение максимума ν_{max} полосы $\delta(\text{C-C})$, нетрудно оценить средний размер a регулярных участков плоских регулярных сеток в приближении ближних взаимодействий из уравнения [4]

$$2\nu_{\text{max}}^2 = (\nu_1^2 + \nu_2^2) + (\nu_2^2 - \nu_1^2) \cos \frac{\pi}{1 + a/d},$$

где d – размер повторяющейся единицы плоского слоя. Из уравнения следует, что при $\nu_{\text{max}} = 835\text{ см}^{-1}$ величина $a = 9.6d$, при $\mu_{\text{max}} = 800\text{ см}^{-1}$ – $a = 2.7d$.

Величина a имеет смысл характерного расстояния между соседними дефектами, нарушающими трансляционную периодичность углеродного слоя. Если исходить из обстоятельства, что главными дефектами в продукте являются тетраэдрические сшивки (SiC_4) между графитоподобными слоями, то отсюда следует, что с ростом температуры имеет место тенденция к локализации (конденсации) этих дефектов (возрастают размеры регулярных плоских сеток) с последующим образованием самостоятельной микрофазы SiC . Это действительно наблюдается в высокотемпературных экспериментах ($T \approx 1950\text{ К}$, рис. 2).

Таким образом, в изотермических условиях нагрева образующийся при гетерогенном осаждении на нитях продукт может быть отнесен к нанокпозиционному материалу $(\text{SiC}_4)\text{--}(\text{C-C})$ -типа, имеющего тенденцию по мере роста температуры к дисперсно-упрочненному состоянию за счет образования фазы SiC . Наличие тетраэдрических кремниевых сшивок между графитоподобными слоями в продукте подтверждается существенным изменением (по сравнению с графитом) физико-механических и электро-физических свойств материала. Его микротвердость превышает значения для известных абразивных материалов и составляет $20\text{--}70\text{ ГПа}$, а электросопротивление существенно больше, чем для графита ($20\text{--}50\text{ Ом м}$). В высокотемпературной области (с границей, зависящей от давления реагента) возможно формирование однофазного материала состава SiC [5].

Проведение осаждения в ступенчато-колебательном режиме нагрева приводит к существенным изменениям строения образующихся конденсированных продуктов. На рис. 2 проведено сравнение ИК-спектров продуктов для изотермических условий нагрева со ступенчато-колебатель-

ным режимом, охватывающим весь температурный диапазон изотермического синтеза. На рис. 3 приведены ИК-спектры для различных частот следования импульсов нагрева при относительно одинаковых амплитудных значениях температуры. Анализ этих данных показывает, что в данном случае имеет место изменение средних размеров регулярных участков плоских углеродных сеток по сравнению с изотермическим синтезом. В ИК-спектрах это проявляется в смещении ν_{\max} (C–C) в низкочастотную область спектра на $13\text{--}16 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с продуктами как высокотемпературного, так и низкотемпературного изотермического осаждения. При этом удается избежать образования собственно фазы карбида кремния, выделяющейся в изотермических условиях в интервале температур $1670\text{--}1950 \text{ К}$ (соответственно давление ТМС $P = 3\text{--}1.3 \text{ МПа}$) и проявляющейся в ИК-спектрах в виде плеча при $860\text{--}920 \text{ см}^{-1}$.

Колебательный режим синтеза, по-видимому, способствует увеличению размеров углеродных сеток, что проявляется в возрастании ν_{\max} (C–C) с ростом частот колебаний температуры, хотя образования собственно фазы графита, судя по низкому рассеянию ИК-излучения продуктами, полученными в данных условиях, не происходит. Об этом свидетельствует также и измерение электросопротивления продуктов, по которым для наиболее низкочастотного режима нагрева (рис. 3) оно составляет 203 Ом м , а для более высокочастотных 4.9 и 5 Ом м .

Таким образом, из сравнения данных по изотермическому и ступенчато-колебательному режимам синтеза можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальным для получения нанопозиционного (SiC₄)–(C–C)-материала является проведение реакции в колебательном режиме с низкими частотами изменения температуры.

В случае синтеза при монотонном изменении (росте) температуры нити удается получать градиентные покрытия с изменяющимися по сечению свойствами. Так при нагреве нити от 1250 К до 1740 К в течение 60 с методами металлографического анализа и оптической микроскопии обнаруживается возникновение полислоистой структуры покрытия с отличающимися физико-механическими характеристиками. Рисунок 4 иллюстрирует характер изменения микротвердости продукта (H) по его сечению (от нити – наружу). Используемый температурный диапазон охватывает области как собственно гетерогенной конденсации на нити (низкие температуры), так и альтернативной конденсации (высокие температуры), приводящие к сложной температурно-концентрационной зависимости состава и строения продуктов осаждения от параметров процесса. По-видимому, этим обстоятельством определяется градиентность продукта, а для его изучения требуется привлечение локальных методов исследования.

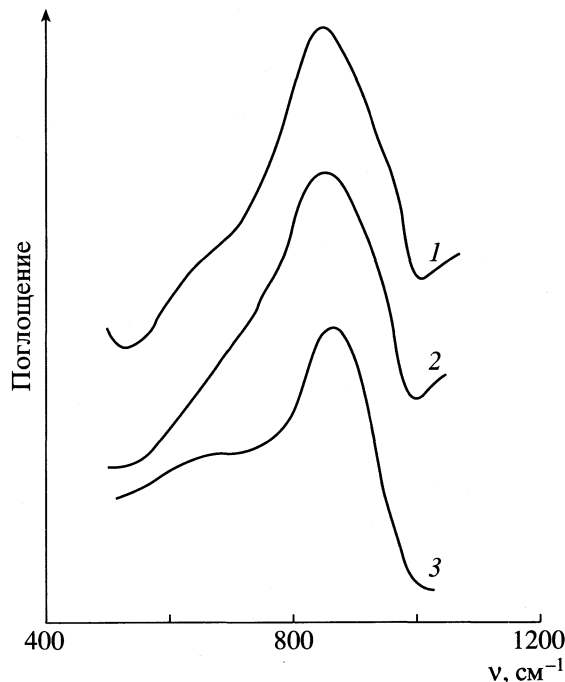


Рис. 3. Влияние частоты изменения температуры в ступенчато-колебательном режиме нагрева в среде ТМС на ИК-спектры продуктов: 1 – нижняя амплитудная температура $T_1 = 1440 \text{ К}$ (длительность выдержки $t_1 = 8 \text{ с}$), верхняя амплитудная температура $T_2 = 1790 \text{ К}$ ($t_2 = 4.8 \text{ с}$); 2 – $T_1 = 1390 \text{ К}$ ($t_1 = 0.5 \text{ с}$), $T_2 = 1745 \text{ К}$ ($t_2 = 0.3 \text{ с}$); 3 – $T_1 = 1420 \text{ К}$ ($t_1 = 0.25 \text{ с}$), $T_2 = 1770 \text{ К}$ ($t_2 = 0.15 \text{ с}$).

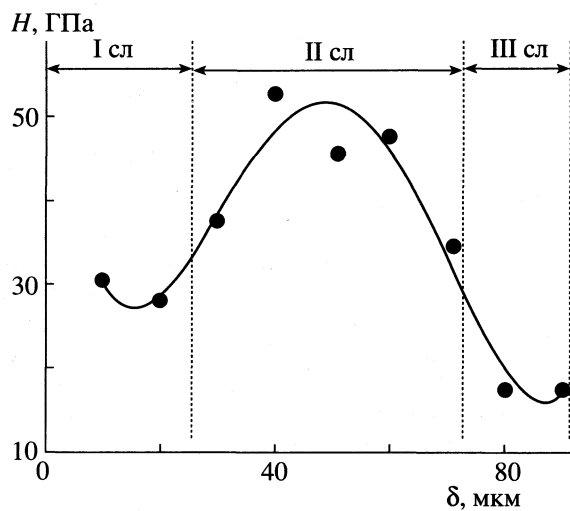


Рис. 4. Изменение микротвердости по толщине покрытия при постепенном росте температуры нити в среде ТМС.

Система ТМС + NH₃ + H₂. Исследованиями фазового состава продуктов осаждения для рассматриваемой смеси выявлено существование для изотермических условий синтеза двух температур-

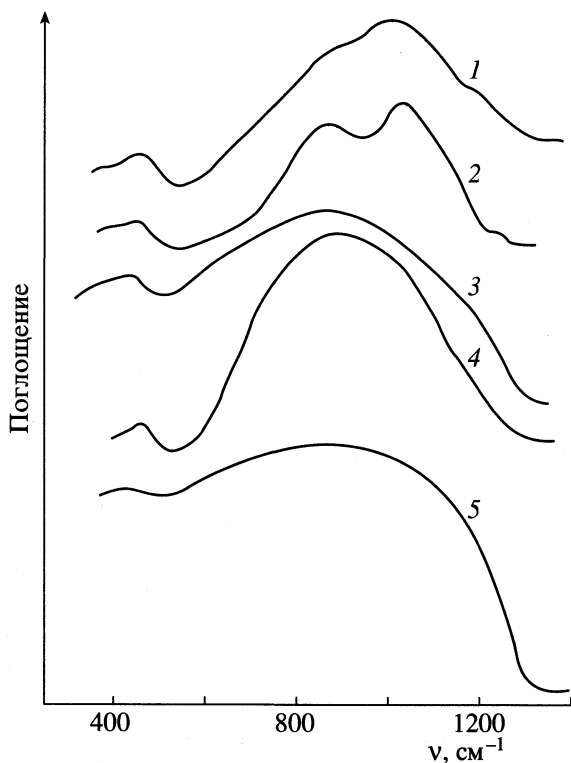


Рис. 5. ИК-спектры продуктов конденсации в среде TMC + NH₃ + H₂: 1 – изотермический нагрев при $T = 1260$ К, 2 – ступенчато-колебательный нагрев с амплитудными температурами $T_1 = 1270$ К ($t_1 = 5$ с) и $T_2 = 1660$ К ($t_2 = 0.5$ с), 3, 4 – изотермический нагрев при $T = 1940$ и 1315 К, 5 – ступенчато-колебательный нагрев при $T_1 = 1350$ К ($t_1 = 5$ с) и $T_2 = 1680$ К ($t_2 = 0.5$ с).

ных областей, граница между которыми лежит в интервале $T_* = 1280\text{--}1314$ К. Соответствующие ИК-спектры продуктов показаны на рис. 5. В низкотемпературной области ($T < T_*$) ИК-спектр (рис. 5) содержит сильную, широкую полосу с максимумом при 1023 см^{-1} (область Si–N-валентных колебаний) и плечи при 880 и 1200 см^{-1} (частоты Si–C и C–N-валентных колебаний). При этом полосы фаз Si₃N₄ (как аморфных, так и кристаллических) не наблюдается. Изолированные связи Si–C и Si–N также отсутствуют, так как в противном случае наблюдались бы узкие полосы локальных колебаний этих связей.

Рассматриваемый спектр продукта может быть интерпретирован в рамках кластерной теории ИК-спектров [4], если предположить, что синтезированный материал представляет собой (Si–N–C)-композит каркасной структуры с неупорядоченным пространственным расположением атомов различной природы. При статистическом распределении атомов Si, C и N в пространстве вследствие случайных сближений нескольких однотипных связей возможен резонанс между ними, который обуславливает коллективные колеба-

ния в малом объеме вещества (“колебательный” кластер [4]). Упорядочение распределения атомов и возможный распад Si–N–C-фазы должны приводить к возрастанию размеров “колебательных” кластеров.

Условия для распада (Si–N–C)-композита могут быть реализованы при осуществлении колебательных режимов нагрева вещества, когда низкотемпературная полка соответствует температурам $T < T_*$, а высокотемпературная – $T > T_*$. Это хорошо видно из ИК-спектра продукта на рис. 5. В спектре имеются максимумы поглощений, относящихся к фазам SiC (877 см^{-1}) и Si₃N₄ (1052 см^{-1}), а также слабая полоса при 1220 см^{-1} , связанная, очевидно, с изолированными связями C–N. Другими словами, (Si–N–C)-композит, образующийся при низких температурах, распадается на отдельные фазы в высокотемпературной области.

В отличие от вышеизложенного, в высокотемпературной области ($T > T_*$) изотермический синтез приводит к формированию однофазного продукта, однако его ИК-спектры зависят от температуры нагрева образца (рис. 5). При температурах выше 1400 К ИК-спектры содержат единственную полосу поглощения с максимумом около 880 см^{-1} , относящуюся к фазе карбида кремния. Образующийся продукт аморфен, о чем свидетельствует большая ширина этой полосы ($\Delta\nu_{1/2} > 400\text{ см}^{-1}$). При понижении температуры синтеза (вплоть до граничной температуры T_*) максимум поглощения смещается к 907 см^{-1} . Полоса поглощения при этом оказывается практически симметричной и имеет меньшую ширину, чем для продуктов высокотемпературного синтеза. Такой спектр свидетельствует о фазовой однородности образующегося материала. Повышение частоты резонансных колебаний при уменьшении температуры синтеза может быть связано с вхождением небольшого количества атомов азота в трехмерный каркас SiC и возникновением резонансных мод, обусловленных колебаниями каркаса и связей Si–N.

При проведении колебательных режимов нагрева в рассматриваемой области также образуется аморфный карбид кремния (рис. 5), однако его неупорядоченность оказывается выше, чем для изотермического синтеза, а также по сравнению с синтезом в среде чистого TMC. Это проявляется в значительном уширении полосы Si–C-валентных колебаний с максимумом около 870 см^{-1} . Возможно, что одной из причин неупорядочения продукта в этом случае также является внедрение атомов азота, образующих химические дефекты в каркасе SiC. В пользу этого предположения сви-

детельствует повышенная интенсивность поглощения в интервале частот 1000–1100 см⁻¹.

Таким образом, в трехкомпонентной смеси TMC + NH₃ + H₂ осуществление высокоскоростных программированных режимов нагрева образцов различного типа позволяет проводить управляемый синтез трех типов материалов с регулированием их свойств: карбонитридного (Si–N–C)-компози-та, двухфазного (SiC + Si₃N₄)-продукта, аморфного SiC. Характерным свойством этих продуктов является их чрезвычайно низкая электропроводность (удельное электросопротивление превышает значения 10¹² Ом м).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32198а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Ю.М., Колесов Ю.Р., Чижов П.Е. // Приборы и техника эксперимента. 1997. № 5. С. 134.
2. Чуканов Н.В., Чукалин В.И., Гуров С.В., Дубовицкий Ф.И. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 6. С. 1376.
3. Чукалин В.И., Чуканов Н.В., Гуров С.В. и др. // Порошковая металлургия. 1988. № 1. С. 85.
4. Чуканов Н.В. Колебательная динамика и инфракрасная спектроскопия молекулярных систем с нарушениями регулярности строения: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Черноголовка: Ин-т проблем хим. физики РАН, 1992. 221 с.
5. Григорьев Ю.М., Чижов П.Е., Чуканов Н.В. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 2. С. 285.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРЕНИЯ
В ВОДЕ ОКСИХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ

© 2001 г. Д. С. Башлыков*, Л. И. Подзорова*, В. В. Громов**, С. Ф. Тимашев***

Российская академия наук,

* Институт физико-химических проблем керамических материалов, Москва

** Институт физической химии, Москва

*** Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Поступила в редакцию 20.04.2000 г.

Методом калориметрии определены тепловые эффекты растворения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в воде, сопровождающегося гидролизом ионов циркония. Показано, что при температуре 298.15 К в интервале концентраций 0.03–1.5 М оксихлорида циркония, растворение $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в воде сопровождается последовательно двумя эндотермическими и двумя экзотермическими тепловыми эффектами, связанными с процессами гидролиза и агрегирования ионов циркония.

Тонко дисперсные порошки двуокиси циркония, получаемые золь–гель-методом, используются для приготовления керамических материалов различного назначения. Золь–гель-синтез оксихлорида циркония основан на реакции гидролиза в водной среде с последующим осаждением ZrO_2 из щелочных водных растворов [1]. При этом традиционно основное внимание уделяется собственно технологии получения и характеристики конечного продукта ZrO_2 [1, 2]. Значительно менее исследованы первичные стадии формирования оксигидратов циркония в воде – предшественников образующихся кристаллических осадков ZrO_2 . Так, почти отсутствуют данные по термохимическим и кинетическим параметрам реакций гидролиза ионов циркония в водных средах [1].

В данной работе с использованием метода калориметрии исследуются первичные стадии формирования оксигидратов циркония при растворении в воде его соли $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использовалась соль $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ марки “х. ч.”. Тепловые эффекты, сопровождающие процесс растворения, определялись с помощью жидкостного микрокалориметра с пьезокварцевым резонатором, используемым в качестве датчика температуры [3]. Данный прибор позволял измерять температуру с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ К. Ячейка, в которой велось растворение, помещалась в сосуд Дьюара, находившийся в термостате при 25°C. Тепло, выделяемое или поглощаемое при растворении в калориметре ($Q_{изм}$), определялось по соотношению

$$Q_{изм} = kN,$$

где k – “тепловая постоянная” калориметра (кал/деление), N – показания прибора (деления), связанного с самописцем. Значение k определялось специальными калибровочными измерениями [3] в начале и в конце опытов и равнялось 0.146 ± 0.001 . После стабилизации температуры в калориметре порция соли $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ по 1–1.3 г добавлялась в измерительную ячейку, содержащую 128 мл дистиллированной воды, перемешивалась с помощью магнитной мешалки. Интервал времени между новыми последовательно прибавляемыми порциями соли в измерительную ячейку составлял 10–15 минут и соответствовал установлению теплового равновесия в калориметре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

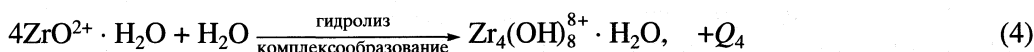
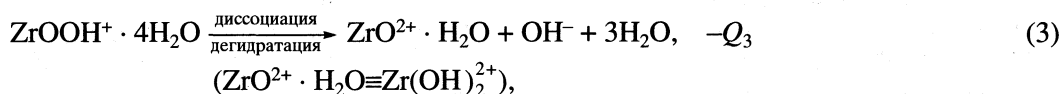
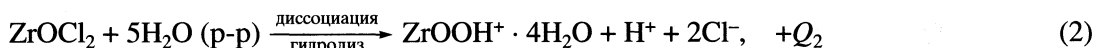
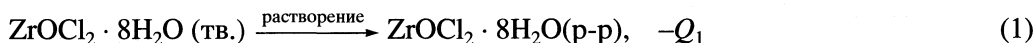
Типичные зависимости изменения выделения тепла в калориметре при растворении $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ показаны на рис. 1. Используемый калориметр позволял определять не только величину теплового эффекта, но и четко регистрировать все изменения температуры исследуемой системы во времени.

Как видно из рис. 2, по мере роста концентраций $ZrOCl_2$ в растворе первоначально наблюдается только эндотермический эффект, величина которого заметно изменяется с ростом концентрации. Его максимум соответствует интервалу концентраций 0.2–0.5 М. Кроме того, с увеличением концентрации циркония в жидкой фазе эндотермический тепловой эффект “затягивается” во времени (рис. 1). Это, очевидно связано с тем, что растворение последовательно прибавляемых порций соли

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ замедляется с ростом концентрации циркония в растворе.

Наблюдаемые изменения тепловыделения при растворении $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в воде определяются процессами гидролиза и образования гидроксидных комплексов ионов циркония, поступающих в

жидкую фазу. Все стадии данного физико-химического процесса в соответствии с современными представлениями о поведении ионов циркония в водных растворах [1], можно представить следующей схемой последовательных превращений:



По абсолютной величине тепловой эффект первой стадии должен превосходить отдельно взятые тепловые эффекты стадии (2), (3) и (4), т.к. он эквивалентен работе перевода девяти молекул (одна молекула $ZrOCl_2$ и восемь молекул H_2O) в жидкую фазу и разрыву водородных связей между ними. Другой особенностью исследуемого процесса является зависимость измеряемых тепловых эффектов от концентрации растворяющейся соли в растворе. Это объясняется тем, что стадиям (2), (3) и (4) характерны вполне определенные интервалы концентрации ионов циркония. Так, гидратированный ион $ZrOOH^+ \cdot 4H_2O$ существует в интервале концентраций 10^{-2} – 10^{-4} М, а формирование сложного гидратированного тетрамерного катиона $Zr_4(OH)_8^{8+} \cdot H_2O$ происходит при концентрации циркония порядка 0.1–1.5 М [4, 5]. Следовательно, при концентрации растворяющегося соединения около 10^{-2} М тепловой эффект процесса в основном определяется стадиями (1) и (2), вклад которых в суммарный тепловой эффект постоянен и практически не зависит от роста концентрации $ZrOCl_2$ в растворе. Именно реакция (2) определяет подкисление жидкой фазы в ходе растворения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (таблица).

При концентрациях 0.2–0.5 М решающее значение приобретают процессы (3) и частично (4). Очевидно, что снижение суммарного эндотермического эффекта в интервале концентраций 0.5–1.5 М связаны со стадией (4), которая идет со значительным выделением тепла. Наиболее “медленной” стадией является процесс образования тетрамерного гидратированного катиона циркония, стадия (4), и последующее формирование его агрегатов с эффективной молекулярной массой до 8000 [1]. “Медленная” стадия также ответст-

венна за увеличение длительности во времени измеряемых тепловых эффектов в области высоких концентраций циркония в воде (рис. 1). Именно этот процесс и определяет постоянство значений Q при концентрациях $ZrOCl_2$ в воде ≥ 0.8 М (рис. 2).

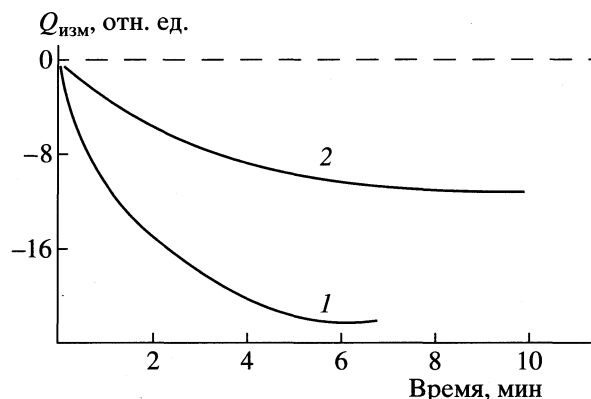


Рис. 1. Типичные экспериментальные кривые изменения теплового эффекта процесса растворения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в воде при концентрации: $3 \cdot 10^{-2}$ (1) и $7 \cdot 10^{-1}$ М (2).

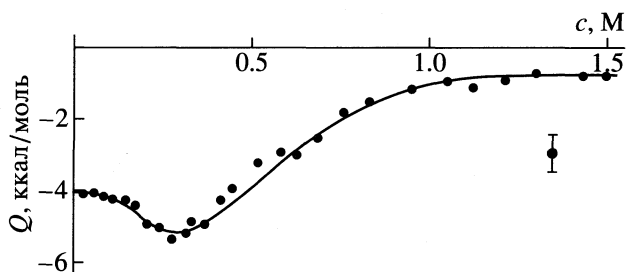


Рис. 2. Изменение теплового эффекта при растворении $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в воде в зависимости от концентрации $ZrOCl_2$ в жидкой фазе.

Изменение величины тепловых эффектов (Q) при растворении $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в воде (298 К)

c_{ZrOCl_2}, M	Q , ккал/моль	pH	
≤ 0.1	$Q_1 + Q_2 = Q_{изм}$	-4.0(± 1)	2.0
0.2–0.4	$Q_3 = Q_{изм} - (Q_1 + Q_2)$	-1.2(± 0.3)	1.3
1.0–1.5	$Q_4 = Q_{изм} - (Q_1 + Q_2) - Q_3$	4.2(± 0.4)	1.1

Такое “разделение” тепловых эффектов по шкале концентрации циркония в жидкой фазе дает возможность оценить значения соответствующих тепловых эффектов.

Полученные результаты значений тепловых эффектов весьма приближены, поскольку четко разделить отдельные стадии процесса растворения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ просто невозможно. Однако они позволяют непротиворечиво объяснить изменения экспериментально наблюдаемого эндотермичес-

кого теплового эффекта $Q_{изм}$ при растворении оксихлорида циркония в соответствии с ранее изученными физико-химическими процессами превращений ионов циркония в водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97330).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Denkwicz R.P., TenHuisen K.S., Adair J.H. // J. Mater. Res. 1991. V. 5. № 11. P. 2648.
3. Ромм И.П., Лепешкин А.М., Роцин Б.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 846.
4. Rao Sheau-Shya, Jen Tu // Acta Scient. Natur. Univ. Pekinensis, 1958. № 4. P. 191.
5. Соловкин А.С. // Журн. неорган. химии. 1959. № 4. С. 2642.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.284+541.127

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ β -ПЕРОКСИАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ОБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

© 2001 г. В. Я. Супрун*, И. А. Опейда**

*Институт технической и макромолекулярной химии
Университета им. Мартина Лютера, Мерзебург, Германия**Национальная академия наук Украины,
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк

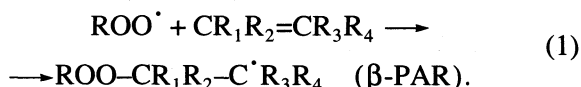
Поступила в редакцию 10.01.2000 г.

Методом РМЗ выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры β -пероксиалкильных радикалов и энтальпии их реакций. Проанализированы зависимости между селективностью образования эпоксидов при жидкофазном окислении замещенных стиролов и электронными свойствами радикалов, а также энтальпиями их реакций.

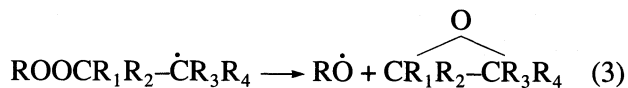
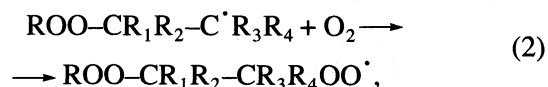
Процессы окисления олефинов кислородом используются для получения многих ценных кислородсодержащих продуктов, в частности эпоксидов. Кинетика и механизм жидкофазного окисления ненасыщенных соединений детально изучались, и в настоящее время общепризнанным является радикально-цепной механизм с участием пероксильных радикалов [1–4]. Значительные усилия были затрачены на то, чтобы понять, какие факторы определяют реакционную способность молекул и радикалов в отдельных элементарных стадиях такого цепного процесса. Особенно детально изучалась реакция присоединения пероксильного радикала к двойной связи. Было найдено, что реакционная способность алкенов в зависимости от природы и положения заместителей у реакционного центра определяется полярностью, стерическими факторами и эффектами сопряжения [2–7]. Обобщение результатов изучения зависимости структура–реакционная способность для реакций разных по структуре радикалов с молекулами [8–10] показывает, что все факторы, влияющие на скорость реакции радикалов, можно поделить на две группы: термодинамические (связанные с изменением энергии при переходе от реагентов к продуктам) и электронные (влияющие на стабилизацию переходного состояния). Применение такого подхода оказалось плодотворным для реакций присоединения [5–10]. В настоящем исследовании предполагается использование такого же подхода к практически неизученным с этой точки зрения мономолекулярным реакциям β -пероксиалкильных радикалов (β -PAR), – ключевых промежуточных активных частиц окисления олефинов.

Важной отличительной особенностью окисления олефинов является то, что кроме реакций би-

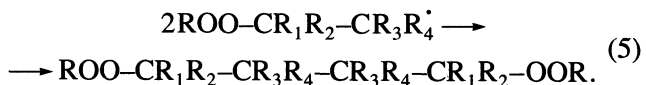
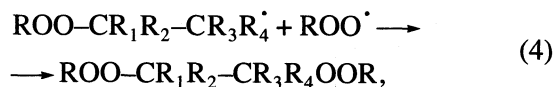
молекулярных, реакций отщепления и присоединения, характерных для других классов органических соединений, здесь появляются реакции образования и мономолекулярного превращения β -пероксиалкильных радикалов, способных существенно повлиять на скорость и направление процесса окисления. β -Пероксиалкильные радикалы образуются при присоединении пероксирадикалов по двойной связи олефина



Показано, что в дальнейшем β -PAR в основном расходуются по следующим реакциям продолжения цепи:



и обрыва цепи



При достаточно длинных цепях скорости реакций (4) и (5) будут существенно ниже, чем реакций (2), (3), поэтому состав продуктов окисления будет определяться в основном соотношением реакций

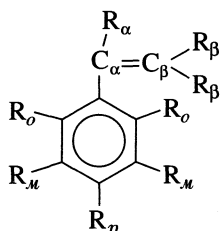
Таблица 1. Селективность S (мол. доли) образования эпоксидов при окислении замещенных стиролов, электронные характеристики β -PAR и их геометрические параметры (длины связей $C_\alpha C_\beta$ в молекуле и радикале, угол $C_\alpha C_\beta O_\gamma$ в радикале (θ))

№	Заместитель*	S	Молекула			Радикал					
			I_M	$-Q_{\alpha C}$	$L_M, \text{Å}$	I_R	$-Q_{\alpha C}$	$-Q_{\gamma O}$	$L_R, \text{Å}$	θ , град	QQ
1	–	0.08	8.50	0.091	1.3316	8.69	0.174	0.167	1.4874	114.3	0.0291
2	α -Me	0.40	8.50	0.061	1.3387	8.51	0.156	0.158	1.5060	115.3	0.0246
3	α - <i>t</i> Bu	0.87	8.96	0.047	1.3404	8.57	0.115	0.155	1.4985	113.7	0.0178
4	α -Ph	0.44	8.23	-0.006	1.3487	8.06	0.111	0.168	1.5009	117.3	0.0186
5	α - <i>c</i> Pr	0.58	8.40	0.032	1.3382	8.54	0.116	0.161	1.5037	113.4	0.0187
6	α -Br	0.74	8.78	0.064	1.3240	8.85	0.178	0.153	1.4717	115.8	0.0272
7	α -Cl	0.45	8.74	0.096	1.3348	8.57	0.245	0.159	1.4952	114.4	0.0390
8	α -CF ₃	0.49	9.40	0.134	1.3368	9.40	0.189	0.158	1.5013	114.5	0.0299
9	<i>n</i> -CF ₃ , α -Me	0.27	8.99	0.077	1.3389	8.98	0.147	0.164	1.5006	115.2	0.0241
10	<i>n</i> -Br, α -Me	0.32	8.68	0.067	1.3389	8.71	0.152	0.158	1.5007	115.2	0.0240
11	<i>n</i> -Cl, α -Me	0.54	8.54	0.064	1.3389	8.56	0.152	0.158	1.5005	115.3	0.0240
12	<i>n</i> - <i>t</i> Bu, α -Me	0.31	8.17	0.058	1.3387	8.46	0.150	0.167	1.5010	114.8	0.0251
13	<i>n</i> -MeO, α -Me	0.10	7.94	0.053	1.3389	8.26	0.154	0.165	1.5009	114.8	0.0254
14	<i>o</i> -Me, α -Me	0.20	8.80	0.048	1.3425	8.40	0.142	0.165	1.4932	107.7	0.0234
15	<i>n,o,o</i> -Me ₃	0.05	8.30	0.091	1.3312	8.38	0.178	0.167	1.4830	107.5	0.0297
16	<i>n</i> -MeO, α -MeO	0.05	7.73	-0.088	1.3479	8.38	0.063	0.177	1.5016	113.4	0.0112
17	$\alpha\beta\beta$ -Me ₃	0.63	8.28	0.075	1.3574	8.53	0.124	0.159	1.5263	103.7	0.0197
18	<i>n</i> -Cl, $\alpha\beta\beta$ -Me ₃	0.62	8.42	0.127	1.3453	8.56	0.121	0.161	1.5270	103.7	0.0195
19	<i>n</i> -MeO, $\alpha\beta\beta$ -Me ₃	0.42	7.70	0.112	1.3451	8.21	0.129	0.164	1.5288	108.9	0.0212
20	<i>m</i> -CF ₃ , $\alpha\beta\beta$ -Me ₃	0.49	8.60	0.135	1.3454	8.95	0.115	0.164	1.5265	103.8	0.0189
21	α -Ph, $\beta\beta$ -Me ₃	0.79	7.90	-0.012	1.3487	8.48	0.078	0.162	1.5249	103.4	0.0126
22	α -EtO, $\beta\beta$ -Me ₂	0.36	7.60	-0.074	1.3533	8.16	0.007	0.159	1.5339	103.3	0.0011
23	α -OSiMe ₃	0.55	8.29	-0.141	1.3422	7.99	0.009	0.146	1.5120	108.7	0.0013

* Указаны положения атомов углерода, связанных с данными заместителями; *t* Bu – *трет*-бутильный, *c* Pr – циклопропильный радикал.

(2) и (3). Оно будет определять и селективность образования эпоксидов.

В работах [11–14] получен большой экспериментальный материал по зависимости селективности образования эпоксидов от строения замещенных в кольце и в боковой цепи стиролов общей формулы



Установлена существенная зависимость как общей скорости окисления, так и выхода эпоксидов от строения молекул окисляющегося олефина. Скорость реакции присоединения пероксирадикала к олефину в большой степени зависит от структуры последнего. Анализ зависимости ско-

рости от электронного строения для отдельных классов молекул выполнен в работах [11, 12]. Селективность по эпоксиду, выраженная в мольных долях, в зависимости от структур окисляемого субстрата в исследованном ряду изменяется в пределах 0.05–0.87 (табл. 1). Проанализируем, как она связана с кинетическими параметрами ключевых реакций. Для достаточно длинных цепей (как в нашем случае) можно записать, что общая скорость накопления продуктов будет равна сумме скоростей образования пероксильных радикалов и эпоксидов

$$w = k_2[O_2][R^\cdot] + k_3[R^\cdot], \quad (6)$$

где R^\cdot – β -PAR, k_2 и k_3 – константы скорости реакций (2) и (3) соответственно. Селективность образования эпоксидов будет определяться соотношением

$$S = k_3[R^\cdot] / (k_2[O_2][R^\cdot] + k_3[R^\cdot]) \quad (7)$$

или

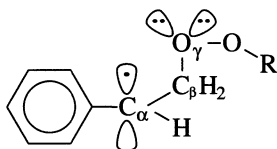
$$1/S = 1 + k_2[O_2]/k_3. \quad (8)$$

При проведении реакции в одинаковых условиях (температуре и давлении), в углеводородных растворителях концентрация кислорода изменяется мало, что позволяет записать

$$\ln(k_3/k_2) = a + \ln S_r, \quad (9)$$

где $S_r = 1/(1/S - 1)$, a – постоянная.

Таким образом, данные по селективности, преобразованные в виде функции $\ln S_r$, представляется возможным использовать при анализе соотношения структура–селективность, основанном на принципе линейной зависимости энергий Гиббса активации от электронных характеристик реактантов и термодинамических параметров реакции. Можно ожидать, что селективность по эпоксиду, как следует из анализа, показывающего, что в обеих ключевых реакциях (2) и (3) реактантом является β -PAR, будет зависеть от влияния электронного строения этих радикалов на их реакционную способность. Для нашего ряда соединений β -PAR можно представить общей формулой



где R – тот же β -PAR в случае окисления индивидуального алкена или R_i при соокислении его с соединением R_jH . В данном случае R можно представить как $-CX_1X_2X_3$. Влияние природы X_i на реакционный радикальный центр, отделенный от X_i четырьмя σ -связями, будет малым. Поэтому можно предположить, что основные изменения в реакционной способности β -PAR будут связаны с влиянием заместителей в кольце, способном к сопряжению с радикальным центром, и заместителей в α - и β -положениях. На этом основании представляется возможным при расчете изменения электронных характеристик реакционного центра в ряду β -PAR в качестве R взять простейший алкильный заместитель CH_3 , т.е. $X_1 = X_2 = X_3 = H$.

Используя современные квантово-химические методы, можно с хорошей точностью рассчитывать электронные и термодинамические свойства частиц, что позволяет более детально проанализировать факторы, определяющие изменение скорости реакции в ряду субстратов. Для расчетов нами выбран метод РМЗ, дающий наиболее близкую к экспериментальной геометрию и термодинамические характеристики молекул, содержащих атомы $H, C, O, N, F, Cl, Br, Si$, а также заряды на атомах, близкие к рассчитанным методом *ab initio* [15]. Расчеты молекул осуществлялись ограниченным методом Хартри–Фока, а радикалов – неограниченным методом Хартри–Фока. Расче-

ты выполнялись с полной оптимизацией всех геометрических параметров.

Так как методы расчета молекул, разработанные к настоящему времени, являются более точными и менее громоздкими, чем для радикалов, а в некоторых случаях можно ожидать корреляцию между электронными свойствами молекул и образованных из них радикалов, представляло интерес исследовать такую зависимость и для данного ряда молекул и радикалов.

Электронные и геометрические характеристики радикалов, а также молекул исходных окисляемых алкенов, рассчитанные методом РМЗ, представлены в табл. 1. Видно, что как геометрические параметры, так и электронные свойства существенно изменяются при изменении структуры β -PAR. Так, электронодонорные заместители в α -положении уменьшают, а электроноакцепторные – увеличивают отрицательный заряд на атоме C_α , несущем неспаренный электрон. Однако следует отметить, что между геометрическими характеристиками реакционного центра радикала и исходной молекулы хоть и существует определенная зависимость, но она недостаточно сильная. Так, между длиной двойной связи $C_\alpha = C_\beta$ в молекуле (L_M) и связи $C_\alpha - C_\beta$ β -PAR (L_R) существует линейная корреляция (коэффициент корреляции r составляет 0.83)

$$L_R = (-0.881 \pm 0.350) + (1.779 \pm 0.261)L_M. \quad (10)$$

Еще более слабая корреляция наблюдается между электронными характеристиками, например, между зарядами на атоме C_α в радикале $Q_{C_\alpha R}$ и молекуле $Q_{C_\alpha M}$ ($r = 0.79$):

$$Q_{C_\alpha R} = (-0.101 \pm 0.009) + (0.604 \pm 0.102)Q_{C_\alpha M}, \quad (11)$$

а между потенциалами ионизации $I_R - I_M$ такая связь еще слабее ($r = 0.75$):

$$I_R = (4.064 \pm 0.857) + (0.531 \pm 0.101)I_M. \quad (12)$$

Полученные результаты позволяют заключить, что использование свойств молекул для объяснения изменения селективности, которая определяется дальнейшими реакциями β -PAR, для всего ряда стиролов не представляется перспективным. И действительно, мы не получили удовлетворительных корреляций селективности образования эпоксидов ни с каким из рассчитанных свойств исходных молекул. Отметим, что использование только электронных характеристик β -PAR также не позволяет удовлетворительно описать изменение селективности в изучаемом ряду замещенных стиролов.

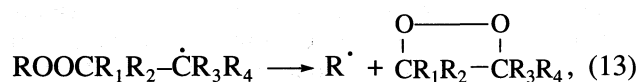
Вторым фактором, влияющим на селективность реакций, является термодинамический, определяемый через энтальпии этих реакций. Для оценки его роли в изменении селективности от структуры бы-

Таблица 2. Энтальпии образования радикалов β -PAR (H_R°), эпоксидов (H_{Ep}°), диоксиэтанов (H_{DIOX}°), пероксирадикалов (H_{ROO}°) и энтальпии реакций разложения β -PAR на эпоксид и метоксирадикал ($\Delta H_{R \rightarrow Ep}$) и взаимодействия кислорода с β -PAR (ΔH_{R+OO})

№	H_R°	H_{Ep}°	H_{DIOX}°	H_{ROO}°	$-\Delta H_{R \rightarrow Ep}$	$-\Delta H_{R+OO}$
1	8.2	18.0	21.9	9.6	5.5	11.5
2	-0.2	10.9	15.5	5.5	4.2	7.1
3	-7.3	-1.6	4.1	-0.7	9.6	6.2
4	38.4	45.8	52.3	48.6	7.9	2.6
5	29.5	39.9	45.4	37.5	4.9	4.8
6	17.6	-7.5	26.0	12.5	40.3	17.9
7	1.5	-18.3	16.1	4.1	35.2	10.3
8	-144.6	-134.3	-131.2	-142.4	5.0	10.5
9	-158.6	-148.1	-142.3	-152.7	4.8	6.9
10	7.5	18.7	23.5	13.4	4.1	6.9
11	-7.4	4.2	8.96	-1.2	3.7	6.6
12	-23.7	-13.4	-6.8	-12.3	4.9	1.4
13	-38.3	-27.3	-22.7	-30.5	4.3	5.0
14	-4.3	1.7	7.4	1.9	9.3	6.6
15	-12.2	-6.6	-1.4	-13.8	9.7	14.4
16	-64.0	-56.6	-55.0	-64.0	7.9	12.8
17	-1.8	-5.1	4.6	2.9	18.6	8.2
18	-9.6	-11.8	-2.4	-3.7	17.5	7.0
19	-39.1	-43.0	-33.4	-36.1	19.2	9.8
20	-160.9	-161.1	-154.7	-154.3	15.4	6.1
21	32.2	31.5	41.5	45.0	15.9	0
22	-33.3	-39.0	-31.2	-34.5	21.0	13.9
23	-96.6	-87.3	-84.9	-95.2	6.0	11.4

Примечание. Номера заместителей см. табл. 1. Для № 6 и 7 в столбце H_{Ep}° приведены теплоты образования соответствующих β -галогенкетонов.

ли выполнены расчеты энтальпий образования молекул и радикалов и энтальпий реакций (2), (3) (табл. 2). Для оценки возможной роли реакции распада β -PAR по другому механизму, предполагаемому при окислении низших олефинов при высоких температурах [16]



были рассчитаны также энтальпии образования диоксиэтанов изучаемых соединений. При расчетах энтальпий реакций использованы энтальпии образования CH_3O^\cdot , $CH_3O_2^\cdot$ и CH_3^\cdot , равные -10.5, 3.0 и 27.9 ккал/моль соответственно. К сожалению, энтальпии реакций, рассчитанные с использованием теплот образования реагентов, полученные с помощью метода РМЗ, прямо сопоста-

вить с экспериментальными величинами не представляется возможным из-за отсутствия последних. Однако определенные выводы об их точности можно сделать, исходя из оценок точности расчета методом РМЗ теплот регентов. Анализ данных, приведенный в обзоре [17], и сопоставление рассчитанных теплот образования отдельных представителей изучаемого ряда молекул и радикалов [15–21] (всех, имеющих в литературе из ряда молекул и радикалов исследуемого ряда), а также учет того, что в основе подбора величин параметров для метода РМЗ использован принцип соблюдения линейных зависимостей между экспериментальными и рассчитанными значениями электронных и термодинамических характеристик молекулярных частиц [15], позволяют заключить, что усредненная разность теплот обра-

зования экспериментальных H_{exp}° и рассчитанных H_{PM3}°

$$H_{\text{exp}}^{\circ} = H_{\text{PM3}}^{\circ} + \delta \quad (14)$$

будет для определенного класса молекул или радикалов постоянной величиной. Оценка инкремента δ для разных классов исследуемых нами частиц показала, что его величина для алкенаренов, оксидов, α -диметилбензильного радикала, метилоксирадикала, метилрадикала и пероксильных радикалов составляет -3.1 ± 0.7 , -4.9 ± 0.5 , 14.1 , 14.4 ± 0.2 , 6.7 ± 0.5 и 1.3 ± 1.1 ккал/моль соответственно. Рассчитанная по экспериментальным данным (ΔH_{exp}), энтальпия реакции будет равна

$$\Delta H_{\text{exp}} = \sum H_{\text{exp}}^{\circ \text{prod}} - \sum H_{\text{exp}}^{\circ \text{react}}, \quad (15)$$

рассчитанная по данным РМЗ

$$\Delta H_{\text{PM3}} = \sum H_{\text{PM3}}^{\circ \text{prod}} - \sum H_{\text{PM3}}^{\circ \text{react}}. \quad (16)$$

С учетом (14)–(16) получим

$$\Delta H_{\text{exp}} = \Delta H_{\text{PM3}} + \sum \delta_i, \quad (17)$$

где $\sum \delta_i = \sum \delta_i^{\text{prod}} - \sum \delta_i^{\text{react}}$. Для реакции распада β -пероксирадикала до эпоксида $\sum \delta_i = -4.8$ ($-4.9 + 14.4 - 14.1$) ккал/моль; для реакции присоединения кислорода до β -пероксирадикала $\sum \delta_i = -12.8$ ккал/моль. Рассчитанные с учетом поправок энтальпии реакций представлены в табл. 2.

Отметим, что между энтальпиями образования исходных молекул (H_{M}°) и образующихся из них эпоксидов (H_{EP}°) существует довольно хорошая линейная корреляция ($r > 0.99$).

$$H_{\text{EP}}^{\circ} = (-21.8 \pm 1.6) + (0.98 \pm 0.03)H_{\text{M}}^{\circ}. \quad (18)$$

Такая же хорошая корреляция существует между энтальпиями образования эпоксидов и диоксиэтанов:

$$H_{\text{EP}}^{\circ} = (-6.1 \pm 0.6) + (0.99 \pm 0.01)H_{\text{DIOX}}^{\circ}. \quad (19)$$

Ее коэффициенты свидетельствуют о том, что различие между H_{EP}° и H_{DIOX}° остается постоянным во всем ряду. Это позволяет оценить различие энтальпий реакций (3) и (13)

$$\Delta \Delta H_{3,13}^{\circ} = (H_{\text{EP}}^{\circ} - H_{\text{DIOX}}^{\circ}) + (H_{\text{CH}_3\text{O}}^{\circ} - H_{\text{CH}_3}^{\circ}) \quad (20)$$

или $-6.1 - 10.5 - 27.9 = -44.5$ ккал/моль. К сожалению, нельзя рассчитать поправку для энтальпии образования диоксиэтанов, однако, можно предположить, что, как и для других классов молекул, она будет небольшой – примерно такой же, как и для эпоксидов. Введя поправки для радикалов, получим $\Delta \Delta H_{3,13}^{\circ} \approx -36$ ккал/моль. Такая большая отрицательная разность энтальпий реакций (3) и (13) свидетельствует о том, что в основ-

ном кинетику распада β -PAR будет определять реакция (3).

Полученные данные по электронному строению радикалов и термодинамике их реакций позволяют более детально проанализировать зависимость селективности образования эпоксидов от свойств β -PAR. Для объяснения различия скоростей реакций внутримолекулярных преобразований, включающих распад радикала, а также присоединения кислорода к алкильному радикалу с образованием пероксирадикала наиболее часто используют теплоты реакций. В нашем случае это теплоты реакций (2) ($\Delta H_{\text{R}+\text{OO}}$) и (3) ($\Delta H_{\text{R} \rightarrow \text{EP}}$). Однако учет лишь этих двух термодинамических параметров оказался недостаточен для количественного описания соотношения структура–селективность для нашего ряда субстратов. Если для учета реакции образования пероксирадикала (3) этого достаточно, так как неполярная молекула кислорода атакует малополярный активный алкильный радикал, то для реакции (2) – нет.

Рассмотрение распределения электронной плотности в β -PAR показывает, что оба атома (С и О), вступающих во взаимодействие при образовании эпоксида, несут отрицательный и немалый заряд. Это позволяет предположить, что кулоновское взаимодействие при образовании переходного состояния может играть существенную роль и должно быть взято в качестве параметра корреляционного уравнения. Введение этого члена улучшает корреляцию, но она остается довольно слабой. Лишь введение в качестве параметра еще и заряда на γ -атоме кислорода существенно ее улучшают. Появление этого параметра, по нашему мнению, может быть связано со следующим обстоятельством. Несмотря на отрицательный заряд, γ -атом кислорода остается электрофильным, а переходное состояние стабилизируется участием структур с внутримолекулярным переносом заряда с атома углерода на кислород. Последнее может быть объяснено тем, что при атаке электрофильного атома кислорода на центр, способный отдавать электроны, реакции способствует смещение электронной плотности на кислород во время атаки. Такое смещение, приводящее к стабилизации переходного состояния, будет тем меньше, чем больше отрицательный заряд на этом атоме.

О правильности сделанного предположения свидетельствуют результаты квантово-химического расчета изменения электронного строения по пути реакции образования эпоксида из радикала (табл. 3). За координату реакции был принят угол ССО, все остальные геометрические параметры оптимизированы. Как видим, при переходе от начального в конечное состояние заряд на атоме кислорода увеличивается, а на атоме углерода – уменьшается. Конечным состоянием является этиленок-

Таблица 3. Изменение энергии, электронных и геометрических параметров на пути реакции превращения в эпоксид (координата реакции – угол $OCC(\theta)$)

θ , град	H , ккал/моль	$-Q_{\gamma O}$	$-Q_{\alpha C}$	L_{CC} , Å	L_{OO} , Å
107.95*	-0.93	0.168	0.175	1.4791	1.5736
100.0	-0.57	0.169	0.190	1.4879	1.5711
90.0	4.95	0.173	0.189	1.5015	1.5799
88.0	6.80	0.176	0.186	1.5044	1.5883
86.0	8.66	0.177	0.183	1.5078	1.5938
84.0	10.78	0.180	0.173	1.5089	1.6117
83.1	11.68	0.187	0.161	1.5064	1.6386
83.0	11.86	0.183	0.164	1.5085	1.6254
82.9	10.46	0.260	0.084	1.4741	1.8504
82.8	10.44	0.261	0.083	1.4741	1.8505
82.0	10.25	0.273	0.070	1.4691	1.8721
81.0	9.83	0.286	0.054	1.4613	1.8970
80.0	9.19	0.297	0.040	1.4545	1.9141
78.0	7.11	0.315	0.018	1.4402	1.9605
70.0	-4.48	0.293	0.035	1.4447	2.0162
60.0	-13.15	0.261	0.034	1.4814	2.0358
58.80**	-18.73	0.269	0.005	1.4837	∞

* Исходный радикал.

** Конечное состояние – эпоксид.

сид с параметрами $H_{CH_2CH_2O}^{\circ} = -8.22$ ккал/моль, $l_{CC} = 1.4837$ Å, $Q_{Cl} = Q_{C2} = -0.004777$, $Q_O = -0.2692$. При переходе через максимум увеличение заряда на кислороде составляет 0.092 и уменьшение заряда на атоме С – 0.091, т.е. достигает значительных величин. Естественно предположить, что уменьшение отрицательного заряда на кислороде будет способствовать этому процессу.

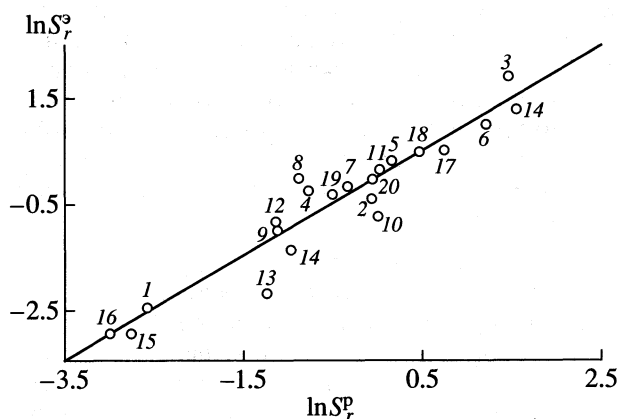
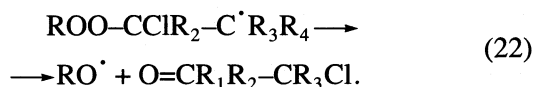
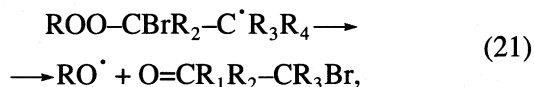


Рис. 1. Соотношение между полученными из экспериментальных данных и рассчитанными по уравнению (23) величинами $\ln S_r$. Номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1.

При рассмотрении, для какого из радикалов отклонения из регрессионного уравнения наибольшие было отмечено, что предсказываемые по линейному корреляционному уравнению значения для β -PAR, имеющих Cl- и Br-заместители в α -положении, значительно занижены, а для α -заместителей OEt и OSiMe₃ – несколько завышены. В случае галогенпроизводных это может быть обусловлено тем, что при распаде радикалов сразу образуются не эпоксиды, а соответствующие галогенкетоны, которые и обнаруживаются экспериментально, т.е. протекают реакции



В таком случае при расчете теплоты реакции преобразования радикала в продукты при его разложении следует брать теплоты образования соответствующих β -галогенфенонов, которые составляют для PhC(O)CH₂Br и PhC(O)CH₂Cl –7.48 и –19.24 ккал/моль, а не теплоты образования соответствующих эпоксидов. Одним из объяснений завышенных расчетных значений селективностей для α -заместителей OEt и OSiMe₃ может быть их механическое экранирование радикального центра, что затрудняет реакцию (3) и приводит к уменьшению выхода эпоксида. Без учета последних двух радикалов коэффициент корреляции составляет 0.951, и уравнение регрессии имеет вид

$$\begin{aligned} \ln S_r = & 32.360 + 188.4Q_{\gamma O} - 84.13QQ - \\ & - 0.0484\Delta H_{R \rightarrow Ep} + 0.112\Delta H_{R+OO}. \end{aligned} \quad (23)$$

Экспериментальные и рассчитанные по данному уравнению значения $\ln S_r$ представлены на рис. 1.

О важности вклада каждого из параметров уравнения свидетельствуют то, что p -уровень для всех параметров не превышает 0.002. Кроме того, выполненные расчеты показывают, что если не учесть теплоту образования пероксирадикалов, то коэффициент корреляции снижается до 0.90, без теплоты распада алкилпероксирадикала – до 0.90, без члена описывающего кулоновское взаимодействие QQ – до 0.87, а без заряда на атоме кислорода – до 0.67.

Представляет практический интерес вопрос о возможности использования в анализе корреляции структура–селективность, а также в приведенных выше корреляциях непосредственно величин селективности S , а не ее функций $\ln S_r$. На рис. 2 представлена зависимость $\ln S_r$ от S , рассчитанная в области изменения экспериментально измеренных селективностей в ряду исследуемых молекул. Функция в общем нелинейна, но описание ее линейным уравнением регрессии $\ln S_r = a + bS$ да-

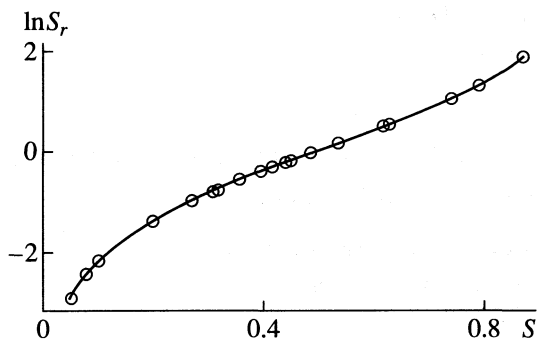


Рис. 2. Функциональная зависимость между селективностью и величиной $\ln S_r$. Точки соответствуют измененным экспериментально величинам селективности.

ет коэффициент корреляции $r = 0.985$. Если отбросить две крайние точки 13 и 14 с наименьшими значениями селективности (здесь и ошибка ее определения самая большая), то коэффициент линейной корреляции существенно возрастает (0.991). Это позволяет заключить, что для более узких серий такая зависимость практически линейна, и предопределяет возможность использования линейных корреляций структура–селективность для более узких серий непосредственно величину S , а не функцию S_r . Учитывая небольшие отклонения от линейности функции S_r , мы получили также довольно хорошую ($r = 0.942$) корреляцию между селективностью S и теми же параметрами, что и в уравнении (23).

Для отдельных узких серий замещенных стиролов можно выделить один фактор, влияющий наиболее сильно. Так, для ряда $\alpha\beta\beta$ -метилзамещенных стиролов с включением стирола и α -метилстирола таким фактором является кулоновское отталкивание между атомами C_α и O_r , увеличение которого уменьшает селективность, коэффициент корреляции $S-QQ$ составляет 0.941. Если учесть еще заряд на атоме O_r , то значение r возрастает до 0.989. Для серии α -замещенных необходимо учесть трех параметров ($r = 0.937$). В случае паразамещенных α -метилстиролов для получения удовлетворительной корреляции необходимо учесть всех четырех параметров.

Таким образом, совместный учет электронных свойств реагентов и термодинамических характеристик их реакций позволяет прийти к количественным соотношениям структура–селективность для реакций окисления замещенных стиролов. Показано, что в ряду этих соединений величина селективности образования эпоксидов в большой степени определяется такими электронными характеристиками образующегося β -пероксиалкильного радикала, как заряды на радикальном центре и атоме кислорода, атакующем этот центр, а также теплотой реакции превращения

β -PAR в эпоксид: чем больше экзотермичность реакции, тем выше селективность. Зависит селективность и от теплоты бимолекулярной реакции β -PAR с кислородом: чем выше экзотермичность, тем меньше селективность.

Авторы благодарят проф. В. Прицкова за полезную дискуссию и ценные замечания при подготовке данной работы. Работа выполнена при поддержке Международной Соросовской образовательной программы в области точных наук ISSEP (грант QSU 083140).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К. // Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 376 с.
2. Itskovich V.A., Potekhin V.M., Pritzkow W. et al. // Autooxidation von Kohlenwasserstoffen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1981. S.145.
3. Кучер Р.В., Тимохин В.И., Шевчук И.П., Васютин Я.М. // Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов. Киев: Наук. думка, 1986. С. 169.
4. Могилевич М.М., Плисс Е.М. // Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия, 1990. С. 239.
5. Howard J.A. // Can. J. Chem. 1972. V. 50. № 14. P. 2298.
6. Онейда И.А., Супрун В.Я., Дмитрук А.Ф. // Теорет. и эксперим. химия. 1998. Т. 34. № 1. С. 36.
7. Онейда И.А., Супрун В.Я., Дмитрук А.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1642.
8. Avila D.V., Ingold K.U., Luszyk J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 1. P. 99.
9. Xi-Kui Jiang, Wayne Wi-Zhong Liu, Shiu-Hui Wu // J. Phys. Org. Chem. 1994. V. 7. P. 96.
10. Zytowsky T., Fisher H. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 2. P. 437.
11. Suprun W.Ya., Blau K., Reinker K. // J. Prakt. Chem. 1995. B. 337. S. 496.
12. Suprun W.Ya. // Ibid. 1996. B. 338. S. 231.
13. Suprun W.Ya. // Ibid. 1997. B. 339. S. 664.
14. Suprun W.Ya. // Ibid. 1998. B. 340. S. 247.
15. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. С. 351.
16. Бенсон С. // Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. С. 308.
17. Stewart J.J.P. // MOPAC 93.00 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan. 1993. P. 414.
18. Meot-Ner M. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 1. P. 5.
19. Benson S.W. // Ibid. 1965. V. 87. № 5. P. 977.
20. Stull D.R., Westrum E.F., Sinke G.C. // The chemical thermodynamics of organic compounds. N.Y.; L.; Sidney; Toronto: J.W. & Sons. 1969. P. 809.
21. McMillen D.F., Golden D.M. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 493.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИНЕТИКА ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПЕРСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА(II) (ПИРИТА) АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2001 г. А. Е. Соболев, В. И. Луцик, Ю. М. Поташников

Тверской государственной технической университет

Поступила в редакцию 24.01.2000 г.

Методом вращающегося диска изучена кинетика окисления пирита азотной кислотой. Выявлены условия реализации кинетического и диффузионного режимов протекания процесса. Установлено, что при концентрациях азотной кислоты, меньших 9 моль/дм³, взаимодействие пирита с ней протекает в смешанном, близком к кинетическому режиме, причем наблюдается автокаталитическое действие продуктов восстановления кислоты на скорость окисления пирита. При концентрациях HNO₃, больших 11 моль/дм³, реализуется смешанный, близкий к диффузионному режим взаимодействия и отмечается резкое уменьшение скорости реакции. Показано, что причиной снижения скорости взаимодействия пирита с концентрированной азотной кислотой является уменьшение растворимости продуктов реакции.

Пирит сопутствует минералам цветных и редких металлов в сульфидных рудах и концентратах [1]. Исследование поведения FeS₂ в гидрометаллургических процессах необходимо для оптимизации существующих технологий [2] и представляет самостоятельный научный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диски [3] приготовлены из крупных природных кристаллов пирита. Скорость окисления (W , моль/(дм²с)) рассчитывали по количеству железа (III), перешедшего в раствор с единицы площади поверхности диска за единицу времени. Концентрацию ионов Fe³⁺ определяли фотометрически с сульфосалициловой кислотой [4]. Окислительно-восстановительный потенциал растворов азотной кислоты измеряли методом прямой потенциометрии на иономере-потенциометре ЭВ-74 с платиновым измерительным электродом и хлор-серебряным электродом сравнения. Полученные значения потенциалов пересчитывали по отношению к стандартному водородному электроду.

Определение растворимости нитрата железа (III) в азотной кислоте затруднено невозможностью приготовления насыщенных растворов Fe(NO₃)₃ из безводной соли, поскольку она в сухом виде не существует. Использование для этой цели кристаллогидратов Fe(NO₃)₃ · 6H₂O или Fe(NO₃)₃ · 9H₂O сделало бы невозможным определение растворимости указанной соли в растворах HNO₃ высокой концентрации. Поэтому для получения насыщенных растворов Fe(NO₃)₃ в азотной кислоте различных концентраций растворяли избыток Fe₂O₃ до установления равновесия, достигаемого в те-

чение 30–45 суток. Контроль процесса осуществляли, периодически измеряя в растворе концентрацию ионов Fe³⁺, постоянство которой во времени свидетельствовало об установлении равновесия в системе Fe(NO₃)₃–HNO₃–Fe₂O₃–H₂O. Концентрацию свободной азотной кислоты устанавливали методом потенциометрического титрования [5]. Растворы HNO₃ высоких концентраций (до 99%) получали из товарной кислоты по методике [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

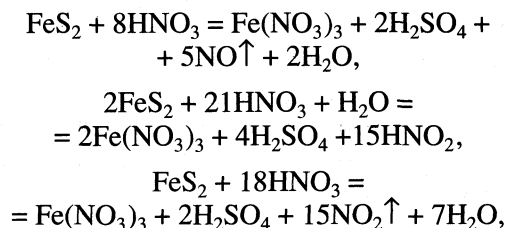
Исследовано влияние молярной концентрации HNO₃ (c , моль/дм³), температуры (T , К), частоты вращения диска (ω , с⁻¹) и продолжительности опыта (τ , с) на скорость гидрохимического окисления пирита W . При $T = 303$ К и $\omega = 1.6$ с⁻¹ определена зависимость удельной скорости растворения FeS₂ от концентрации HNO₃ (c_k , рис. 1). Видно, что увеличение концентрации азотной кислоты приводит к возрастанию W вплоть до значения $c_k \approx 11$ моль/дм³, при котором наблюдается максимум скорости растворения пирита. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к резкому снижению W .

Для $c_k = 3–9$ моль/дм³, $T = 303–333$ К, $\omega = 1.6–10$ с⁻¹, $\tau = 60–1200$ с методом полного факторного эксперимента получена адекватная полиномиальная модель, преобразованная в кинетическое уравнение [7, 8]:

$$W = 1.92 \times 10^3 c_k^{2.8} \exp(-8230/T) \omega^{-0.2}, \quad (1)$$

которому соответствует $E_{\text{акт}} = 68.4$ кДж/моль. Продолжительность опыта не оказывает влияния на скорость процесса ($W \sim \tau^0$).

В указанных условиях взаимодействие FeS_2 с азотной кислотой может выражаться следующими уравнениями:



причем основным конечным продуктом восстановления азотной кислоты является оксид азота (II) NO [9].

Ранее при исследовании гидрохимического окисления молибденита MoS_2 азотной кислотой обнаружено [8], что образующиеся в качестве промежуточных продуктов оксид азота (IV) NO_2 и азотистая кислота HNO_2 обладают каталитической активностью. Поэтому установленный в данном случае высокий порядок по азотной кислоте может быть объяснен каталитическим действием указанных продуктов восстановления HNO_3 на процесс окисления пирита.

Из уравнения (1) видно, что показатель при ω отрицателен, т.е. с увеличением частоты вращения диска скорость реакции уменьшается. Это объясняется тем, что возрастание частоты вращения диска способствует конвективному удалению каталитически активных продуктов восстановления кислоты с его поверхности. В результате уменьшается их концентрация в реакционной зоне, что приводит к снижению скорости процесса. Полученная величина энергии активации в сочетании с установленными порядками скорости по c_k , ω и τ свидетельствует об автокаталитическом взаимодействии FeS_2 с азотной кислотой, протекающем при $c_k < 9$ моль/дм³ в смешанном, близком к кинетическому режиме.

Иная модель получена для условий, в которых, как видно из рис. 1, рост c_k приводит к снижению W ($c_k = 12\text{--}15.6$ моль/дм³, $T = 303\text{--}333$ К, $\omega = 1.6\text{--}10$ с⁻¹, $\tau = 60\text{--}1200$ с):

$$W = 4.69 \times 10^7 c_k^{-2.5} \exp(-7230/T) \omega^{3.7 - 1150/T}. \quad (2)$$

В этой области экспериментальных условий значение τ также не влияет на W .

Согласно указанной модели, реакция имеет отрицательный порядок по HNO_3 , т.е. увеличение концентрации кислоты приводит к снижению скорости реакции. Наблюдаемая зависимость может быть объяснена двояко: либо уменьшением окислительной активности азотной кислоты с

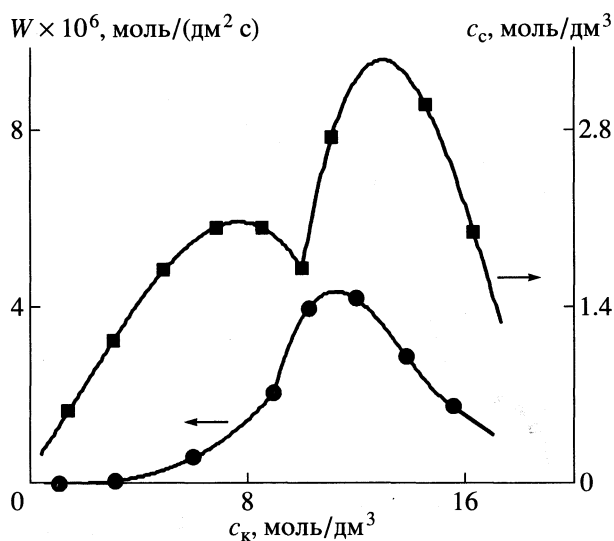


Рис. 1. Зависимости скорости окисления FeS_2 W и равновесной концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (c_c) от концентрации HNO_3 (c_k).

ростом ее концентрации, либо снижением растворимости продуктов взаимодействия пирита с кислотой при повышении c_k . Порядок реакции по частоте вращения диска, согласно модели (2), зависит от температуры. При $T = 303$ К он близок к нулевому, что характерно для кинетического режима протекания процесса. При повышении температуры до 333 К порядок реакции по ω увеличивается и становится ~ 0.3 . Это указывает на возможность перехода процесса в смешанный режим, близкий к диффузионному.

Сложный характер имеет зависимость скорости реакции от температуры. На расчетную величину энергии активации влияет частота вращения диска ω . При $\omega = 1.6$ с⁻¹ величина $E_{\text{акт}} = 64.6$ кДж/моль, и реализуется смешанный режим, в то время как при $\omega = 10.0$ с⁻¹ значение $E_{\text{акт}} = 82.1$ кДж/моль, и происходит смещение процесса в кинетическую область.

С целью проверки предположения о том, не связано ли снижение скорости W по мере увеличения c_k со снижением окислительной способности азотной кислоты, определены величины окислительно-восстановительного потенциала HNO_3 при различных значениях c_k (рис. 2). Видно, что окислительно-восстановительный потенциал азотной кислоты с ростом концентрации монотонно увеличивается. Наличие точки перегиба на зависимости потенциала от концентрации (при $c_k \approx 4$ моль/дм³) свидетельствует о реализации двух разных механизмов окислительного действия азотной кислоты [9], причем при $c_k > 4$ моль/дм³ окислительная активность ее резко возрастает. Таким образом,

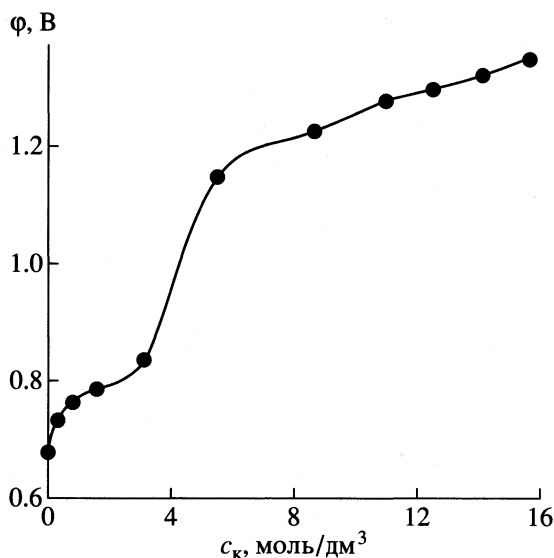


Рис. 2. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала азотной кислоты от концентрации.

снижение скорости растворения пирита в концентрированных растворах HNO_3 не может быть обусловлено снижением ее окислительной активности.

Для проверки гипотезы об уменьшении растворимости продуктов взаимодействия пирита с азотной кислотой с ростом ее концентрации исследована растворимость нитрата железа (III) в азотной кислоте в диапазоне ее равновесных концентраций 1.5–16.5 моль/дм³. Как видно из рис. 1, она характеризуется наличием двух максимумов растворимости (соответственно при $c_k \approx 8$ и 12.5 моль/дм³) и минимума (при $c_k \approx 10$ моль/дм³). Ход кривой отражает сложные процессы диссоциации и сольватации в системе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Подобный вид имеют зависимости парциальных моляльных теплосемостей и избыточных относительных парциальных моляльных энтропий от концентрации азотной кислоты, полученные в [10] на основе термодинамического анализа состояния системы $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Приведенные данные позволяют предполагать, что первый максимум на кривой растворимости (концентрация HNO_3 в растворе ≈ 16 мол. %) отвечает границе существования моногидрата $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а минимум на кривой растворимости (≈ 21 мол. % HNO_3) соответствует границе существования свободной воды; второй максимум (≈ 27 мол. % HNO_3) характеризует границу появления гидрата $(\text{HNO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Тот факт, что указанные точки экстремумов в системе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ реализуются при меньших концентрациях HNO_3 , чем в системе $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ (соответственно 46, 61.4 и 84 мол. %), объясняется наличием в растворе соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, связывающей значи-

тельную долю воды в результате гидратации. При концентрациях азотной кислоты, больших, чем 12.5 моль/дм³, и меньших, чем 8 моль/дм³, растворимость $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ резко падает.

Этим можно объяснить согласованность хода кривых зависимостей скорости растворения пирита и растворимости нитрата железа (III) от концентрации азотной кислоты при $c_k > 12.5$ моль/дм³ (рис. 1). Следовательно, причиной уменьшения скорости с ростом c_k является снижение растворимости продуктов реакции в концентрированной азотной кислоте.

Модель (2) описывает смешанный режим, близкий к диффузионному. Наиболее вероятная лимитирующая стадия – диффузия продуктов растворения FeS_2 от поверхности минерала в объем раствора. Для условий, при которых эта модель была получена, проведен расчет значения диффузионного потока продукта реакции $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (j , моль/(дм² с)) от поверхности диска [11]:

$$j = 6.17 \times 10^{-4} D^{2/3} (c_s - c) v^{-1/6} n^{1/2},$$

где D – коэффициент диффузии вещества в растворе, дм²/с; c_s – концентрация вещества у поверхности диска, моль/дм³; c – концентрация его в объеме раствора, моль/дм³; v – кинематическая вязкость раствора, дм²/с; n – угловая скорость вращения диска, рад/с.

Полагая, что в условиях опыта $(c_s - c) \approx c_s$, и переходя от угловой скорости диска к частоте его вращения (ω , с⁻¹), окончательно получаем

$$j = 6.17 \times 10^{-4} \times (2\pi)^{1/2} D^{2/3} c_s v^{-1/6} \omega^{1/2} = \\ = 1.55 \times 10^{-3} D^{2/3} c_s v^{-1/6} \omega^{1/2}.$$

Величина c_s может достигать равновесного значения растворимости. При расчете диффузионного потока j взята экспериментально полученная величина $c_s = 2.97$ моль/дм³, соответствующая равновесной концентрации насыщенного раствора нитрата железа (III) при $c_k = 14.54$ моль/дм³. При $\omega = 10$ с⁻¹ величина диффузионного потока j составляет 1.67×10^{-6} моль/(дм² с), что в 1.3 раза больше рассчитанной по модели (2) скорости процесса, равной 1.30×10^{-6} моль/(дм² с). Неполное совпадение величин W и j подтверждает предположение о смешанном режиме взаимодействия пирита и азотной кислоты при $c_k > 11$ моль/дм³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская М.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1975.

2. *Букетов Е.А., Угорец М.З.* Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата: Наука, 1975.
3. *Каковский И.А., Поташиников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Metallurgia, 1975.
4. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. С. 170–171.
5. *Агасян П.К., Николаева Е.Р.* Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод). М.: Изд-во МГУ, 1986.
6. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 163.
7. *Налимов В.В., Чернова Н.А.* Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965.
8. *Поташиников Ю.М., Луцик В.И., Чурсанов Ю.В.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. № 1. С. 57.
9. *Караетьянц М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1993. С. 410.
10. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968.
11. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.51:546.77.31

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ИОНОВ КЛАСТЕРОВ ОКСИДА
МОЛИБДЕНА С МЕТАНОМ И ЦИКЛОПРОПАНОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ
МЕТОДОМ ИОННОГО ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА

© 2001 г. В. Б. Гончаров, Е. Ф. Филалко

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск
Поступила в редакцию 09.03.2000 г.

Методом ионного циклотронного резонанса исследованы реакции кислородсодержащих кластеров молибдена $Mo_xO_y^+$ ($x = 1-3$, $y = 1-9$) с метаном и циклопропаном. Обнаружено образование ряда металлоорганических ионов, в том числе, оксометаллокарбенов молибдена $Mo_xO_yCH_2^+$ ($x = 1-3$, $y = 2, 4, 5, 8$). Оценены верхние и нижние пределы энергии связи: $111 > D^0(Mo_xO_y^+ - CH_2) > 82$ ккал/моль ($x = 1-3$, $y = 2, 5, 8$).

Оксидные катализаторы, содержащие триоксид молибдена, широко используются в различных отраслях химии и нефтепереработки [1, 2]. Однако, исследование механизмов реакций, протекающих на твердых катализаторах, столь важных для катализа, как правило, осложнено нерегулярной структурой активных центров, процессами адсорбции, диффузии и поверхностной сольватации реагентов. Газофазные исследования реакционной способности небольших кластерных ионов оксидов переходных металлов в настоящее время доступны для масс-спектрометрических методов, таких как: тандемная масс-спектрометрия (или метод ионных пучков), спектрометрии ионного-циклотронного резонанса (ИЦР) и ряда других [3, 4]. Реакции в газовой фазе могут рассматриваться как простейшие модели взаимодействия активных центров оксидных катализаторов с молекулами субстратов. Особый интерес представляют реакции ионных кластеров оксидов молибдена, поскольку они в значительной степени могут моделировать взаимодействие молекул с фрагментами поверхности оксидных катализаторов.

Газофазная химия ионов молибдена и его оксидов практически не исследована. Причиной этого является то обстоятельство, что семь основных изотопов молибдена дают очень сложные масс-спектры, особенно это касается кластерных ионов. Основное внимание в ранних работах [5, 6] уделено получению и изучению фрагментации ионов кластеров оксидов молибдена в газовой фазе.

В данной работе нами предпринята попытка получения в газовой фазе набора ионов оксидов молибдена $Mo_xO_y^+$ ($x = 1-3$, $y = 1-9$) и исследование их реакций с метаном и циклопропаном (C_3H_6). Реакция с (C_3H_6) на твердом или нане-

сенном, предварительно восстановленном (химическим: CO, H_2 , или фотохимическим способом) триоксиде молибдена приводит к образованию оксо-металлокарбеновых комплексов молибдена и часто используется для инициализации реакции метатезиса олефинов. Изучение взаимодействия ионов оксидов молибдена, содержащих различное число атомов кислорода и молибдена, позволяет исследовать влияние таких факторов, как координационная насыщенность и степень окисления, на реакционную способность металлического центра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были проведены на масс-спектрометре ИЦР CMS-47 фирмы Bruker-Spectrospin с криомагнитом вертикального типа Oxford Instruments 4.7 Тл, снабженного кубической ячейкой (33 мм) удержания ионов. Откачка вакуумной системы спектрометра осуществлялась ионным насосом производительностью 160 л/с до базового давления $1-2 \times 10^{-9}$ мбар, температура пластин ячейки удержания ионов комнатная. Для измерения давления использовался ионный манометр типа Байярда-Альберта. Кластеры оксидов молибдена генерировались испарением триоксида молибдена из кварцевой ячейки Кнудсена. Ячейка Кнудсена, снабженная бифилярным нагревателем, монтировалась на удерживающей пластине ячейки ИЦР со стороны анода. Данная конструкция обеспечивала нагрев ячейки в диапазоне температур 300–900 К без существенного газовой выделения и дестабилизации магнитного поля. Контроль температуры осуществлялся по калибровочной зависимости (температура–ток нагревателя) хромель-алюмелевой термопарой, используя порошок $\alpha-Al_2O_3$ в качестве стандарта.

Соотношение площадей $S/s > 1500$, где S – внутренняя площадь ячейки Кнудсена, s – площадь отверстия. Сухой изотоп триоксида молибдена марки В/О “Изотоп” был обогащен на 97% изотопом ^{98}Mo . Применение моноизотопного образца (природное содержание изотопов молибдена (в процентах по отношению к ^{98}Mo): ^{92}Mo (61.5), ^{94}Mo (38.3), ^{95}Mo (65.9), ^{96}Mo (39.6), ^{98}Mo (100.0), ^{100}Mo (39.9%)) позволяло упростить масс-спектры и повысило на порядок чувствительность метода по тяжелым ионам.

Ионы оксидов молибдена генерировались электронным ударом (70 эВ) паров триоксида молибдена. Давление метана и циклопропана в системе составляло $\sim 1\text{--}2 \times 10^{-7}$ мбар. Спектр ИЦР возбуждался стандартной импульсной последовательностью и повторялся несколько десятков раз для получения приемлемого уровня отношения сигнал/шум. Спектры ИЦР снимались в режиме преобразования Фурье. В зависимости от диапазона исследуемых масс пределы массового окна варьировались от 2 до 10 а.е.м. Точность измерения соотношения ионных продуктов составляла 10%.

Для исследования механизмов ион-молекулярных реакций в газовой фазе использовалась методика двойного резонанса. Данная методика позволяет удалять в начале каждого эксперимента исходные ионы с заданным соотношением заряда к массе. Наблюдаемые при этом изменения в ИЦР спектре дают информацию о протекающих реакциях. На рис. 1 представлен масс-спектр ионов оксидов молибдена (70 эВ), полученных при испарении триоксида молибдена $^{98}\text{MoO}_3$ при 600 К. Видно, что образуются ионы кластеров оксидов молибдена, Mo_xO_y^+ , содержащих различное число атомов металла и кислорода. Используя методику двойного резонанса, в начале каждого эксперимента удаляли все посторонние ионы, оставшиеся ионы с выбранным отношением m/z реагировали с циклопропаном, далее регистрировали продукты реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

За последние два десятилетия накоплен большой материал по активации С–Н- и С–С-связей углеводородов ионами переходных металлов [7]. Предполагается, что взаимодействие (“голых”, т.е. не связанных с лигандами) ионов металлов с молекулами углеводородов протекает через следующие основные стадии (рис. 2):

1. Образование аморфного столкновительного комплекса за счет взаимодействия иона и наведенного им диполя нейтральной молекулы. (Для однозарядного иона и углеводорода ($\text{C}_3\text{--C}_4$) энергия данного взаимодействия 10–15 ккал/моль. Обычно данной энергии хватает для преодоления внутренних барьеров и внедрения в С–Н- или С–С-связь углеводорода.)

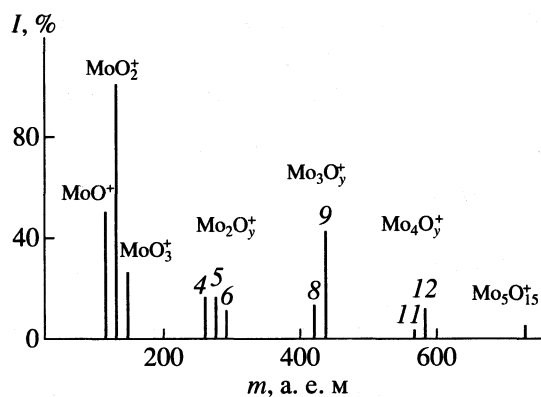


Рис. 1. Масс-спектр положительных ионов оксидов молибдена, полученных при испарении $^{98}\text{MoO}_3$ из эффузионного источника Кнудсена, 600 К.

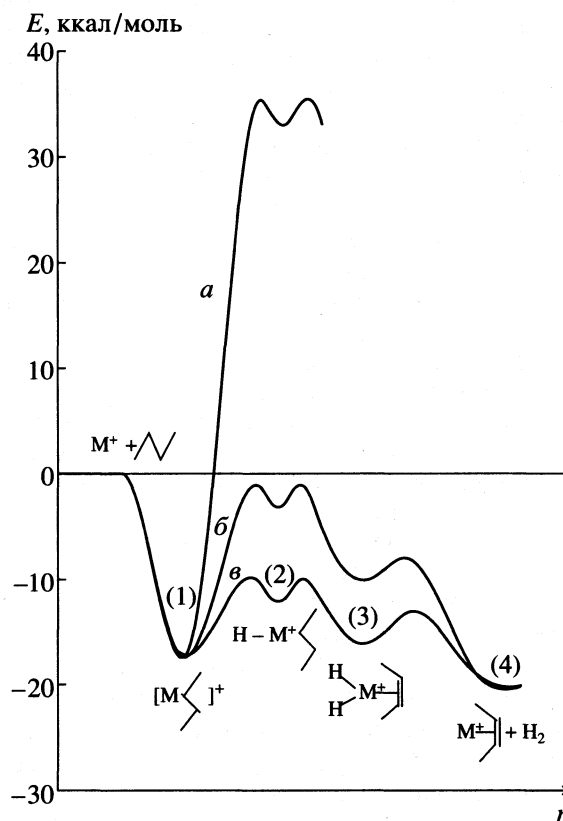


Рис. 2. Предполагаемые пути реакции дегидрирования молекулы *n*-бутана ионами Cr^+ (а), Mo^+ (б) и W^+ (в); E – энергия, r – координата реакции. Пояснения см. текст.

2. Окислительное присоединение иона металла по С–Н (или С–С)-связи углеводорода. (При этом происходит разрыв С–Н (или С–С)-связи и образование двух новых связей: $\text{M}^+\text{--C}$ и $\text{M}^+\text{--H}$, где M^+ – ион металла. Поскольку метод ИЦР позволяет наблюдать протекание в газовой фазе только экзотермических реакций, необходимо, чтобы энер-

Распределение продуктов реакции Mo_xO_y^+ с циклопропаном

Реагент	Mo^+	MoO^+	MoO_2^+	MoO_3^+	Mo_2O_4^+	Mo_2O_5^+	Mo_2O_6^+	Mo_3O_8^+	Mo_3O_9^+
$\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{C}_3\text{H}_4)^+$	100	100	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Mo}_x\text{O}_{y-1}(\text{C}_3\text{H}_4)^+$	—	—	15	100	36	34	100	32	100
$\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{CH}_2)^+$	—	—	20	—	64	34	—	15	—
$\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{C}_2\text{H}_4)^+$	—	—	23	—	—	16	—	—	—
$\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{CH}_4)^+$	—	—	42	—	—	16	—	53	—

гия конечных продуктов, а также всех промежуточных соединений, была ниже энергии исходных реагентов, т.е. сумма энергий образуемых M^+-C - и M^+-H -связей должна быть выше энергии исходной $\text{C}-\text{H}$ (или $\text{C}-\text{C}$)-связи углеводорода.)

3. Перенос β -водородного атома на ион металла (β -shift) с образованием дигидрид-металл-алкенового комплекса ($\text{H}-\text{M}^+(\text{H})-\text{R}$). (Общая тенденция состоит в том, что β -водородный сдвиг легче происходит от вторичного, чем от первичного атома углерода. В случае разветвленных углеводородов также возможен перенос углеводородного фрагмента, например, CH_3 -группы.)

4. Отрыв молекулы водорода (или алкана) и образование конечного металл-алкенового комплекса, затем ион металла может атаковать следующую $\text{C}-\text{H}$ - или $\text{C}-\text{C}$ -связь с образованием продуктов вторичных реакций. (Как показало сравнение энергий связи ионов металлов с различными лигандами, ион Cr^+ образует слабые бинарные связи металл-углерод и металл-водород, что делает стадию внедрения в $\text{C}-\text{H}$ -связь (стадия (2)) сильно эндотермичной. В реакциях ионов Mo^+ стадия присоединения по $\text{C}-\text{H}$ -связи, по-видимому, почти термонейтральна (рис. 2), тогда как ионы W^+ быстро взаимодействуют с бутаном с образованием продуктов дегидрирования [12, 13].)

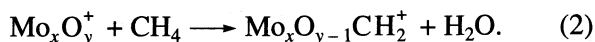
Реакционная способность ионов оксидов металлов в значительной степени зависит от величины энергии связи $D^\circ(\text{M}^+-\text{O})$. Так, реакционная способность FeO^+ [8], CrO^+ [9] и OsO^+ [10], имеющих небольшую (70–85 ккал/моль) энергию связи с кислородом, увеличивается по сравнению с ионами “голых” металлов за счет появления новых путей реакций с участием кислородного лиганда (образование OH -групп, воды, окисление углеводородов). Однако реакционная способность VO^+ , имеющего очень прочную связь (134 ккал/моль) с кислородным лигандом, ниже, чем у иона V^+ [11]. В данном случае кислородный лиганд не может участвовать в окислительных реакциях, он только занимает одно координационное место на ионе металла. Энергии связи кислорода в ионах оксидов молибдена $D^\circ(\text{MoO}_n^+-\text{O})$ ($n = 0-2$) оценены нами ранее в работе [12], и составляют; $D^\circ(\text{Mo}^+-\text{O}) > 151$,

$151 > D^\circ(\text{MoO}^+-\text{O}) > 118$, $118 > D^\circ(\text{MoO}_n^+-\text{O}) > 85$ (ккал/моль) соответственно.

Ранее Шиллинг и Бошам, используя метод ионных пучков, показали, что ионы молибдена Mo^+ не взаимодействуют с метаном, и реагируют с циклопропаном с образованием только продуктов дегидрирования [13]. Отмечено, что ион Mo^+ внедряется преимущественно в $\text{C}-\text{H}$ -связь, а не в $\text{C}-\text{C}$ -связь $c-\text{C}_3\text{H}_6$, хотя энергия $\text{C}-\text{H}$ -связи достаточно велика и составляет 106 ккал/моль, тогда как $\text{C}-\text{C}$ -связь менее прочная (энергия ~54 ккал/моль) [14]. Наличие кислородного лиганда(ов) на ионах молибдена не приводит к появлению продуктов прямого дегидрирования метана, т.е. (1) не имеет место, поскольку реакция образования карбена ($:\text{CH}_2$) из метана требует энергетических затрат 111 ккал/моль, эта величина может служить верхним пределом для прочности связи ионов Mo_xO_y^+ с карбеном ($x = 1-3$, $y = 1-9$), $D^\circ(\text{Mo}_x\text{O}_y^+-\text{CH}_2) < 111$ ккал/моль



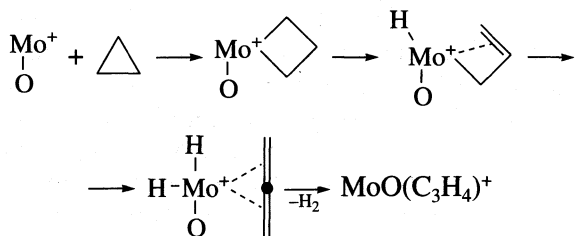
Продукты окислительного дегидрирования метана, реакция (2), наблюдались только для ионов со стехиометрией MoO_3 (Mo_2O_6 , Mo_3O_9). Учитывая энергию отрыва двух атомов водорода от молекулы метана [14], энергии образования OH радикала и молекулы воды [14] и экзотермичность реакции (2), приходим к нижнему пределу энергии связи $D^\circ(\text{Mo}_x\text{O}_y^+-\text{CH}_2) > 82$ ккал/моль ($x = 1-3$, $y = 2, 5, 8$)



В таблице представлено распределение продуктов реакций ионов оксидов молибдена с циклопропаном. Данные таблицы свидетельствуют, что наличие одного кислородного лиганда не изменяет реакционную способность иона молибдена. Реакция дегидрирования (3), которая имела место в случае иона Mo^+ [13], также наблюдается для иона MoO^+



Здесь кислородный лиганд не вовлекается в реакцию. К подобному выводу пришли Кассади и Макелвани при исследовании взаимодействия ионов MoO^+ с различными углеводородами [16]. Исходя из этого, достаточно прочная связь Mo^+-O ($D^\circ > 118$ ккал/моль) не должна расщепляться в ходе реакции. Предполагаемый механизм взаимодействия MoO^+ с циклопропаном включает первоначальное внедрение Mo^+ в $\text{C}-\text{C}$ -связь, образование металлоцикла, два переноса β -атома водорода на ион металла:



Дальнейшее отщепление H_2 приводит к образованию комплекса MoO^+ -аллен. Данный механизм идентичен механизму, предложенному для иона Mo^+ [13]. Внедрение Mo^+ в $\text{C}-\text{H}$ -связь циклопропана может привести к тем же продуктам реакции, что и внедрение в $\text{C}-\text{C}$ -связь. Однако, как

было отмечено выше, внедрение в $\text{C}-\text{C}$ -связь термодинамически предпочтительно.

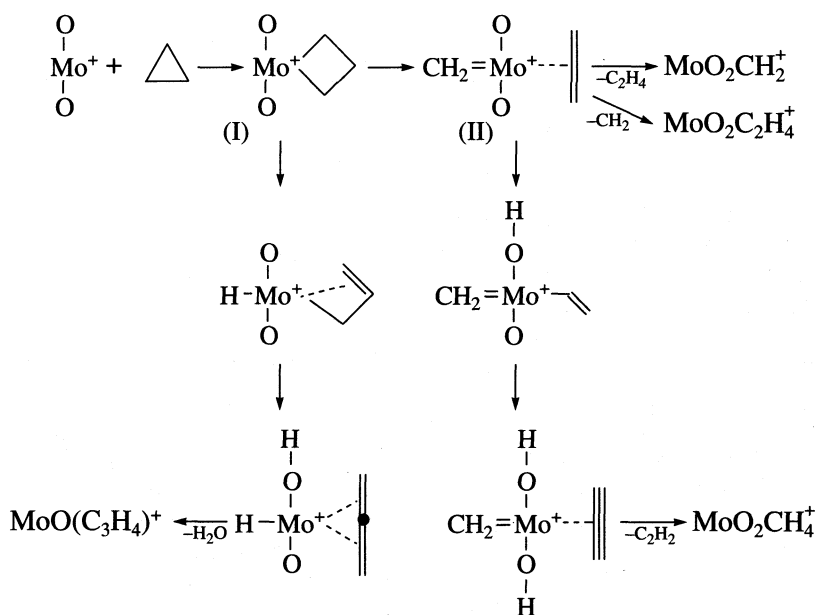
Реакционная способность MoO_2^+ в реакциях с циклопропаном сильно отличается от реакционной способности ионов Mo^+ и MoO^+ . Данные таблицы показывают, что MoO_2^+ легко теряет один кислородный лиганд, образуя $\text{MoOC}_3\text{H}_4^+$ и воду



Однако реакция окислительного дегидрирования циклопропана не является основным путем реакции MoO_2^+ . Предпочтительней оказывается внедрение в $\text{C}-\text{C}$ -связь циклопропана, приводящее к разрушению углеродного скелета и образованию металл-карбеновых частиц



Предполагаемый механизм образования металл-карбеновых частиц представлен на схеме:

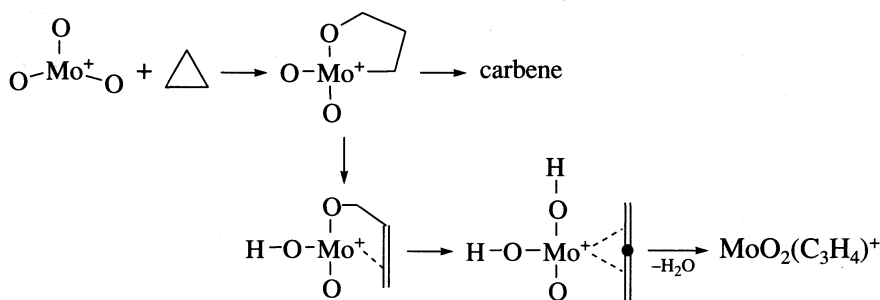


Первоначально Mo^+ внедряется в $\text{C}-\text{C}$ -связь циклопропана, образуя интермедиат I. Атака Mo^+ по одной из связей в металлоцикле приводит к образованию интермедиата II, в котором может отщепиться как этилен, так и CH_2 (6). Однако превращение интермедиата I в интермедиат II – реакция [2 + 2] присоединения, запрещенная по правилу симметрии Вудворда–Гоффмана. Теоретические

рассмотрения подобных систем показали, что такое превращение становится возможным, когда связь имеет преимущественно d -характер [17]. Таким образом, различие в реакционной способности MoO^+ и MoO_2^+ можно объяснить тем, что связь в ионе MoO^+ имеет больше s -характер, чем в ионе MoO_2^+ . Образование продукта реакции $\text{MoO}_2\text{CH}_4^+$

происходит при дальнейшем дегидрировании интермедиата II. Нейтральным продуктом данной реакции, вероятней всего, является ацетилен. На схеме также показан механизм окислительного дегидрирования циклопропана. Он, в целом, идентичен механизму реакции ионов Mo^+ и MoO^+ с $c\text{-C}_3\text{H}_6$. По мере уменьшения числа свободных координационных мест на ионе молибдена предпочтительнее становится присоединение атома водорода не к иону металла, а к кислородному лиганду.

Расщепление достаточно прочной OMo^+-O связи компенсируется энергией, высвобождающейся при образовании молекулы воды. Mo^+ имеет пять d -электронов, что позволяет образовывать пять ковалентных связей в реакциях. В растворе предполагается, что имеет место наличие двойных связей между молибденом и кислородом. Однако для объяснения образования продуктов реакций в газовой фазе необходимо на некоторых стадиях предположить образование одианарных связей Mo^+-O .



Для ионов оксидов молибдена, содержащих два и три атома металла, сохраняются те же пути реакции, что и для мономеров, а именно дегидрирование циклопропана и образование карбеновых частиц (таблица). Увеличение размера частиц не влияет на реакционную способность ионов оксидов молибдена с циклопропаном. Для Mo_2O_4^+ основной является реакция образования $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{CH}_2^+$, проходящая с отщеплением молекулы этилена. Образование других карбеновых частиц не обнаружено.

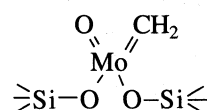
Ионы Mo_2O_5^+ и Mo_3O_8^+ , эквивалентные по структуре MoO_2^+ , вступают в те же взаимодействия, что и MoO_2^+ . Наблюдаются некоторые различия в распределении продуктов реакций, в случае Mo_3O_8^+ не происходит образования продукта $\text{Mo}_3\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_4)^+$. Можно предположить, что реакция протекает по тому же механизму, что и для MoO_2^+ . Координационно-насыщенные ионы оксидов молибдена Mo_2O_6^+ и Mo_3O_9^+ вступают толь-

Исходя из изложенного выше, в ионе MoO_3^+ один кислородный лиганд формально должен иметь одинарную связь с ионом молибдена, т.е. MoO_3^+ должен представлять собой ион-радикал, обладающий повышенной реакционной способностью. Видимо, этим объясняется наблюдаемое увеличение скорости реакции MoO_3^+ с циклопропаном [16].

Поскольку в MoO_3^+ все координационные места у Mo^+ заняты, реакции должны протекать с внедрением Mo^+-O -фрагмента в $\text{C}-\text{C}$ -связь циклопропана. Также возможна первоначальная потеря одного кислородного лиганда, что достаточно вероятно, поскольку третий кислородный лиганд связан менее прочно, чем предыдущие [12]. Отсутствие свободных координационных мест препятствует образованию карбеновых частиц

ко в реакцию окислительного дегидрирования циклопропана, как и их аналог – MoO_3^+ . Отрыв кислородного лиганда для этих оксидов может происходить более легко, поскольку с увеличением размера иона связь Mo^+-O ослабляется.

Таким образом, полученные результаты показывают, что дегидрирование циклопропана может протекать на одном атоме молибдена, окруженном кислородными лигандами. В реакции образования карбеновых частиц активны только координационно ненасыщенные атомы молибдена. Присутствие рядом другого атома Mo может привести к уменьшению энергии связи Mo^+-O , с одной стороны, и к стерическим затруднениям, с другой стороны. Энергия связи $\text{Mo}=\text{CH}_2$ в комплексе, представленном на схеме



по данным работы [18] равна 104 ккал/моль, т.е. находится в хорошем согласии с эксперименталь-

ными газофазными данными, полученными методом ИЦР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (гранты RBG 000 и RBG 300).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haber J.* Chemistry and Uses of Molybdenum // Proc. of the Third Int. Conf.; Climax Molybdenum Co.: Ann Arbor, MI, 1979. P. 114.
2. *Sheldon R., Kochi J.* Metal Catalyser Oxidation of Organic Compounds. Acad. Press, 1970.
3. *Parent D.C., Anderson S.L.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 3. P. 1541.
4. *Smith D., Adams N.G.* Gas-Phase Ion Chemistry / Ed. by M. Bowers. N.Y.: Acad. Press, 1979. V. 1.
5. *Cassady C.J., Weil D.A., McElvany S.W.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 691.
6. *Maleknia S., Brodbelt, Pope K.* // J. Amer. Soc. Mass. Spectrom. 1991. V. 2. P. 212.
7. *Eller K., Schwarz H.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1121.
8. *Jackson T.C., Jacobson D.B., Freiser B.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1252.
9. *Kang H., Beauchamp J.L.* // Ibid. 1986. V. 108. № 19. P. 5663.
10. *Irikura K.K., Beauchamp J.L.* // Ibid. 1989. V. 111. № 1. P. 75.
11. *Jackson T.C., Carlin T.J., Freiser B.S.* // Ibid. 1986. V. 108. P. 1120.
12. *Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Zamaraev K.I.* // Cat. Lett. 1993. V. 21. P. 353.
13. *Shilling J.B., Beauchamp J.L.* // Organometallics. 1988. V. 7. № 1. P. 194.
14. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электроду / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
15. *Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Momot K.I., Zamaraev K.I.* // Organometallics. 1994. V. 13. P. 2536.
16. *Cassady C.J., McElvany S.W.* // Ibid. 1992. V. 11. № 7. P. 2367.
17. *Steigerwald M.L., Goddard W.A. III* / J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 2. P. 308.
18. *Kazansky V.B., Shelimov B.N., Vikulov K.A.* // Proc. X Intern. Congr. on catalysis. (Budapest, 1992), Budapest: Akad. Kiado, 1993. V. A. P. 515.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:541.515

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ РАДИКАЛОВ $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{X}_2$, “ПРИВИТЫХ” К АКТИВИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА

© 2001 г. В. И. Пергушов

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

Поступила в редакцию 29.03.2000 г.

Получены данные о временах вращательной подвижности “привитых” радикалов структуры $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{X}_2$ в широком температурном интервале, позволившие оценить энергии активации движений, приводящих к усреднению зеемановского и сверхтонкого взаимодействий в радикалах такого типа при повышении температуры.

Результаты исследований динамики “привитых” радикалов могут оказаться полезными, например при изучении свойств состояний, возникающих при взаимодействии радикалов с потенциальным полем поверхности, или при анализе закономерностей химических процессов, протекающих на поверхности твердых тел или в адсорбционных слоях [1, 2]. Очевидно, что подвижность парамагнитной частицы (радикала) должна зависеть от подвижности молекул окружающей среды, свойств поверхности твердого тела и многих других факторов, поэтому радикал может служить своеобразным “датчиком” структурной и динамической информации о своем локальном окружении [1, 3].

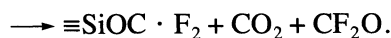
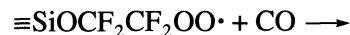
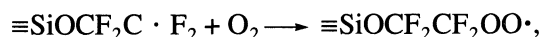
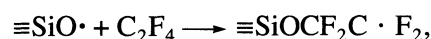
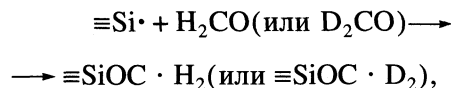
Практически во всех работах при исследовании химической динамики (в основном вращательной или реже трансляционной подвижности) адсорбированных, либо “привитых” к поверхности твердого тела посредством органического фрагмента парамагнитных частиц и их взаимодействий с поверхностными функциональными группами, адсорбционными и каталитическими центрами использовались нитроксильные радикалы различных типов [1, 4–7].

В настоящей работе приведены результаты изучения вращательной подвижности “привитых” к активированной поверхности аэросила радикалов строения $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{X}_2$ по усреднению анизотропии зеемановского (для $\text{X} = \text{H}, \text{D}$) или сверхтонкого (для $\text{X} = \text{F}$) взаимодействий в широком интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали аэросил А-175, на поверхности которого по известным методикам [8] могли быть получены парамагнитные центры одного типа: E' -центры ($\equiv\text{Si}\cdot$) или концевые атомы кислорода ($\equiv\text{SiO}\cdot$). “Привитые” радикалы $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{X}_2$ получали взаимодействием молекул

соответствующих реагентов из газовой фазы с парамагнитными дефектами, стабилизированными на активированной поверхности аэросила, по следующим реакциям:



Полученные термической деполимеризацией соответствующих параформов в вакуумной установке H_2CO и D_2CO очищали от газообразных продуктов разложения многократным повторением цикла “замораживание–откачка–размораживание”. Тетрафторэтилен с чистотой выше 95% был любезно предоставлен заведующим лабораторией фторполимерных материалов В.П. Мельниковым (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН).

Спектры ЭПР в X-диапазоне регистрировали на радиоспектрометре Е-3 фирмы “Varian”. Для термостатирования образцов при регистрации спектров при температурах, отличных от 77 К, использовали систему, основанную на продувании через дьюаровскую трубку, помещенную непосредственно в резонатор ЭПР-спектрометра, имеющего заданную температуру потока газа (N_2); термостатирование осуществлялось автоматически с помощью стандартной приставки Е-4557-9 фирмы “Varian” (точность термостатирования ± 1 К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Графические реконструкции спектров ЭПР исследованных радикалов, зарегистрированных

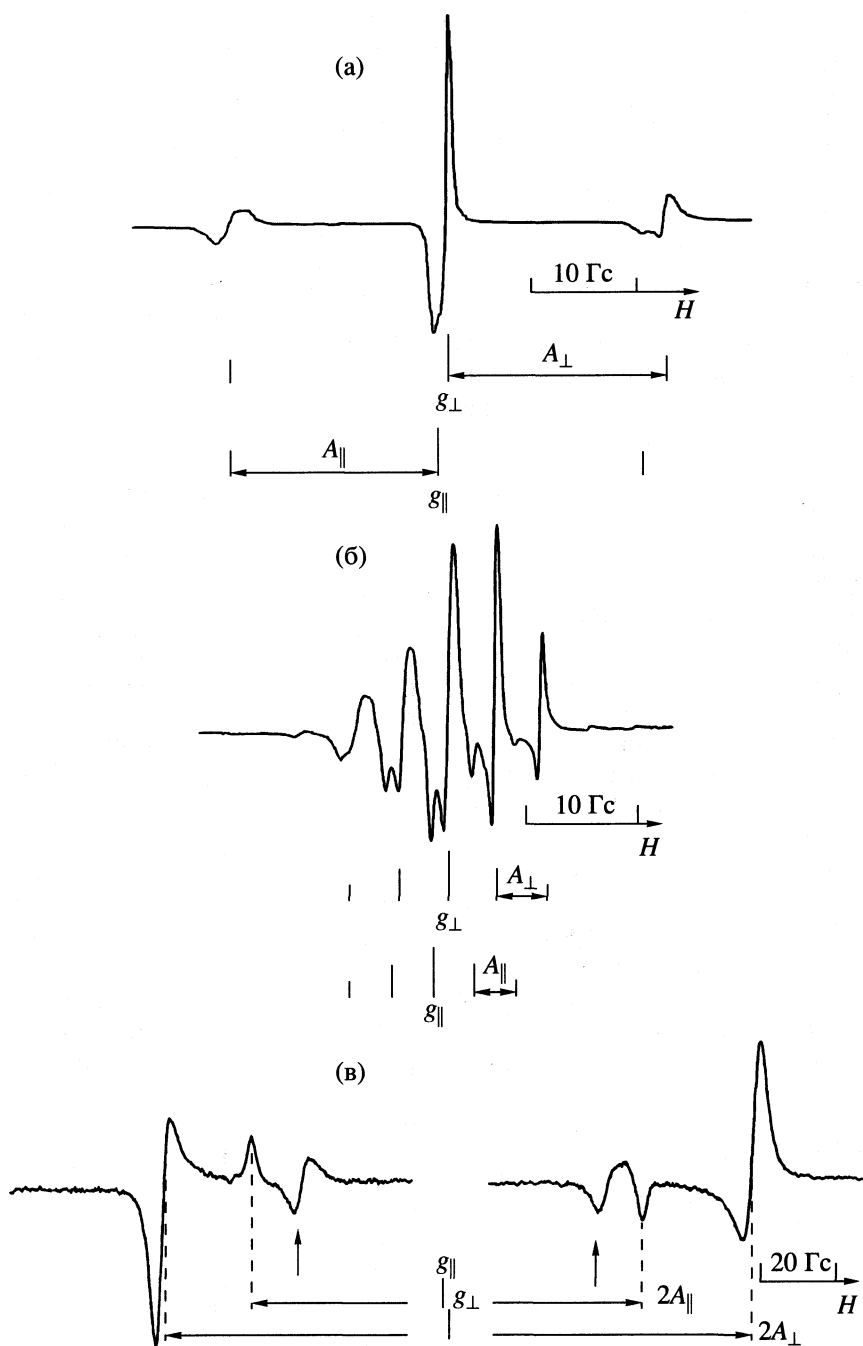


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{X}_2$, где $\text{X} = \text{H}$ (а), D (б), F (в), зарегистрированные при 77 (а, б) и 205 К (в); вертикальными стрелками отмечены компоненты спектра радикалов $\equiv\text{SiO}^{13}\text{C} \cdot \text{O}$.

при низких температурах, показывают для всех изученных радикалов наличие анизотропии g -тензоров и тензоров сверхтонкого взаимодействия (СТВ) при температурах регистрации (рис. 1). Отметим, что анизотропия зеемановского взаимодействия (g -тензора) для радикалов $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{H}_2$ проявляется более отчетливо в интервале температур 140–180 К (подробнее эти данные приведены в [9]), для радикалов $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{D}_2$ – в интервале

от 77 до 200 К. Для радикалов $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{F}_2$ вследствие значительных трудностей технического характера (наложение на центральную компоненту спектров сигналов других парамагнитных центров, таких как $\equiv\text{C}^*$, образующихся при термохимической активации поверхности аэросила [8], и спектра радикала $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{O}$, присутствующего в системе вследствие неполного протекания реакции $\equiv\text{SiO} \cdot$ с C_2F_4 , малая анизотропия g -фактора

Таблица 1. Значения δH_0 , параметров экстраполяционных кривых и величин χ^2 для радикалов $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{X}_2$

X	δH_0 , Гс	P_1	P_2	P_3	χ^2
H	1.4	1.4 ± 0.2	0.03 ± 0.02	0.019 ± 0.002	0.00628
D	1.2	1.21 ± 0.04	0.011 ± 0.005	0.019 ± 0.001	0.00075
F	27.7	27.74 ± 0.06	0.00019 ± 0.00014	0.0243 ± 0.0007	0.03731

(см. графическую реконструкцию спектра), усложнение формы центральной компоненты спектра радикала вследствие значительной величины расщепления второго порядка [10]) определение анизотропии g -фактора затруднено, тогда как анизотропия СТВ на ядрах фтора прекрасно проявляется в форме низко- и высокопольной компонент спектра ЭПР радикала.

Для всех радикалов при повышении температуры наблюдается частичное или практически полное усреднение анизотропии зеемановского и сверхтонкого взаимодействий. При комнатной температуре спектр радикалов $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{H}_2$ представляет собой триплет с расщеплением 19.9 Гс и соотношением интенсивностей между линиями с соответствующими значениями суммарного ядерного спина m_I : $\approx 0.61(m_I = +1) : 2(m_I = 0) : 0.89(m_I = -1)$, а спектр радикалов $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{D}_2$ – квинтет с расщеплением ≈ 3.1 Гс и соотношением интенсивностей между линиями $\approx 0.75(m_I = +2) : 1.83(m_I = +1) : 3(m_I = 0) : 1.92(m_I = -1) : 0.92(m_I = -2)$. В спектре радикалов $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{F}_2$ при повышении температуры от 205 до 375 К наблюдается лишь частичное уменьшение анизотропии константы СТВ: разность $A_{\perp} - A_{\parallel}$ уменьшается от ≈ 27.5 до ≈ 25.6 Гс.

Таблица 2. Характеристические времена вращательной подвижности ($\tau \times 10^8 \text{ c}^{-1}$) “привитых” радикалов $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{X}_2$ при различных температурах

T, К	X = H	X = D	T, К	X = F
77	15.8	18.1	205	6.2
129		16.2	227	4.8
141	8.9	14.5	251	3.8
153		12.2	272	2.9
162	7.9	11.2	282	2.5
173		10.3	292	2.3
185	6.4	9.1	300	2.0
196		8.7	336	1.3
205	6.1	7.9	358	1.0
215		7.8	378	0.8
			400	0.6

Примечание. Максимальные относительные ошибки при расчете характеристических времен вращательного движения изученных радикалов составили $\sim \pm 10\%$.

На наш взгляд, эти экспериментально наблюдаемые факты дают возможность достаточно простой оценки характеристических времен τ вращательной подвижности “привитых” радикалов, аналогично сделанной нами ранее [9], по величине усреднения анизотропии g -тензора (для $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{H}_2$ и $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{D}_2$) или по величине усреднения анизотропии тензора СТВ (для $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{F}_2$):

$$\tau = \left\{ (1/\sqrt{2})\gamma [(\delta H_0)^2 - (\delta H_e)^2]^{1/2} \right\}^{-1}, \quad (1)$$

где δH_0 и δH_e – расстояния между линиями (в единицах напряженности магнитного поля) в отсутствие и при наличии взаимных переходов между параллельной и перпендикулярной ориентациями радикалов, $\gamma = 1.76 \times 10^7$ рад/(с Гс) – гиромагнитное отношение для свободного электрона.

Необходимые для расчетов значения δH_0 были определены из экспериментальных данных по зависимости δH_e от температуры (для описания выбрана экстраполяционная зависимость в виде $\delta H_e = P_1 - P_2 \exp(P_3 T)$, где P_1, P_2, P_3 – параметры) для каждого из радикалов: $\delta H_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \delta H_e |_{T \rightarrow 0} = P_1 - P_2$ (табл. 1).

Адекватность описания температурной зависимости δH_e характеризуется значением параметра χ^2 [11], величина которого указывает на удовлетворительное соответствие экспериментальных данных полученным экстраполяционным уравнениям. Кроме того, отметим, что, как и следовало ожидать, значения δH_0 для радикалов $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{H}_2$, $\equiv \text{SiOC} \cdot \text{D}_2$ в пределах интервалов ошибок равны между собой.

Рассчитанные по формуле (1) значения характеристических времен вращательной подвижности τ радикалов при разных температурах приведены в табл. 2. На рис. 2 представлены экспериментальные данные в координатах $\ln(1/\tau) - 1/T$. Нелинейность полученных зависимостей, по-видимому, указывает на то, что усреднение магнитно-резонансных параметров радикалов при повышении температуры происходит при участии нескольких типов движений. (У автора был большой соблазн описать единой зависимостью полученные экспериментальные данные для изученных радикалов – радикалов одного типа, но разных по своей химической природе.) Такое утверждение достаточно очевидно, поскольку усреднение анизотропии зеемановского и сверхтонкого взаимодействий в радикалах может происходить как

вследствие вращательного (или колебательного) движения вокруг двух связей (Si–O и C–O), так и за счет деформационных колебаний угла Si–O–C, который в молекулах алкилсилоксанов может меняться в достаточно широких пределах [12]: от 120° до 132°. Участие только одного типа движения, например, вращения радикального фрагмента вокруг связи Si–O, может привести только к аксиальной симметрии анизотропных взаимодействий, поскольку хорошо известно [см., например, 13], что тензоры СТВ α -атомов водорода и фтора имеют трехосную симметрию.

Отчетливое проявление аксиальной анизотропии g -тензора и тензора СТВ для радикалов $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{H}_2$ и $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{D}_2$ при 77 К (рис. 1а, 1б) и тензора СТВ для радикалов $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{F}_2$ (рис. 1в) при 205 К свидетельствует о том, что при этих температурах в радикалах уже реализуется один тип движения. Можно полагать, что при низких температурах основным типом движения является вращение фрагментов радикалов вокруг связи Si–O. Такое предположение, по-видимому, справедливо, поскольку известно [14, 15], что энергетические барьеры вращения вокруг связи Si–O в молекулах алкилсилоксанов в газовой фазе низки (1–2 кДж/моль).

При повышении температуры в процесс усреднения магнитно-резонансных параметров могут “включаться” другие типы движения фрагментов радикалов (одним из них для изученных радикалов может быть вращение или колебание с большой амплитудой фрагментов радикалов вокруг связи C–O), что приводит, на наш взгляд, к отклонению от линейной зависимости экспериментальных данных в координатах $\ln(1/\tau) - 1/T$.

Оценка величины барьера вращения при низкой температуре (вокруг связи Si–O) для радикалов по выражению $\nu \approx \nu_0 \exp(-E/RT)$, где $\nu \approx 5 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$ ($\ln \nu \equiv \ln(1/\tau) = 15.5$), $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ c}^{-1}$ и $T = 77 \text{ K}$, приводит к величине $E \approx 7 \text{ кДж/моль}$, а аналогичная оценка величины барьера вращения при высокой температуре (вокруг связи C–O (?), $\nu \approx 3 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ ($\ln \nu \approx 19.5$), $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ c}^{-1}$ и $T \approx 500 \text{ K}$) дает $\approx 32 \text{ кДж/моль}$.

Столь большая величина энергии активации вращения вокруг связи C–O может быть связана с тем, что в радикалах существует возможность сопряжения неспаренного электрона, локализованного в основном на p_z -орбитали атома углерода, с неподеленными парами электронов атомов кислорода и фтора. Свидетельством того, что такое взаимодействие в радикалах существует, является несколько меньшая длина связи C–O (по данным расчета методом РМЗ; для приближенного описания поверхностного атома кремния в решетке диоксида кремния при квантово-химических расчетах взят фрагмент F_3Si [16]) в них по

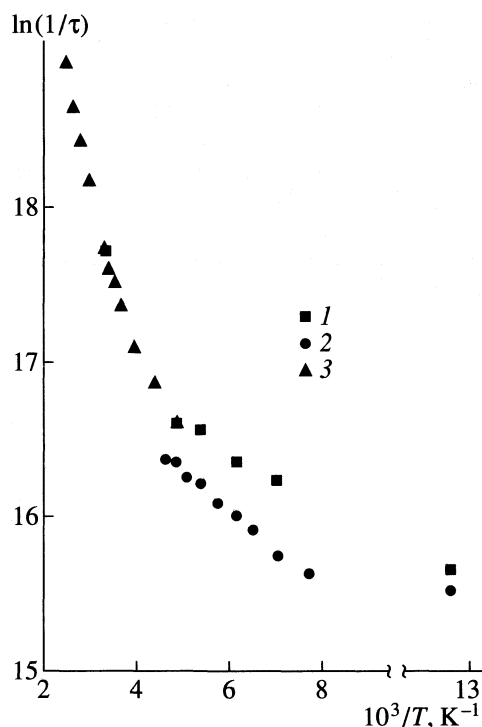


Рис. 2. Зависимости характеристических времен вращательной подвижности радикалов $\equiv\text{SiOC} \cdot \text{X}_2$, где X = H (1), D (2), F (3), от температуры в координатах уравнения Аррениуса.

сравнению с 0.1392 нм для молекулы F_3SiOCH_3 [17] (0.1325 нм для радикала $\text{F}_3\text{SiOC} \cdot \text{H}_2$ и 0.1316 нм для радикала $\text{F}_3\text{SiOC} \cdot \text{F}_2$), т.е. в радикалах связь O–C имеет отчасти кратный характер.

Автор выражает признательность Н.Ю. Осокиной и Е.Г. Евтихиевой за помощь при проведении эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП “Интеграция” (проект А0114).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубев В.Б., Лунина Е.В., Селивановский А.К. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 5. С. 792.
2. Пергушов В.И., Бучаченко А.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 613.
3. Forbes M.D.E., Ruberu S.R., Dukes K.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 16. P. 7299.
4. Евреинов В.И., Голубев В.Б., Лунина Е.В. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 966.
5. Mingalyov P.G., Fadeev A.Yu., Staroverov S.M. et al. // J. Chromatography. 1993. V. 646. P. 267.
6. Ottaviani M.F., Venturi F. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 1. P. 265.
7. Маркарян Г.Л., Лунина Е.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1670.
8. Радциг В.А. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 8. С. 125.

9. Пергушов В.И., Евтихиева Е.Г., Тюрин Д.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 11. С. 2092.
10. Гуляева Л.С., Мельников В.П., Радциг В.А. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 10. С. 1405.
11. Худсон Д. Статистика для физиков (лекции по теории вероятностей и элементарной статистике). М.: Мир, 1967. С. 208.
12. Лазарев А.Н., Игнатъев И.С., Тенишева Т.Ф. Колебания простых молекул со связями Si-O. Л.: Наука, 1980. 159 с.
13. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
14. Durig J.R., Sens M.A., Milani-Nejad F. et al. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 16. P. 1836.
15. Korut J., Wierzbicki A. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 99. P. 116.
16. Радциг В.А., Сенченя И.Н. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 2. С. 322.
17. Durig J.R., Sens M.A., Milani-Nejad F. et al. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 16. P. 1836.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

МЕХАНИЗМ ИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКАНОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ КОМПЛЕКСОМ ВАНАДИЯ И ПИРАЗИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

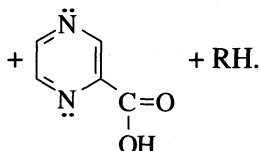
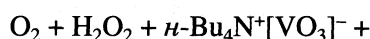
© 2001 г. Ю. Н. Козлов, Г. В. Низова, Г. Б. Шульпин

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 17.07.2000 г.

Установлено, что ванадат-анион в присутствии пиразин-2-карбоновой кислоты (РСА) и пероксида водорода катализирует эффективное окисление алканов кислородом воздуха в ацетонитриле; первичным продуктом реакции является алкилгидропероксид, постепенно разлагающийся в ходе процесса с образованием соответствующих кетона (альдегида) и спирта. Активация алкана по отношению к кислороду связана с атакой гидроксильных радикалов на С–Н-связи алкана, приводящей к образованию алкильных радикалов. Показано, что гидроксильные радикалы возникают в системе при взаимодействии комплекса между оксипроизводным ванадия и РСА с пероксидом водорода; лимитирующей стадией процесса является распад монопероксикомплекса ванадия с РСА, а продуктами его распада – производное V(IV) и гидропероксильные радикалы. Получено удовлетворительное согласие предложенной кинетической модели процесса со всей совокупностью экспериментальных данных. Оценены константы предполагаемых равновесий и константа скорости распада монопероксикомплекса ванадия с РСА.

Одним из методов функционализации чрезвычайно инертных насыщенных углеводородов является их окисление кислородом в присутствии пероксидов при катализе комплексами переходных металлов в растворах в мягких условиях [1–3]. Ранее мы нашли, что ванадат-анион в растворе ацетонитрила катализирует эффективное окисление насыщенных углеводородов кислородом воздуха в присутствии пероксида водорода при низких температурах (20–70°C) [4–19]. Обязательное условие реакции – присутствие в качестве сокатализатора пиразин-2-карбоновой кислоты (сокращенно РСА или рсаН, где рса[–] – анион пиразин-2-карбоновой кислоты) в концентрациях, в несколько раз превышающих концентрацию комплекса ванадия. Таким образом, полная каталитическая система включает в себя окислитель (кислород), промотор (пероксид водорода), катализатор (ванадат-анион), сокатализатор (РСА) и окисляемый субстрат (алкан, RH):



Первичный продукт реакции – алкилгидропероксид разлагается в ходе процесса с образованием соответствующих карбонильного соединения (кетона или альдегида) и спирта. В начальный период реакции, особенно при низкой температуре,

в растворе обнаруживается лишь алкилгидропероксид. С применением меченого молекулярного кислорода было показано, что кислород воздуха входит в состав образовавшегося алкилгидропероксида [17]. Методом спиновых ловушек удалось продемонстрировать, что взаимодействие пероксида водорода с комплексом ванадия в присутствии РСА сопровождается образованием гидроксильных радикалов [8]. Исследование селективностей в окислении различных алканов, а также конкурирующего окисления бензола и ряда спиртов свидетельствовало, что окислительное действие изучаемой системы связано с образованием гидроксильных радикалов [8]. В настоящей работе на основании анализа кинетических закономерностей образования циклогексилгидропероксида при каталитическом разложении пероксида водорода комплексами ванадия с РСА в присутствии O₂ обсуждается механизм генерирования гидроксильных радикалов, индуцирующих окисление циклогексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию проводили в стеклянном цилиндрическом сосуде, окруженном рубашкой, через которую пропускали воду из термостата. Объем реакционного раствора 5 мл. Через определенные промежутки времени отбирали образцы реакционного раствора (0,2 мл), которые после обработки (в течение 10–20 мин) избытком твердого трифенилфосфина подвергали анализу методом газожидкостной хроматографии. При восстановлении

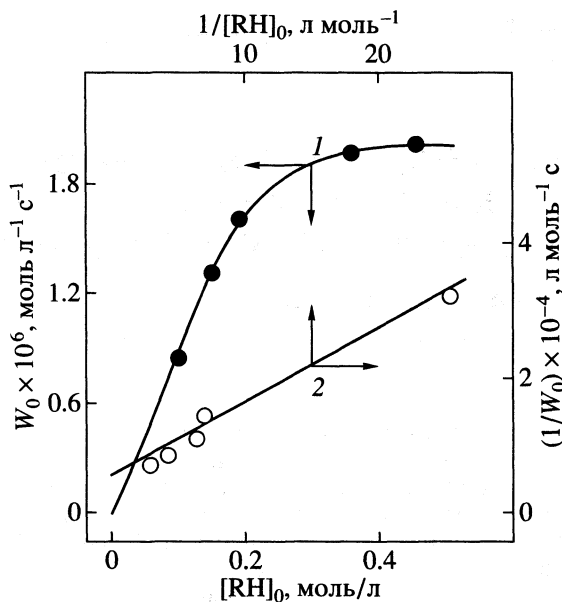


Рис. 1. Зависимость начальной скорости окисления циклогексана W_0 от его начальной концентрации (1) и ее анаморфоза (2), полученная в соответствии с уравнением (1). Условия реакции: $[\mu\text{-Bu}_4\text{NVO}_3]_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{PCA}]_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.20$ моль/л, 40°C .

раствора трифенилфосфином алкилгидропероксид количественно превращается в соответствующий ему спирт. Использувавшийся в качестве растворителя ацетонитрил перегоняли перед опытом над пентаоксидом фосфора. Пероксид водорода вводили в реакцию в виде 38%-ного (12.5 моль/л) раствора в воде.

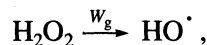
Использовали хроматограф ЛХМ-80-6 с колонками длиной 2 м, содержащими 5% Carbowax 1500 на 0.25–0.315 мм Inerton AW-HMDS; газ-носитель – аргон. Калибровку хроматограмм проводили с использованием образцов соединений, являющихся продуктами окисления циклогексана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего необходимо отметить, что классический цепной механизм индуцированного окисления циклогексана со скоростями, равными экспериментально наблюдаемым для описываемой системы (3×10^{-6} моль л^{-1} с^{-1}), невозможен при 60°C . Это связано с низкой реакционной способностью циклогексилпероксильных радикалов, а, следовательно, и низким значением параметра окисляемости углеводорода по цепному механизму. Действительно, согласно [20], он равен 6.6×10^{-5} моль $^{-1/2}$ $\text{л}^{1/2}$ $\text{с}^{-1/2}$ при 60°C . При таком значении параметра окисляемости углеводорода наблюдаемая скорость окисления циклогексана (3×10^{-6} моль л^{-1} с^{-1}) при его концентрации 1 моль/л

будет достигнута, когда скорость иницирования равна 2×10^{-3} моль л^{-1} с^{-1} . Таким образом, длина цепи такого процесса много меньше единицы, т.е. процесс не является цепным. В пользу нецепного характера окисления циклогексана в изучаемых условиях свидетельствует также тот факт, что при высокой концентрации углеводорода, когда скорость его окисления перестает зависеть от его начальной концентрации, выход гидропероксида соответствует количеству израсходованного пероксида водорода [12].

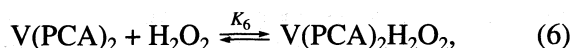
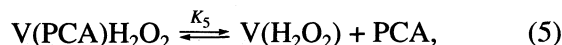
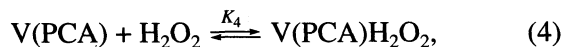
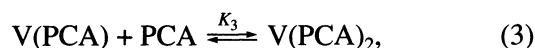
Наблюдаемая зависимость скорости окисления циклогексана (рис. 1, кривая 1) соответствует конкуренции циклогексана и растворителя (ацетонитрила) за одну и ту же окислительную частицу – гидроксильный радикал:



$$\frac{d[\text{RH}]}{dt} = W_g / \left(1 + \frac{k_2[\text{CH}_3\text{CN}]}{k_1[\text{RH}]} \right). \quad (1)$$

Обработка данных, изображенных на рис. 1 (кривая 1), в соответствии с уравнением (1) позволяет определить $W_g = 2.5 \times 10^{-6}$ моль л^{-1} с^{-1} (как отрезок, отсекаемый прямой 2 на оси ординат) и отношение констант скорости $k_2/k_1 = 8.3 \times 10^{-3}$ (из отношения величин тангенса угла наклона к отрезку на оси ординат для прямой 2). Величина W_g соответствует максимальной скорости окисления циклогексана при его высокой концентрации, а отношение k_2/k_1 близко к отношению констант скорости взаимодействия ацетонитрила и циклогексана с радикалами HO^\cdot . Согласно данным [21, 22], $k_2 = 3.5 \times 10^6$ моль $^{-1}$ л с^{-1} , а $k_1 = 3.0 \times 10^8$ моль $^{-1}$ л с^{-1} , т.е. $k_2/k_1 = 1.2 \times 10^{-2}$.

Ранее было показано, что ванадат-анионы образуют комплексы с одной и двумя молекулами PCA, а в присутствии пероксида водорода возникают как пероксокомплексы ванадия(V), так и пероксопроизводные комплексов ванадия с PCA [19]. Основываясь на этих данных, можно предположить следующую последовательность стадий комплексообразования в рассматриваемой системе:



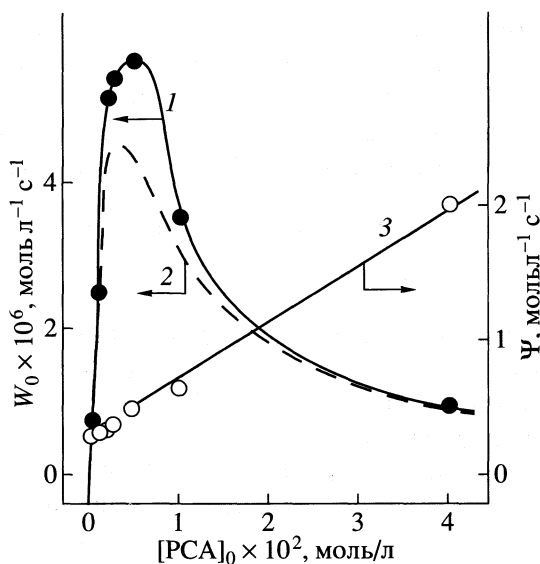


Рис. 2. Экспериментальная зависимость начальной скорости окисления циклогексана W_0 от исходной концентрации PCA (1), та же зависимость, полученная при расчете в соответствии с уравнением (12) (2) и линейная анаморфоза экспериментальной зависимости (3) в координатах Ψ – $[PCA]_0$, где Ψ задано уравнением (14а). Условия реакции: $[n\text{-Bu}_4\text{NVO}_3]_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, $[C_6H_{10}]_0 = 0.46$ моль/л, $[H_2O_2]_0 = 0.20$ моль/л, 40°C .

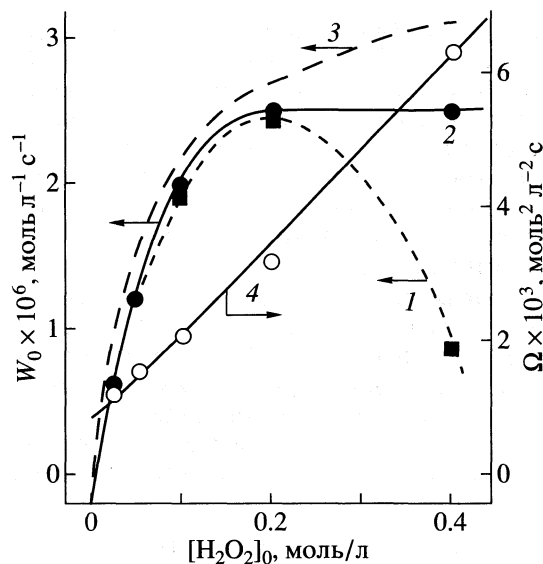
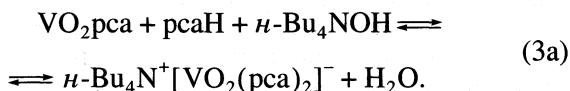
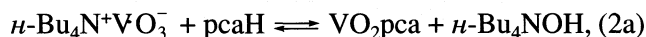


Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления циклогексана W_0 от исходной концентрации H_2O_2 (1), та же зависимость, полученная с учетом тормозящего влияния воды, вносимой вместе с H_2O_2 (2), расчетная кривая, полученная с использованием уравнения (12) (3), и линейная анаморфоза экспериментальной зависимости (4) в координатах Ω – $[H_2O_2]_0$, где Ω задано уравнением (12а). Условия реакции: $[n\text{-Bu}_4\text{NVO}_3]_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, $[PCA]_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, $[C_6H_{10}]_0 = 0.46$ моль/л, 40°C .

Поскольку было продемонстрировано, что при $[PCA]_0 > [V]_0$ (выражения в квадратных скобках соответствуют начальным концентрациям PCA и комплекса ванадия соответственно) не связанные с PCA ионы ванадия в растворе практически отсутствуют, мы пренебрегли концентрацией V по сравнению с концентрацией его комплексов в уравнении баланса. Первые два уравнения (2) и (3) преднамеренно упрощают ситуацию. Действительно, реальная стехиометрия этих стадий должна отражаться соответственно уравнениями



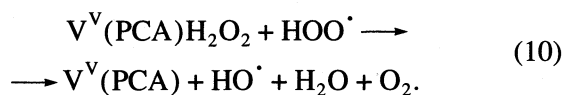
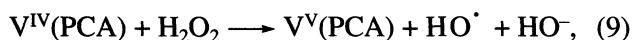
В соответствии с уравнением (2а), взаимодействие тетрабутиламмонийной соли ванадат-аниона с PCA приводит к выделению $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$, который далее используется в реакции (3а) при вхождении второй молекулы PCA в координационную сферу ванадия. В специальных экспериментах мы показали, что добавляемый в небольших концентрациях тетрабутиламмониевый катион (вводился в реакцию в виде соли PCA) не влияет на скорость реакции. Вода, присутствующая в значительных концентрациях, несколько замедляет процесс окисления алкана (см. ниже), однако, ко-

личество воды, выделяемой в соответствии с реакцией (3а), не должно превышать 10^{-4} моль/л (стандартная концентрация производного ванадия, использовавшаяся в наших работах). Приведенные аргументы дают нам основание заменить при кинетических расчетах уравнения (2а) и (3а) более простыми уравнениями (2) и (3), в которых PCA рассматривается как единый лиганд, присоединяемый или замещаемый в ходе процесса.

На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость скорости окисления циклогексана от концентрации PCA. Увеличение скорости реакции при малых добавках сокатализатора однозначно указывает на то, что генерация гидроксильных радикалов связана с образованием комплексов ванадия с PCA. Колоколообразный вид кривой 1 на рис. 2 в рамках приведенной схемы (2)–(7) соответствует тому, что в лимитирующей стадии процесса участвует комплекс ванадия, содержащий одну молекулу PCA. В то же время комплексы ванадия с двумя молекулами PCA, либо вообще не содержащие этого лиганда, каталитически гораздо менее активны. Максимум имеет и зависимость скорости реакции от концентрации пероксида водорода (рис. 3, кривая 1). Как показали специальные эксперименты, добавки воды тормозят процесс окисления циклогексана. Уменьшение скорости реакции при высоких концентрациях H_2O_2 оказалось связанным с увеличением

концентрации H_2O , вводимой в реакционный раствор вместе с H_2O_2 (обычно мы использовали 38%-ный водный раствор пероксида водорода). Учет этого эффекта показал, что при неизменной концентрации H_2O скорость реакции с увеличением концентрации H_2O_2 стремится к предельной величине (кривая 2 на рис 3). Это означает, что каталитически активным является монопероксокомплекс ванадия.

Учитывая вывод о радикальном нецепном механизме окисления циклогексана и рассмотренные выше данные рис. 2 и 3, мы полагаем, что лимитирующей стадией процесса является мономолекулярное превращение комплекса $\text{V}(\text{PCA})\text{H}_2\text{O}_2$. Таким образом, возникновение гидроксильных радикалов возможно в результате последовательности стадий:



$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \frac{2k_8K_4[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{PCA}]_0[\text{V}]_0}{K_3(1 + K_6[\text{H}_2\text{O}_2]_0)[\text{PCA}]_0^2 + (1 + K_4[\text{H}_2\text{O}_2]_0)[\text{PCA}]_0 + K_4K_5[\text{H}_2\text{O}_2]_0}. \quad (12)$$

Для проверки соответствия предложенного кинетического выражения экспериментальным данным была изучена зависимость $d[\text{ROOH}]/dt$ от $[\text{V}]_0$ при условии $[\text{V}]_0/[\text{PCA}]_0 \leq 1/4$ и количественно проанализированы данные рис. 2 и 3. Во-первых, в соответствии с кинетическим выражением (12), как свидетельствуют наши данные, скорость реакции пропорциональна концентрации ванадия. Во-вторых, экспериментальные данные подтверждают предсказываемую выражением (12) зависимость скорости реакции от концентрации H_2O_2 . Согласно (12), зависимость функции

$$\Omega = [\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{V}]_0[\text{PCA}]_0/W \quad (12a)$$

от $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ должна быть линейной. Прямая 4 на рис. 3 демонстрирует хорошее согласие модели, т.е. уравнения (12), с экспериментальными данными. В-третьих, зависимость скорости реакции от концентрации PCA также соответствует предложенному кинетическому выражению (12). Действительно, согласно уравнению (12), максимальное значение скорости реакции при заданной концентрации пероксида водорода достигается при значении концентрации PCA, определяемой выражением

$$\begin{aligned} [\text{PCA}]_{\text{max}} &= \\ &= [K_4K_5[\text{H}_2\text{O}_2]_0/K_3(1 + K_6[\text{H}_2\text{O}_2]_0)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Лимитирующей скоростью является реакция (8). Поскольку при высокой концентрации циклогексана все возникающие в системе гидроксильные радикалы взаимодействуют с этим углеводородом, то скорость реакции может быть выражена как

$$\begin{aligned} W &= -d[\text{RH}]/dt = -d[\text{ROOH}]/dt = \\ &= 2k_8[\text{V}(\text{PCA})\text{H}_2\text{O}_2]. \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, чтобы получить кинетическое выражение для скорости процесса, достаточно установить зависимость $[\text{V}(\text{PCA})\text{H}_2\text{O}_2]$ от исходных концентраций реагентов. В квазиравновесном приближении значение $[\text{V}^{\text{V}}(\text{PCA})\text{H}_2\text{O}_2]$ может быть легко получено, если принять $[\text{PCA}]_0/[\text{V}]_0 > 4$, т.е. $[\text{PCA}]_0 - [\text{V}]_0 \approx [\text{PCA}]_0$, $[\text{V}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \ll 1$ и $[\text{V}^{\text{V}}] \gg [\text{V}^{\text{IV}}]$. Используя полученное выражение для квазиравновесной концентрации частицы $\text{V}^{\text{V}}(\text{PCA})\text{H}_2\text{O}_2$, получим следующее кинетическое выражение для начальной скорости реакции:

Используя соотношение (13) и кинетическое выражение для скорости реакции (12), можно получить уравнение

$$\begin{aligned} \frac{[\text{V}]_0[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{PCA}]_0 - [\text{PCA}]_{\text{max}}} \left\{ \frac{[\text{PCA}]_0}{W} - \frac{[\text{PCA}]_{\text{max}}}{W_{\text{max}}} \right\} &= \\ &= \frac{1}{2k_8K_4} \{ (1 + K_4[\text{H}_2\text{O}_2]_0) + \\ &+ K_3(1 + K_6[\text{H}_2\text{O}_2]_0)([\text{PCA}]_0 + [\text{PCA}]_{\text{max}}) \}. \end{aligned} \quad (14)$$

Значение левой части уравнения (14), легко рассчитываемое по экспериментальным данным, должно быть линейной функцией концентрации PCA при фиксированной концентрации H_2O_2 . Такая зависимость параметра

$$\Psi = \frac{[\text{V}]_0[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{PCA}]_0 - [\text{PCA}]_{\text{max}}} \left\{ \frac{[\text{PCA}]_0}{W} - \frac{[\text{PCA}]_{\text{max}}}{W_{\text{max}}} \right\} \quad (14a)$$

от концентрации PCA действительно наблюдается на рис. 2 (прямая 3).

Наконец, зависимости скорости реакции от $[\text{V}]_0$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ и $[\text{PCA}]_0$ удовлетворительно описываются, если принять следующие значения для констант равновесий (л моль⁻¹): $K_3 = 0.16$; $K_4 = 0.55$; $K_5 = 8 \times 10^{-3}$; $K_6 = 5.7 \times 10^3$ и константы скорости

$k_8 = 0.4 \text{ с}^{-1}$. Результаты таких расчетов проиллюстрированы кривой 2 на рис. 2 и кривой 3 на рис. 3. Итак, предложенная кинетическая схема процесса удовлетворительно описывает всю совокупность экспериментальных данных, т.е. правильно отражает основные черты исследуемого процесса.

При невысоких концентрациях H_2O_2 и ПСА ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \leq 0.1$ моль/л, $[\text{PSA}]_0 \leq 2 \times 10^{-3}$ моль/л) и $10 \geq [\text{PSA}]_0/[\text{V}]_0 \geq 4$ кинетическое выражение (12) можно упростить:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \frac{2k_8K_4[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{PSA}]_0[\text{V}]_0}{[\text{PSA}]_0 + K_4K_5[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \quad (15)$$

С учетом численных значений полученных констант оно принимает вид

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \frac{0.44[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{PSA}]_0[\text{V}]_0}{[\text{PSA}]_0 + 0.44 \times 10^{-3}[\text{H}_2\text{O}_2]_0} \quad (16)$$

и легко может быть использовано для расчета ожидаемых величин скоростей окисления циклогексана.

При малой концентрации H_2O_2 выражение для скорости реакции еще более упрощается:

$$d[\text{ROOH}]/dt = 2k_8K_4[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{V}]_0 \quad (17)$$

Именно при таких условиях была изучена температурная зависимость скорости окисления циклогексана. Согласно полученным данным, эффективная энергия активации процесса, определяемая как сумма истинной энергии активации мономолекулярного распада комплекса $\text{V}(\text{PSA})\text{H}_2\text{O}_2$ и энтальпии равновесия (4), равна 17.6 ± 2 ккал/моль, а эффективное значение предэкспоненциального множителя для эффективной константы скорости (k_8K_4) равно 3.6×10^{11} л моль $^{-1}$ с $^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32015а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995. 400 с.
2. Shilov A.E., Shul'pin G.B. // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 2879.
3. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes. Dordrecht; Boston; L.: Kluwer, 2000. 548 p.
4. Shul'pin G.B., Nizova G.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1992. V. 48. P. 333.
5. Shul'pin G.B., Attanasio D., Suber L. // J. Catal. 1993. V. 142. P. 147.
6. Шульпин Г.Б., Аттанасио Д., Субер Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. С. 64.
7. Шульпин Г.Б., Дружинина А.Н., Низова Г.В. // Там же. 1993. С. 1394.
8. Низова Г.В., Шульпин Г.Б. // Там же. 1994. С. 1212–1214.
9. Shul'pin G.B., Süß-Fink G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1995. P. 1459.
10. Шульпин Г.Б., Драго Р.С., Гонзалез М. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. С. 2514.
11. Shul'pin G.B., Guerreiro M.C., Schuchardt U. // Tetrahedron. 1996. V. 52. P. 13051.
12. Геррейро М.Ц., Шухардт У., Шульпин Г.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. С. 780.
13. Nizova G.V., Süß-Fink G., Shul'pin G.B. // Tetrahedron. 1997. V. 53. P. 3603.
14. Шухардт У., Геррейро М.Ц., Шульпин Г.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. С. 253.
15. Süß-Fink G., Nizova G.V., Stanislas S., Shul'pin G.B. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1998. V. 130. P. 163.
16. Шульпин Г.Б., Ишчи Я., Сакагучи С., Ивахама Т. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. С. 896.
17. Nizova G.V., Süß-Fink G., Shul'pin G.B. // Chem. Commun. 1997. P. 397.
18. Nizova G.V., Süß-Fink G., Stanislas S., Shul'pin G.B. // Ibid. 1998. P. 1885.
19. Süß-Fink G., Stanislas S., Shul'pin G.B. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. P. 3169.
20. Семенченко А.Е., Соляников В.М., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. 1971. Т. 11. С. 555.
21. Харьковская Т.В., Арест-Якубович И.Л., Лунес В.В. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 954.
22. Anbar M., Meyerstein D., Neta P. // J. Chem. Soc. (B). 1966. P. 742.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ СМЕСЕЙ АЛКАН-1-ОЛ-*n*-АЛКАН

© 2001 г. Е. Д. Тотчасов, А. А. Дышин, М. Ю. Никифоров, И. А. Лукьянчикова, Г. А. Альпер

Институт химии растворов, Российская академия наук, Иваново

Поступила в редакцию 23.03.2000 г.

Предложен метод расчета вязкости смесей алкан-1-ол-*n*-алкан с учетом молекулярной ассоциации по теории свободного объема с использованием данных по теплоемкости этих систем.

Изучение зависимости вязкости жидких растворов от состава вызывает в последнее время повышенный интерес исследователей в связи с многочисленными практическими задачами [1–4]. Вязкость как физико-химическое свойство очень чувствительна к межмолекулярным взаимодействиям. Так, экспериментальные данные свидетельствуют, например, о том, что в системе вода-диметилформамид максимальные отклонения от аддитивных значений составляют [5, 6]: для плотности – 2%, для теплоемкости – 9%, адиабатической сжимаемости – 24%, тогда как для вязкости – 197%. Эта тенденция характерна и для других неэлектролитных смесей. Разработка методов расчета вязкости многокомпонентных жидких систем является предметом исследований в области теории растворов [7–9].

В данной работе предложен метод расчета вязкости растворов алкан-1-ол-*n*-алкан с учетом молекулярной ассоциации по теории свободного объема с использованием данных по теплоемкости указанных систем. С этой целью нами проведено калориметрическое исследование системы пентанол–декан. Вязкость систем пентанол–декан и бутанол–декан была измерена нами ранее [9]. Метод также апробирован на системах этанол–гептан, пропанол–гексан, пропанол–гептан, бутанол–декан, гексанол–гексан, для которых в литературе имеются данные по теплоемкости [10–13] и вязкости [14–15], необходимые при теоретических расчетах.

Измерение теплоемкости проводилось при помощи герметичного калориметра с изотермической оболочкой [16]. Зависимость C_p от состава получена при 298.15 К (табл. 1).

Для описания вязкости жидкостей используется теория свободного объема, не использующая подгоночных параметров. Она связывает вязкость η с так называемым приведенным объемом \tilde{V} [17]:

$$\Delta \ln \eta = \frac{1}{(\tilde{V} - 1)} - \frac{x_A}{(\tilde{V}_A - 1)} - \frac{x_B}{(\tilde{V}_B - 1)}, \quad (1)$$

где $\tilde{V} = V/V^*$ – приведенный объем, x_A и x_B – мольные доли компонентов А и В соответственно, V – молярный объем, V^* – объем, занимаемый молекулами жидкости (занятый объем). Термин “занятый объем” относится к числу нечетко определенных физических понятий, так как существуют различные способы его определения [18, 19]. В настоящей работе для вычисления \tilde{V} использована теория Флори [20], которая связывает приведенный объем с коэффициентом объемного расширения α соотношением

$$\tilde{V}^{1/3} - 1 = \alpha T(1 + \alpha T). \quad (2)$$

Величины α известны для чистых растворителей, однако, как правило, отсутствуют для смесей. Поскольку занятый объем V^* по своему физическому смыслу величина аддитивная, то для бинарной смеси с учетом ассоциации алканол (модель непрерывной ассоциации Кретчмера–Вибера) [9, 21] имеем

$$V^* = (V_{A1}^* + \Delta V^0 K \phi_{A1}) x_A + V_B^* x_B, \quad (3)$$

где ϕ_{A1} – мольная доля мономеров в смеси, определяемая по соотношению

$$\phi_{A1} = [2K\phi_A + 1 - (4K\phi_A + 1)^{1/2}] / 2K^2\phi_A, \quad (4)$$

здесь V_{A1}^* относится к гипотетической жидкости, состоящей из мономеров; $\Delta V^0 = -5.6 \text{ см}^3/\text{моль}$ – изменение объема в реакции ассоциации [21]; K – константа ассоциации спирта. Величины V_{A1}^* , ΔV^0 и K были взяты теми же, что и в работе [21], и

Таблица 1. Теплоемкость (C_p , Дж/(моль К)) системы пентанол (А)–декан (В) при 298.15 К и различных концентрациях (x_A , мол. доли)

x_A	C_p	x_A	C_p	x_A	C_p
0.000	315.6	0.560	281.0	0.841	233.0
0.185	305.0	0.653	262.2	1.000	208.3
0.336	297.0				

вместе с другими свойствами чистых компонентов даны в табл. 2.

Концепция свободного объема, применяемая как к термодинамическим, так и кинетическим свойствам, позволяет найти количественную взаимосвязь между теплоемкостью и вязкостью жидких смесей. Избыточный объем V^E делится на химический V_{chem}^E и физический V_{phys}^E вклады [22]:

$$V^E = V_{chem}^E + V_{phys}^E, \quad (5)$$

где

$$V_{chem}^E = \tilde{V}V_{ass}^E = \tilde{V}\Delta V^0(1 - K\phi_A)/S = H_{ass}^E(\Delta V^0/\Delta H^0)\tilde{V}, \quad (6)$$

где S – средняя степень ассоциации, а индекс “ass” у избыточной термодинамической величины означает вклад от процессов ассоциации. Стандартная энтальпия ассоциации ΔH^0 для алкан-1-олов принята равной 25100 Дж/моль [21].

При любой принятой модели молекулярной ассоциации величина

$$\partial V_{ass}^E/\partial T = C_{p,ass}^E \Delta V^0/\Delta H^0 \quad (7)$$

предпочтительно должна быть рассчитана из экспериментальных данных по C_p^E , а не из теоретических моделей. На основе анализа большого экспериментального материала установлено [22],

что зависимости C_p^E от состава в системах алкан-1-ол-*n*-алкан полностью определяются химическим вкладом $C_{p,ass}^E$ (за исключением, быть может, областей малых концентраций *n*-алканов). То же самое относится к $(\partial V^E/\partial T)_p$. Тогда

$$\left(\frac{\partial V_{chem}^E}{\partial T}\right)_p = \tilde{V}C_p^E \frac{\Delta V^0}{\Delta H^0} + \frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} H_{ass}^E \frac{\Delta V^0}{\Delta H^0}. \quad (8)$$

Второе слагаемое на порядок меньше первого, и в итоге имеем

$$(\partial V_{chem}^E/\partial T)_p \cong \tilde{V}C_p^E \Delta V^0/\Delta H^0. \quad (9)$$

Для коэффициента объемного расширения, по определению, с учетом (9) получим

$$\alpha = x_A \alpha_A V_A/V + x_B \alpha_B V_B/V + (1/V^*)C_p^E(\Delta V^0/\Delta H^0), \quad (10)$$

где V^* – занятый объем раствора, определяемый из соотношения (3). Полученные значения α можно использовать для расчета вязкости в соответствии с формулами (1) и (2).

Проведенные таким образом расчеты вязкости бинарных систем пентанол–декан (табл. 3), этанол–гептан, пропанол–гексан, пропанол–гептан,

Таблица 2. Свойства и параметры чистых компонентов при 298.15 К [21]

Компонент	K	$V, \text{см}^3$	$V_{Al}^*, \text{см}^3$	$V^*, \text{см}^3$
Этанол	317	58.66	52.19	46.90
Пропанол	197	75.12	66.32	61.09
Бутанол	175	91.98	80.89	75.70
Пентанол	153	108.7	95.27	90.10
Гексанол	120	125.3	109.4	104.3
Гексан	–	131.6	–	99.34
Гептан	–	144.5	–	111.5
Декан	–	195.9	–	155.9

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения динамической вязкости ($\eta, \text{Н с/м}^2$), системы пентанол (А)–декан (В) при 298.15 К

x_A	$\eta_{\text{эксп}} \times 10^3$ [9]	$\eta_{\text{расч}} \times 10^3$
0.329	1.009	1.007
0.474	1.182	1.183
0.521	1.258	1.269
0.550	1.316	1.328
0.654	1.569	1.581
0.842	2.295	2.313
0.889	2.559	2.540

бутанол–декан и гексанол–гексан [23] показали хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных. Средняя погрешность в расчетах величин вязкости составила 3%, максимальная – 12%. Это позволяет сделать вывод о возможности использования термодинамических свойств неэлектролитных систем при практических расчетах вязкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовский А.Н., Харлампиев А.А., Ткач В.П. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1165.
2. Сумарокова Г.Н., Бергер Е.Н. // Там же. 1997. Т. 70. № 9. С. 1432.
3. Ступишина Г.Н., Вершинина В.И. // Биохимия. 1998. Т. 63. № 11. С. 1503.
4. Абрамзон А.А., Петельский М.Б. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1282.
5. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Ч. 1. Иваново, 1998. 215 с.
6. Вьюгин А.И., Зверев В.А., Крестов Г.А. // Термодинамика и строение растворов. Иваново, 1976. Вып. 5. С. 50.
7. Kanti M., Lagourette B., Alliez J., Boned C. // Fluid Phase Equilibria. 1991. V. 65. P. 291.

8. Лукьянчикова И.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1230.
9. Тотчасов Е.Д., Лукьянчикова И.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 225.
10. Kehiaian H.V., Renon H. Measurement, evaluation and prediction of phase equilibria. Studies in modern thermodynamics. 6. Amsterdam: Elsevier, 1986.
11. Tanaka R., Toyama S., Murakami S. // J. Chem. Thermodynamics. 1986. V. 18. № 1. P. 63.
12. Kalinowska B., Jedlinska J., Steski J., Woycicki W. // Ibid. 1981. V. 13. P. 357.
13. Bravo R., Pintos M., Baluja M.C., Paz Andrade M.I. // Ibid. 1984. V. 16. № 1. P. 73.
14. Papaioannou D., Panayiotou C. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 3. P. 463.
15. Franjo C., Jimenes E., Iglesias T.P. et al. // Ibid. 1995. V. 40. № 1. P. 68.
16. Никифоров М.Ю. Ассоциативные равновесия и физико-химические свойства бинарных неэлектролитных систем: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1988.
17. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
18. Macedo P.B., Litovitz T.A. // Ibid. 1965. V. 42. № 2. P. 245.
19. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.
20. Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 17. P. 3507.
21. Heintz A. // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 1985. B. 89. № 2. S. 172.
22. Treszczanowicz A.J., Benson G.C. // Fluid Phase Equilibria. 1986. V. 23. P. 117.
23. Тотчасов Е.Д. Вязкость и термодинамические свойства систем алкан-1-ол-*n*-алкан: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2000.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8:541.135:532.74:517.968:541.12.036

**СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ LiCl В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

© 2001 г. Р. Д. Опарин, М. В. Федотова, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 03.04.2000 г.

Методом интегральных уравнений исследованы особенности формирования структуры растворов LiCl : 8.05H₂O и LiCl : 3.15H₂O в широком интервале температур при постоянном давлении ($P = 20$ МПа, $T = 298$ – 623 К). Анализ полученных результатов позволил установить, что с нагревом в растворе меньшей концентрации объемная вода теряет присущую ей тетраэдрическую упорядоченность молекул. В более концентрированном растворе тетраэдрическая сетка воды отсутствует уже при стандартной температуре. Определено, что независимо от концентрации раствора рост температуры приводит к значительному ослаблению координирующей способности ионов, причем в случае с катионом эффект температуры выражен сильнее. С нагревом в системах значительно уменьшается количество гидраторазделенных ионных пар. В то же время в растворе большей концентрации доля контактных ионных пар, в целом, снижается, а в случае менее концентрированного раствора число контактных взаимодействий возрастает.

Исследование структуры водно-электролитных систем при высоких температурах и давлениях вызывает в последнее время большой интерес, что связано с развитием качественно новых технологий, включающих гидротермальное окисление опасных химических отходов и гидротермальный синтез. Представляемая работа посвящена исследованию в рамках метода интегральных уравнений влияния температуры при постоянном давлении на структуру растворов LiCl : 8.05H₂O и LiCl : 3.15H₂O ($P = 20$ МПа, $T = 298, 323$ – 623 К, $\Delta T = 50$ К) и является продолжением цикла работ по прогнозированию структурных свойств водно-электролитных систем в экстремальных условиях [1–4]. В этой серии исследований для расчетов структурных параметров растворов нами используется атом-атомное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике [5] в гиперцепном приближении. Подробное рассмотрение данного уравнения в теории ионно-молекулярных систем и способ его численного решения приводились одним из авторов ранее [6]. Вода описывалась модифицированной TIP5P-моделью Йоргенсена [7], а меж-ионные взаимодействия – потенциалами Хаггинса–Майера [8].

В результате расчетов для растворов LiCl были получены парные корреляционные функции (ПКФ) $g_{\alpha\beta}^{xy}(r)$ (рис. 1–4). В силу близости значений данных функций на рисунках приведены ПКФ только для двух крайних температур (298 и 623 К). Влияние температуры на координирующую и ассоциативную способность ионов обсуждалось на основании изменения числа межчастичных взаи-

модействий $n_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho \int_0^r g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr$, где ρ – плотность частиц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Корреляции вода–вода (W–W)

O–O. Как видно из рис. 1, нагрев раствора LiCl : 8.05H₂O приводит к заметному уменьшению интенсивности основного пика на ПКФ $g_{OO}(r)$ при $r = 0.290$ нм. В интервале температур 298–423 К вследствие смещения первого минимума на данной ПКФ в область больших r наблюдается небольшой рост значения $n_{O-O}^{(I)}(r_{m1})$ (рис. 5). Вместе с этим происходит уменьшение интенсивности второго пика при $r = 0.440$ нм и смещение второго минимума в сторону меньших расстояний. В результате наблюдается заметное уменьшение доли тетраэдрически упорядоченных молекул растворителя $n_{O-O}^{(II)}(r_{m2})$ (рис. 5). Дальнейший нагрев приводит к исчезновению первого минимума на ПКФ $g_{OO}(r)$, при этом второй пик сливается с первым. Вместе с этим в интервале $T = 423$ – 623 К глубина впадины между пиками при $r = 0.290, 0.580$ нм заметно уменьшается, а положение второго минимума значительно смещается в область больших расстояний. В результате этого в интервале 423–523 К значение $n_{O-O}^{(I)}(r_{m1})$ продолжает расти, лишь несколько снижаясь при нагреве от 523 до 623 К. Так как в интервале от 423 до 623 К на функции отсутствует первый минимум, разделить взаимодействия между молеку-

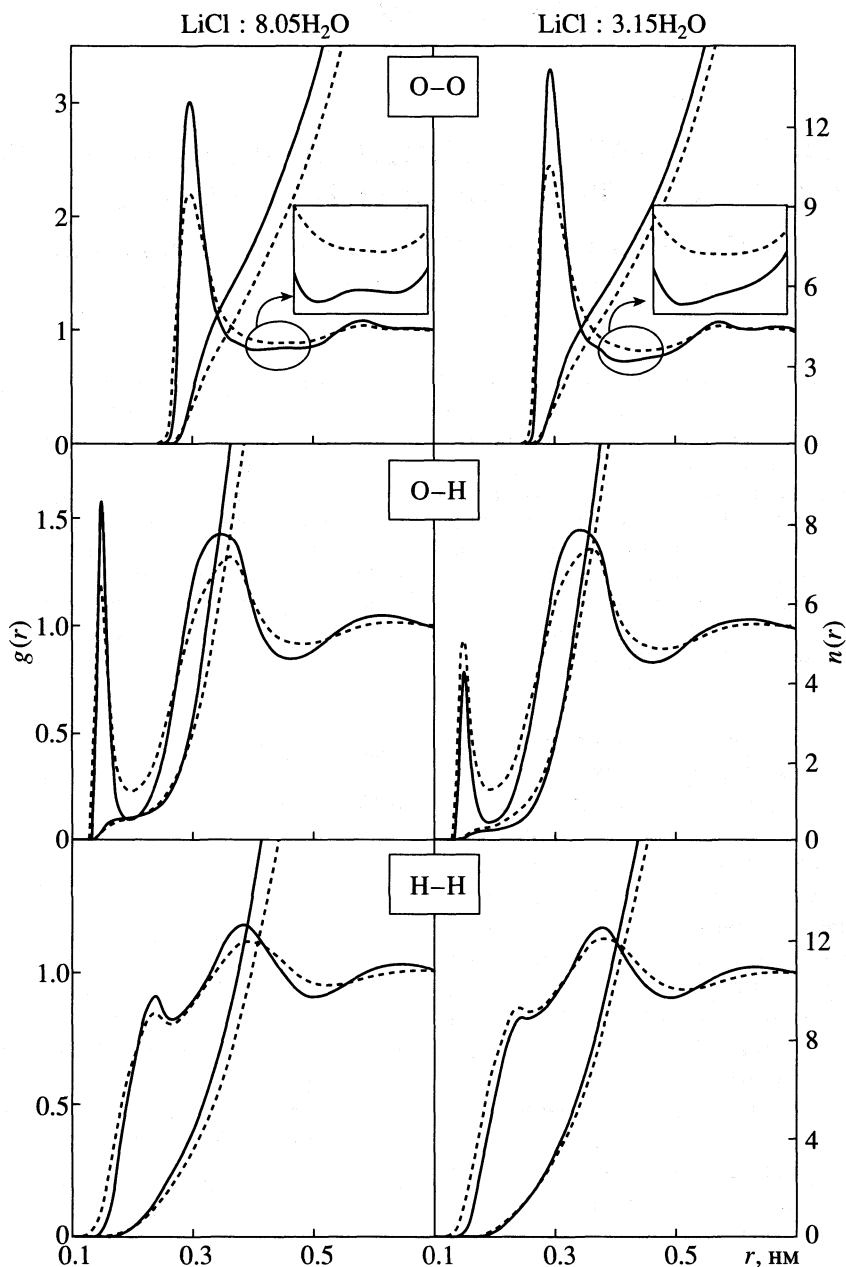


Рис. 1. ПКФ О–О, О–Н и Н–Н для систем $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$; $P = 20 \text{ МПа}$, $T = 298 \text{ К}$ (сплошные линии) и $T = 623 \text{ К}$ (пунктир).

лами воды – ближайшими соседями и тетраэдрически упорядоченными молекулами воды не представляется возможным. Из рис. 1 видно, что при температуре выше 423 К на ПКФ $g_{\text{OO}}(r)$ полностью отсутствует пик, определяющий тетраэдрическую структуру воды (на функции присутствуют только два пика при $r_1 = 0.292 \text{ нм}$ и $r_2 = 0.570 \text{ нм}$). Таким образом, нагрев приводит к исчезновению тетраэдрической упорядоченности молекул воды, т.е. структура воды становится подобной структуре простых жидкостей с плотной упаковкой молекул.

В растворе $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$ нагрев также приводит к уменьшению высоты первого пика на ПКФ $g_{\text{OO}}(r)$ (рис. 1). При этом положение его максимума не изменяется, а положение первого минимума значительно смещается в область больших r , что приводит к увеличению $n_{\text{O-O}}^{(1)}(r_{m1})$ (рис. 5). Отметим, что в отличие от предыдущей системы, в данном растворе тетраэдрическая упорядоченность молекул воды отсутствует уже при $T = 298 \text{ К}$ (на функции $g_{\text{OO}}(r)$ отсутствует пик в области $0.440\text{--}0.450 \text{ нм}$). При этом в данной области расстояний

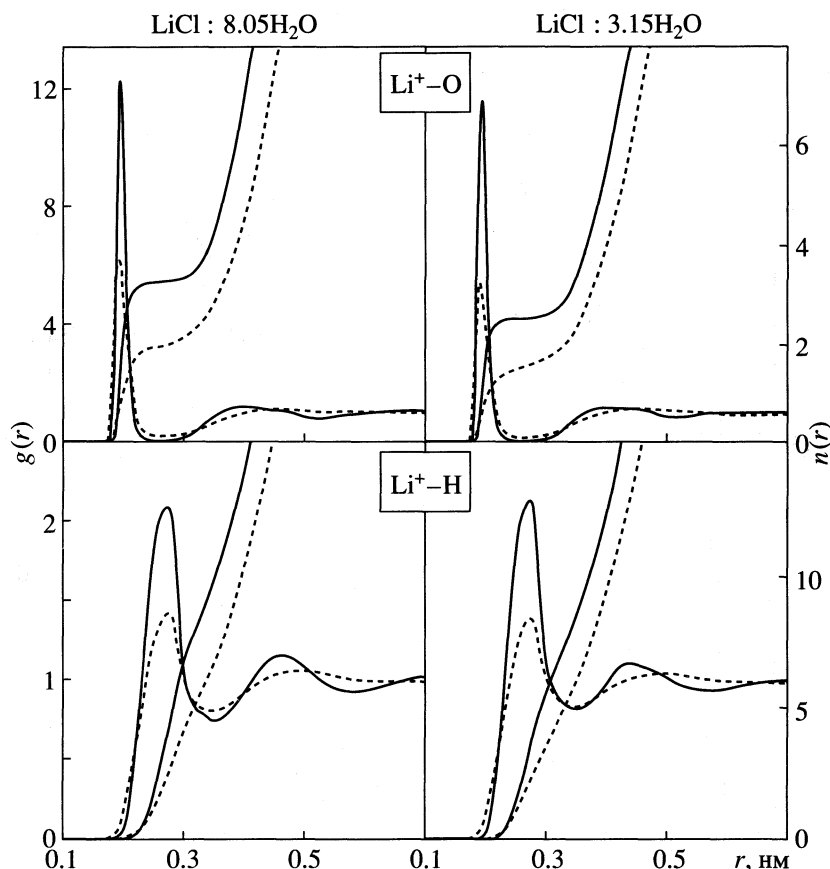


Рис. 2. ПКФ $\text{Li}^+\text{-O}$ и $\text{Li}^+\text{-H}$. Обозначения см. рис. 1.

имеется плечо на левом склоне широкого пика при $r = 0.570$ нм. С нагревом плечо смещается вверх, а глубина первого минимума значительно уменьшается.

O-H. Так же, как и в случае ПКФ $g_{\text{OO}}(r)$, нагрев системы $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$ приводит к значительному уменьшению высоты первого пика на ПКФ $g_{\text{OH}}(r)$ и увеличению его ширины (рис. 1). Одновременно с этим происходит заметное уменьшение глубины первого минимума, при этом его положение остается неизменным. В результате наблюдается сокращение числа H-связей (рис. 5). Как видно из рис. 1, в отличие от раствора $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$ рост температуры в системе $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению интенсивности и ширины первого пика на ПКФ $g_{\text{OH}}(r)$. Вместе с тем положение первого минимума остается неизменным, а его глубина заметно уменьшается. Можно предположить, что такое поведение функции является следствием очень высокой концентрации данного раствора. В результате подобных изменений в интервале 298–523 К наблюдается заметный рост значения $n_{\text{O-H}}(r_{m1})$ (рис. 5). Однако при дальнейшем нагреве системы (от 523 до 623 К) значение $n_{\text{O-H}}(r_{m1})$ не изменяется.

H-H. В случае раствора $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) нагрев приводит к уменьшению высоты первого пика на ПКФ $g_{\text{HH}}(r)$ с незначительным смещением положения его максимума в область меньших расстояний. В то же время положение второго пика смещается в сторону больших r , а его интенсивность заметно уменьшается. В отличие от системы $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$, нагрев раствора $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$ вызывает увеличение первого пика на ПКФ $g_{\text{HH}}(r)$ со смещением его положения в область меньших r . В то же время положение второго максимума практически не изменяется, а его интенсивность уменьшается. Подобное поведение данной функции, как и в случае ПКФ $g_{\text{OH}}(r)$, вероятно, является следствием очень высокой концентрации раствора.

Корреляции катион-вода ($\text{Li}^+\text{-W}$)

$\text{Li}^+\text{-O}$. Как видно из рис. 2, в обоих растворах нагрев приводит к значительному уменьшению интенсивности основного пика на ПКФ $g_{\text{LiO}}(r)$. Вместе с этим происходит незначительное уширение данного пика, и смещение положения первого максимума в область меньших расстояний. Положение первого минимума заметно смещается в сто-

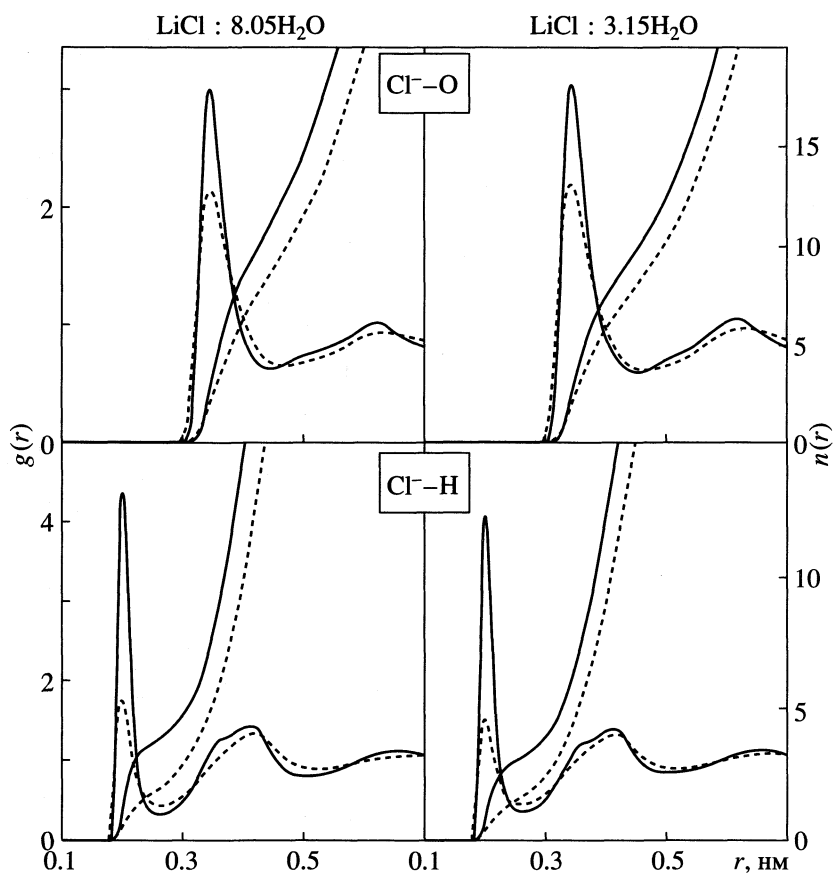


Рис. 3. ПКФ Cl^- -O и Cl^- -H. Обозначения см. рис. 1.

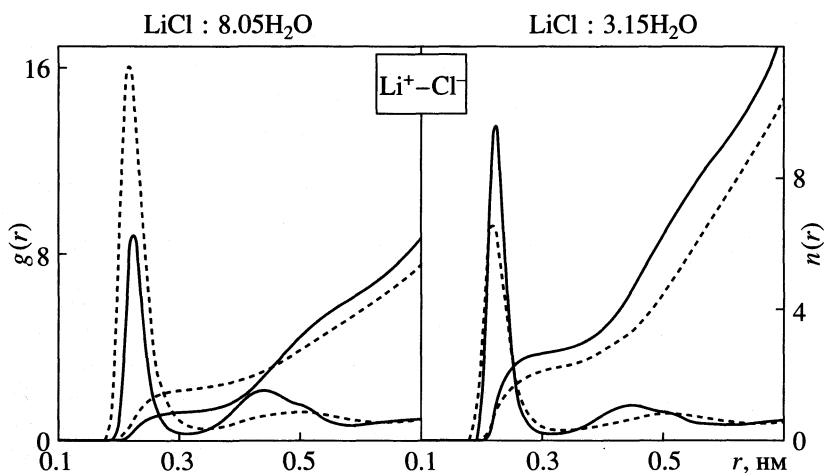


Рис. 4. ПКФ Li^+ - Cl^- . Обозначения см. рис. 1.

рону больших r , а его глубина уменьшается. Такие функциональные изменения приводят к значительному уменьшению величины $n_{\text{Li}^+-\text{O}}(r_{m1})$ (рис. 5).

Li^+ -H. Как и в случае парных функций $g_{\text{LiO}}(r)$, в обоих растворах с нагревом наблюдается значительное уменьшение высоты и увеличение ширины первого пика на ПКФ $g_{\text{LiH}}(r)$ (рис. 2). При

этом положение первого минимума остается практически неизменным, а положение первого максимума смещается в сторону больших r . Вместе с этим глубина впадины между первым и вторым пиками заметно уменьшается. В результате происходит значительное уменьшение значения $n_{\text{Li}^+-\text{H}}(r_{m1})$ (рис. 5).

Корреляции анион–вода ($\text{Cl}^- - \text{W}$)

Cl–O. Как и в случае корреляций катион–вода, независимо от концентрации раствора нагрев приводит к уменьшению высоты основного пика на ПКФ $g_{\text{ClO}}(r)$ (рис. 3) и незначительному увеличению его ширины. С ростом температуры положение первого максимума не изменяется, а положение первого минимума значительно смещается в область больших r . Подобные изменения на данной ПКФ приводят к значительному уменьшению значения $n_{\text{Cl}^- - \text{O}}(r_{m1})$ (рис. 5).

Cl–H. По сравнению с ПКФ $g_{\text{ClO}}(r)$ температура оказывает более значительное влияние на поведение ПКФ $g_{\text{ClH}}(r)$ (рис. 3). Так, независимо от концентрации раствора, с нагревом наблюдается более чем двукратное уменьшение высоты основного пика. При этом положение первого максимума практически не изменяется, а первый минимум незначительно смещается в сторону меньших r . Согласно расчетам, для обеих систем нагрев сопровождается сокращением числа связей $n_{\text{Cl}^- - \text{H}}(r_{m1})$ почти вдвое (рис. 5), что свидетель-

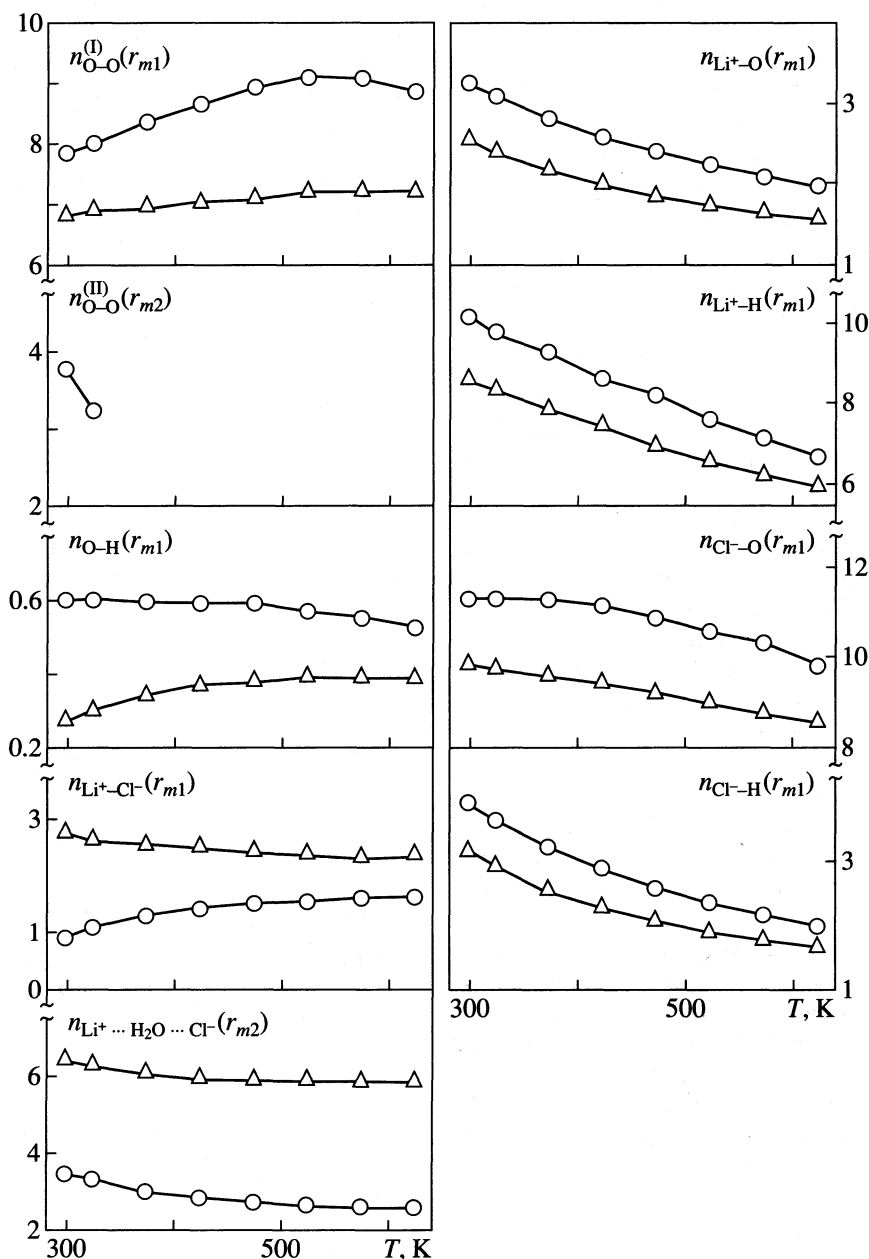


Рис. 5. Зависимость числа межчастичных взаимодействий $n_{\alpha\beta}(r_{\min})$ от температуры; $P = 20$ МПа, $T = 298$ – 623 К; $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$ (окружность); $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$ (треугольник).

стывает о значительном разрушении водородных связей между хлорид-ионом и молекулами воды его первой гидратной сферы. Сравнивая относительное изменение значений $n_{\text{Li}^+-\text{O}}(r_{m1})$ и $n_{\text{Cl}^--\text{O}}(r_{m1})$, можно заключить, что изобарический нагрев в большей степени сказывается на координирующей способности катиона.

Корреляции катион–анион (Li^+-Cl^-)

Из представленных на рис. 4 ПКФ $g_{\text{LiCl}}(r)$ для системы $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$ видно, что нагрев приводит к значительному увеличению интенсивности и ширины первого пика. При этом положение первого максимума смещается в сторону меньших расстояний, а положение первого минимума – в область больших. Как следствие, число контактных ионных пар $n_{\text{Li}^+-\text{Cl}^-}(r_{\text{min1}})$ (КИП) в системе увеличивается почти вдвое (рис. 5). Одновременно с ростом температуры уменьшается интенсивность второго пика. При этом положение его максимума и второго минимума заметно смещается в сторону больших расстояний. В результате происходит значительное сокращение количества гидраторазделенных ионных пар $n_{\text{Li}^+ \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{Cl}^-}(r_{\text{min2}})$ (рис. 5).

В случае системы $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$, напротив, нагрев приводит к значительному уменьшению высоты и увеличению ширины основного пика на ПКФ $g_{\text{LiCl}}(r)$ (рис. 4). Как и в случае $g_{\text{OH}}(r)$, можно предположить, что такое поведение функции является следствием высокой концентрации раствора. В результате подобных функциональных изменений число КИП в интервале 298–573 К сокращается, лишь немного возрастают при 573–623 К (рис. 5). В целом же доля КИП в растворе уменьшается (298–623 К). В случае второго пика тенденции изменений аналогичны тем, что имеют место в растворе $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$.

Сравнение относительных изменений числа КИП и гидраторазделенных пар позволяет заключить, что в обеих системах нагрев в большей степени сказывается на количестве первых, нежели вторых.

Таким образом, можно заключить, что изобарический нагрев оказывает значительное влияние на структуру раствора $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$. С ростом температуры в данной системе нарушается присущая воде тетраэдрическая упорядоченность ее молекул. В подобных условиях структура воды становится подобной структуре простых жидкост-

тей с плотной упаковкой молекул. Хотя при высокой температуре водородное связывание в воде и сохраняется, количество Н-связей заметно сокращается. Вместе с этим в растворе наблюдается значительное ослабление координирующей способности обоих ионов, причем в случае иона лития эффект температуры выражен сильнее. С ростом температуры число контактных ионных пар в системе значительно возрастает, а количество гидраторазделенных – уменьшается.

Особое внимание следует уделить влиянию изобарического нагрева на структуру высококонцентрированного раствора $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$. В отличие от менее концентрированной системы, в данном растворе тетраэдрическая упорядоченность молекул воды отсутствует уже при стандартной температуре. С нагревом в данной системе наблюдается заметный рост числа О–Н-связей и уменьшение количества КИП. Однако остальные структурные изменения, имеющие место в растворе $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$ в условиях изобарического нагрева аналогичны тем, что происходят в системе меньшей концентрации. Отметим, что при нагреве выше 573 К структурообразование раствора $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$ подобно структурообразованию раствора $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$.

Различия в поведении растворов $\text{LiCl} : 8.05\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl} : 3.15\text{H}_2\text{O}$ мы связываем с очень высокой концентрацией второго, и более детально обсудим в ближайших работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 10. С. 1881.
2. Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 1625.
3. Oparin R.D., Fedotova M.V., Trostin V.N. // Abstr. VII Intern. Conf. "The problem of solvation and complex formation in solutions". Ivanovo, 1998. P. 479.
4. Опарин Р.Д., Федотова М.В., Виноградов Е.В., Тростин В.Н. // Тез. XIX Всерос. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Иваново, 1999. С. 265.
5. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
6. Калужный Ю.В., Федотова М.В., Головкин М.Ф., Тростин В.Н. // Препринт Института физики конденсированных систем АН УССР. Львов, 1994. № 93-27P. 25 с.
7. Pettitt B.M., Rossky P.J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
8. Pettitt B.M., Rossky P.J. // Ibid. 1986. V. 84. № 10. P. 5836.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+539.1.12.43

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОАССОЦИИ МОЛЕКУЛ ДАУНОМИЦИНА
И БРОМИСТОГО ЭТИДИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ
МЕТОДОМ ^1H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2001 г. Д. А. Веселков*, М. П. Евстигнеев**, В. В. Кодинцев**,
Л. Н. Дымант**, Д. Б. Дэвис*, А. Н. Веселков**

* Беркбек-колледж Лондонского университета, Великобритания

** Севастопольский государственный технический университет, Украина

Поступила в редакцию 22.03.2000 г.

Исследована гетероассоциация антрациклинового антибиотика дауномицина (D) и фенантридинового красителя бромистого этидия (E) в водном растворе методом 1M и 2M ^1H ЯМР-спектроскопии (500 МГц). Для анализа экспериментальных данных использована модифицированная статистико-термодинамическая модель гетероассоциации, в которой, в отличие от описанной ранее, нет ограничений на величины констант самоассоциации взаимодействующих молекул в смешанном растворе. Получены аналитические выражения для определения параметров ЯМР каждого из молекулярных компонентов в смешанном растворе. Установлено, что величина равновесной константы гетероассоциации E–D значительно превышает константы самоассоциации этих молекул. На основании структурного и термодинамического анализа сделан вывод, что гетерокомплекс E с D в основном стабилизирован дисперсионными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и водородной связью между 3-аминогруппой E и 9-МеСО-группой D.

Исследования гетероассоциации ароматических молекул и их конкурентного связывания с рецепторами (ДНК или белками) важны по двум причинам. Во-первых, они позволяют получить информацию о природе физико-химических взаимодействий, влияющих на сродство ароматических молекул в растворе, обусловленных структурными особенностями как хромофора, так и боковых цепей ароматического лиганда. Во-вторых, с медико-биологической точки зрения гетерокомплексы ароматических молекул и их конкурентное связывание с рецепторами могут оказывать влияние на эффективность действия антибиотиков. К этой проблеме можно отнести, например взаимодействие антибиотиков с ароматическими молекулами из пищевых источников (полифенолы, метилксантины типа кофеина и т.п.), а также вопросы комбинации антибиотиков [1, 2].

Следовательно, гетероассоциация ароматических молекул имеет отношение к эффективности действия антибиотиков и диете при химиотерапии [3, 4]. Такие исследования также необходимы для количественного анализа эффекта конкурентного связывания различных ароматических молекул с рецепторами, а также для установления молекулярного механизма действия ароматических соединений в качестве регуляторов фармакологической активности антибиотиков и как протекторов ДНК от связывания с ароматическими молекулами мутагенов [5–8].

В последние годы было предложено несколько моделей гетероассоциации ароматических мо-

лекул. Статистико-термодинамическая модель, в которой учтено формирование бесконечномерных агрегатов как при самоассоциации, так и при гетероассоциации ароматических молекул, разработанная Веллером и др. [9], не дает аналитических выражений для описания экспериментальных параметров ЯМР и не позволяет рассчитать концентрации всех возможных типов комплексов, необходимых для анализа конкурентного связывания. Модель гетероассоциации, предложенная для исследования ассоциации ароматических молекул из пищевых источников (кофеина и метилгаллата [10]), не применима в общем случае, так как в ней используется приближенное выражение для равновесной концентрации мономеров одного из компонентов в смешанном растворе.

Модели, применявшиеся для интерпретации данных оптической спектроскопии по исследованию гетероассоциации ароматических молекул, также не учитывают образования n -мерных агрегатов для всех компонентов, присутствующих в смешанном растворе [6], или рассматривают только формирование 1 : 1-гетерокомплекса без учета реакций самоассоциации ароматических молекул в растворе [7]. Использование димерных моделей самоассоциации молекул при анализе гетероассоциации ароматических соединений [11, 12] накладывает ограничения на концентрации взаимодействующих молекул, и, следовательно, такой подход может считаться лишь приближенным, точно так же как и графический метод определения параметров гетероассоциации на осно-

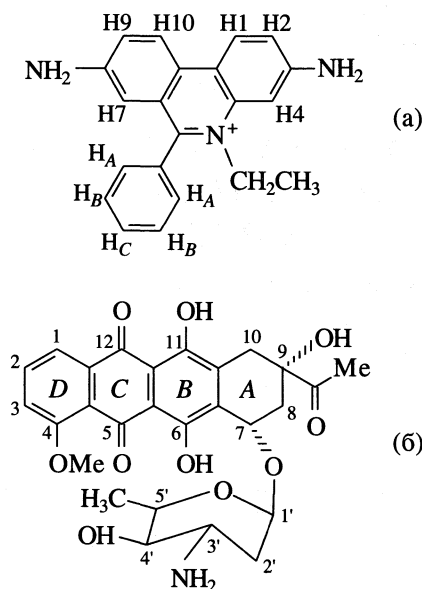


Рис. 1. Структурные формулы молекул бромистого этидия (а) и дауномицина (б) с указанием необмениваемых протонов.

ве реакций димеризации и 1 : 1-гетероассоциации для взаимодействующих молекул в растворе [13].

Статистико-термодинамическая модель гетероассоциации, в которой молекулы образуют бесконечномерные агрегаты как при самоассоциации [14], так и при гетероассоциации, была недавно разработана в нашей лаборатории [15] для анализа данных ЯМР ароматических молекул в смешанных растворах. Эффективность этой модели была продемонстрирована на примере гетероассоциации кофеина (одной из наиболее часто встречающихся “пищевых” ароматических молекул) с различными антибиотиками и мутагенами [8]. Необходимо, однако, отметить, что аналитические выражения модели [15] применимы только в случае, когда константы самоассоциации взаимодействующих молекул существенно различаются (примерно на порядок). Вместе с тем данные [14] свидетельствуют о широком диапазоне величин равновесных констант самоассоциации ароматических молекул, отличающихся структурой хромофора и боковых цепей. В связи с этим для анализа гетероассоциации ароматических молекул с различными медико-биологическими свойствами (антибиотик-антибиотик, антибиотик-мутаген), статистико-термодинамическая модель [15] должна быть обобщена на случай, когда нет ограничений на равновесные константы самоассоциации взаимодействующих молекул.

Спектроскопия ЯМР позволяет определить параметры многокомпонентного комплексообразования в растворе [15–17]. В настоящей работе 1М и 2М ¹Н ЯМР-спектроскопия (500 МГц) использо-

вана для исследования реакций гетероассоциации ароматических молекул – антиопухолевого антибиотика дауномицина (D) и фенантридинового красителя бромистого этидия (E), обладающего мутагенными свойствами (рис. 1). Гетероассоциация ароматических молекул была проанализирована с помощью модифицированной модели, в которой сняты ограничения как на размеры ассоциатов, так и на значения равновесных констант реакций само- и гетероассоциации молекул. Анализ структурных и термодинамических параметров гетероассоциации ароматических соединений проведен по экспериментальным концентрационным и температурным зависимостям химических сдвигов протонов молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

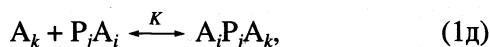
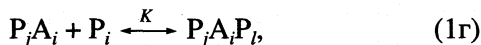
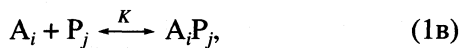
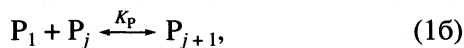
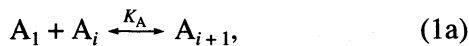
Бромистый этидий (“Sigma”) и дауномицин (“Fluka”) растворяли в D₂O с изотопной чистотой 99.95% (“Sigma”) и лиофилизовали. Растворы готовили путем добавления взвешенного количества образца в дейтерированном 0.1 М фосфатном буфере (pD 7.1), содержащем 10⁻⁴ моль/л ЭДТА. Концентрацию ароматических молекул в водном растворе определяли спектрофотометрически – для бромистого этидия коэффициент экстинкции $\epsilon = 5860 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 480 \text{ nm}$) [18], для дауномицина $\epsilon = 11500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 477 \text{ nm}$) [19, 20].

Спектры 1М и 2М ¹Н ЯМР измеряли на спектрометре “Bruker DRX” с резонансной частотой 500 МГц. Концентрационные измерения протонных химических сдвигов молекул выполняли при двух температурах (303 и 313 К) в интервале концентраций от 4.3 ммоль/л до нуля. Температурные зависимости химических сдвигов протонов ароматических молекул измеряли в диапазоне температур от 298 до 343 К. Химический сдвиг определяли относительно ДСС (2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфоуксусная кислота), в качестве внутреннего стандарта использовали бромид тетраметиламмония (ТМА).

Отнесение сигналов в спектрах ¹Н ЯМР, отождествление химических и пространственных связей проводили соответственно с помощью двумерных гомоядерных TOCSY- и ROESY-экспериментов. Методика приготовления образцов и проведения экспериментов описана ранее [14, 15].

Структурные и термодинамические параметры комплексообразования дауномицина с бромистым этидием определяли путем анализа изменений химических сдвигов протонов красителя и антибиотика в смешанном растворе как функции концентрации и температуры. На рис. 2 приведены зависимости протонных химических сдвигов E и D от концентрации и температуры. При титровании концентрацию D поддерживали постоянной ($p_0 \sim 0.8$ ммоль/л), а концентрацию фенантридинового красителя варьировали в диапазоне от 4.3 ммоль/л до нуля.

В модели молекулярной гетероассоциации [15] предполагается существование динамического равновесия в растворе, включающего реакции бесконечномерной самоассоциации и гетероассоциации различных типов комплексов:



где A_1 и P_1 – соответственно мономеры E и D; A_i , A_k и P_j , P_l – агрегаты, содержащие i , k мономеров красителя и j , l мономеров D. Равновесные константы реакций самоассоциации E (K_A) и D (K_P), и гетероассоциации молекул антибиотика и красителя (K) полагаются независимыми от числа молекул в агрегатах и комплексах. В модели, использованной ранее [15], реакция (1д) не учитывалась ввиду большого различия равновесных констант самоассоциации ($K_A \gg K_P$) для исследованных ароматических молекул. В общем случае, когда константы самоассоциации молекул близки по величине, необходим учет реакции (1д), как, например, в настоящей работе: $K_A \approx 310$ моль/л, $K_P \approx 720$ моль/л ($T = 298$ K) [14] при одинаковых экспериментальных условиях. К этому следует добавить, что перед суммой бесконечных рядов для симметричных гетерокомплексов, например, $P_j A_i P_l$ и $A_i P_j A_k$, должен стоять коэффициент 1/2, чтобы одинаковые типы комплексов не учитывались в расчетах дважды.

Таким образом, используя подход, аналогичный описанному ранее [15], закон сохранения массы для случая бесконечномерной ассоциации ароматических молекул в реакциях (1), может быть записан в следующей форме:

$$a_0 = \frac{a_1}{(1 - K_A a_1)^2} \left[1 + K \frac{p_1}{1 - K_P p_1} + \frac{K^2}{2} \frac{p_1^2}{(1 - K_P p_1)^2} + K^2 \frac{a_1 p_1}{(1 - K_A a_1)(1 - K_P p_1)} \right], \quad (2)$$

$$p_0 = \frac{p_1}{(1 - K_P p_1)^2} \left[1 + K \frac{a_1}{1 - K_A a_1} + \frac{K^2}{2} \frac{a_1^2}{(1 - K_A a_1)^2} + K^2 \frac{a_1 p_1}{(1 - K_A a_1)(1 - K_P p_1)} \right], \quad (3)$$

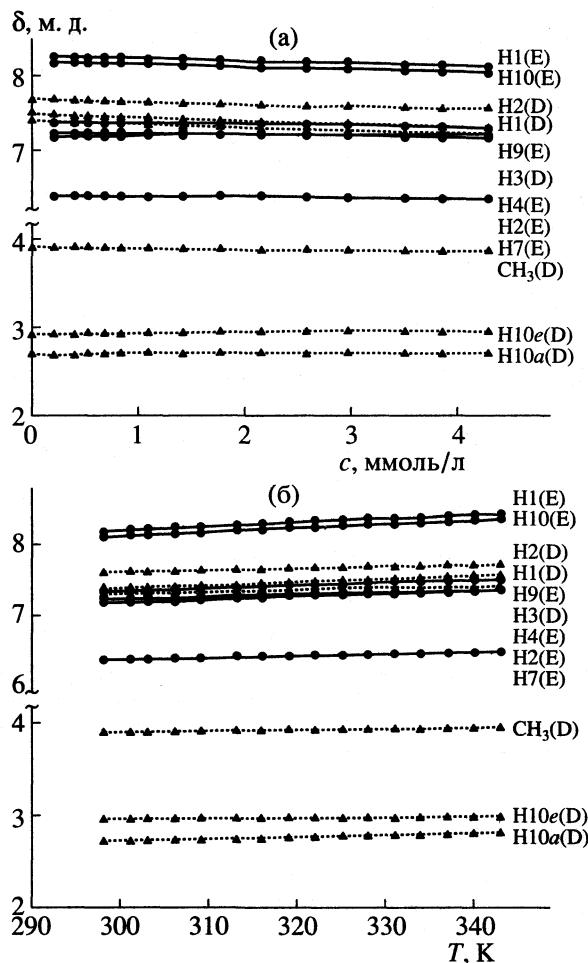


Рис. 2. Экспериментальные зависимости химических сдвигов протонов бромистого этидия (E) и дауномицина (D) в смешанном растворе от концентрации красителя при 303 K (а) и от температуры при $a_0 = 1.75$ mM (б); $p_0 = 0.8$ mM.

где a_0 , p_0 – исходные молярные концентрации E и D соответственно, a_1 и p_1 – концентрации их мономеров.

Зависимость наблюдаемых протонных химических сдвигов бромистого этидия (A) и антибиотика (P) в такой модели может быть записана в симметричной форме. Для красителя E:

$$\delta_A = \frac{a_1}{a_0} \left[\delta_{mA} \left(2(1 + K_A a_1) - \frac{1}{(1 - K_A a_1)^2} \right) + 2\delta_{dA} \left(\frac{1}{(1 - K_A a_1)^2} - 1 - K_A a_1 \right) + \delta_{cA} \frac{K p_1}{(1 - K_A a_1)^2 (1 - K_P p_1)} \times \left(1 + \frac{K p_1}{2(1 - K_P p_1)} + \frac{K a_1}{1 - K_A a_1} \right) \right] \quad (4)$$

Химические сдвиги (δ_i , м. д.) при гетероассоциации E (A) и D (P) в 0.1 моль/л фосфатном буфере, рD 7.1

Протоны A	δ_{cA}	δ_{mA}	Протоны P	δ_{cP}	δ_{mP}
$T = 303 \text{ K}$					
H1	7.96	8.68	H2	7.57	7.83
H10	7.88	8.62	H1	7.31	7.78
H9	7.19	7.66	H3	7.25	7.55
H4	7.09	7.55	OCH ₃	3.87	4.02
H2	7.05	7.48	H10e	2.96	3.05
H7	6.23	6.67	H10a	2.72	2.81
$T = 313 \text{ K}$					
H1	8.01	8.68	H2	7.59	7.83
H10	7.92	8.62	H1	7.34	7.78
H9	7.22	7.66	H3	7.27	7.55
H4	7.10	7.55	OCH ₃	3.88	4.02
H2	7.06	7.48	H10e	2.97	3.05
H7	6.29	6.67	H10a	2.75	2.81

Примечание. Величины $K_A = 270 \pm 20$ и 200 ± 20 , $K_P = 580 \pm 110$ и 380 ± 90 , $K = 2700 \pm 440$ и 1840 ± 200 л/моль при 303 и 313 К соответственно; $\Delta H = -42.5 \pm 3.3$ кДж/моль, $\Delta S = -74 \pm 12$ Дж/(моль К).

и соответственно для D:

$$\begin{aligned} \delta_P = & \frac{p_1}{p_0} \left[\delta_{mP} \left(2(1 + K_P p_1) - \frac{1}{(1 - K_P p_1)^2} \right) + \right. \\ & + 2\delta_{dP} \left(\frac{1}{(1 - K_P p_1)^2} - 1 - K_P p_1 \right) + \\ & + \delta_{cP} \frac{K a_1}{(1 - K_P p_1)^2 (1 - K_A a_1)} \times \\ & \left. \times \left(1 + \frac{K a_1}{2(1 - K_A a_1)} + \frac{K p_1}{1 - K_P p_1} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Величины δ_{mA} , δ_{dA} , δ_{mP} , δ_{dP} и равновесные константы K_A и K_P (таблица) определены из независимых экспериментов в идентичных условиях [14, 18]. Наблюдаемые концентрационные зависимости протонных химических сдвигов E и D в смешанных растворах (рис. 2а) являются функцией двух неизвестных параметров δ_c и K , которые могут быть найдены с использованием вычислительной процедуры, описанной ранее [15]. Величины рассчитанных параметров δ_c и K при двух температурах приведены в таблице.

Термодинамические параметры (ΔH и ΔS) гетероассоциации D с E были определены из температурных зависимостей протонных химических сдвигов молекул в смешанном растворе (рис. 2б) с использованием аддитивной модели для описания экспериментального протонного химическо-

го сдвига [14, 15]. Полученные значения энтальпии и энтропии реакций D с E в водном растворе также представлены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из таблицы видно, что величина константы гетероассоциации комплексообразования E с D существенно выше равновесных констант самоассоциации. Это означает, что формирование гетерокомплексов E–D энергетически более выгодно по сравнению с самоассоциацией этих молекул. Наиболее вероятное объяснение подобного поведения состоит в дополнительной стабилизации гетерокомплекса 1 : 1 за счет образования водородной связи между 3-аминогруппой фенантридинового хромофора E и 9-МеСО-группой D. Однако прямой ЯМР-эксперимент по исследованию водородной связи в гетерокомплексе E–D в растворе 90% H₂O/D₂O не дал однозначного результата вследствие уширения резонансного сигнала NH₂, связанного, по-видимому, с промежуточным химическим обменом молекул и сложным молекулярным равновесием в растворе, включающем формирование водородных связей через молекулы воды в самоассоциированных агрегатах E.

Необходимо отметить, что константа гетероассоциации оказалась выше констант самоассоциации K_A и K_P взаимодействующих молекул и для системы профлавинов(F)–D, изученной нами ранее [21]. В работе [21] данные 2M-ROESY-спектроскопии смешанных растворов F и D однозначно свидетельствуют о наличии водородной связи между 3,6-аминогруппой акридинового хромофора F и 9-МеСО-группой D в гетерокомплексе 1 : 1. Отсутствие межмолекулярных кросс-пиков в спектре 2M-ROESY для системы E–D, по-видимому, связано с особенностями структуры фенантридинового хромофора красителя. Важно подчеркнуть, что, как правило, значение K для гетероассоциации молекул лежит между соответствующими константами самоассоциации различных ароматических веществ [8, 15].

Значения констант реакций (таблица), полученные в настоящей работе, были использованы для расчета относительного содержания гетерокомплексов в зависимости от концентрации красителя и температуры в смешанном растворе (рис. 3). Из рис. 3а видно, что с увеличением концентрации E в растворе растет относительное содержание гетерокомплексов красителя с дауномицином. При этом удельный вес гетерокомплексов $A_i P_j A_k$ существенно выше, чем $P_j A_i P_l$ -комплексов, так как в последнем агрегаты E (A_i) характеризуются меньшей величиной равновесной константы самоассоциации K_A по сравнению с K_P агрегатов D (P_j , P_l), соседних с самоассоциатами красителя. Роль таких гетерокомплексов, как показывают

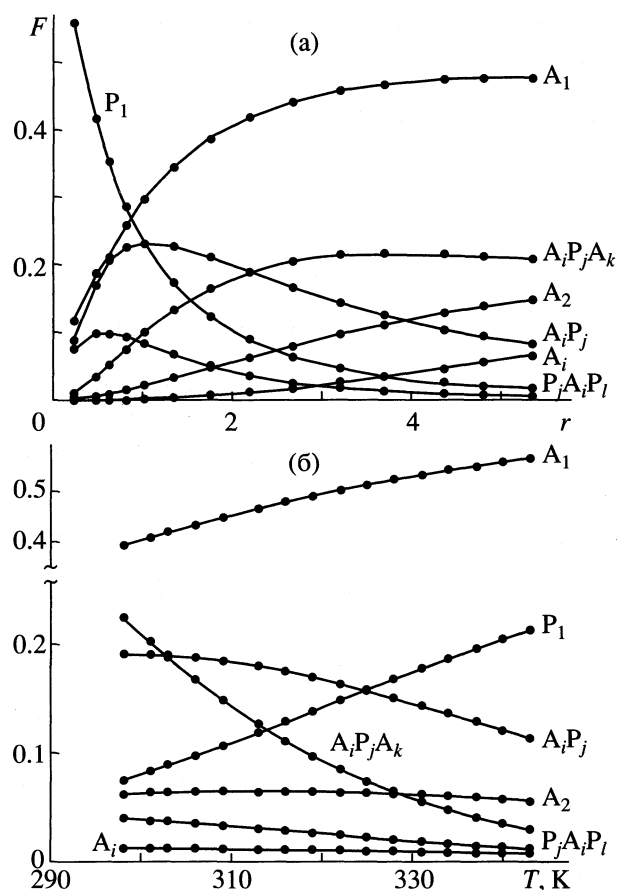


Рис. 3. Относительное содержание самоассоциатов и гетероассоциатов бромистого этидия и дауномицина в зависимости от отношения концентраций красителя и антибиотика $r = a_0/p_0$ (а) и от температуры при $p_0 = 0.8$ мМ, $a_0 = 1.75$ мМ (б).

расчеты [15], становится пренебрежимо малой, когда величина K_A превосходит K_P в $\geq 5-6$ раз.

Следует отметить, что для гетерокомплексов A_iP_j и $P_jA_iP_l$ наблюдаются максимумы на концентрационных кривых при значениях r , близких к стехиометрическим соотношениям исходных концентраций красителя и антибиотика. Последнее связано с существенно большим вкладом в общее равновесие гетерокомплексов $A_iP_jA_k$ при сравнительно высоких значениях r ($r \geq 2$). Эти выводы подтверждаются температурной зависимостью относительного содержания каждого типа комплекса в смешанном растворе (рис. 3б). Видно, что при низких температурах доля молекул D и E в ассоциированных формах довольно велика, и вклад практически всех ассоциатов постепенно снижается с повышением температуры, концентрации мономеров (P_1 и A_1) антибиотика и красителя в растворе растут.

Анализ динамического равновесия при комплексообразовании молекул необходим для уста-

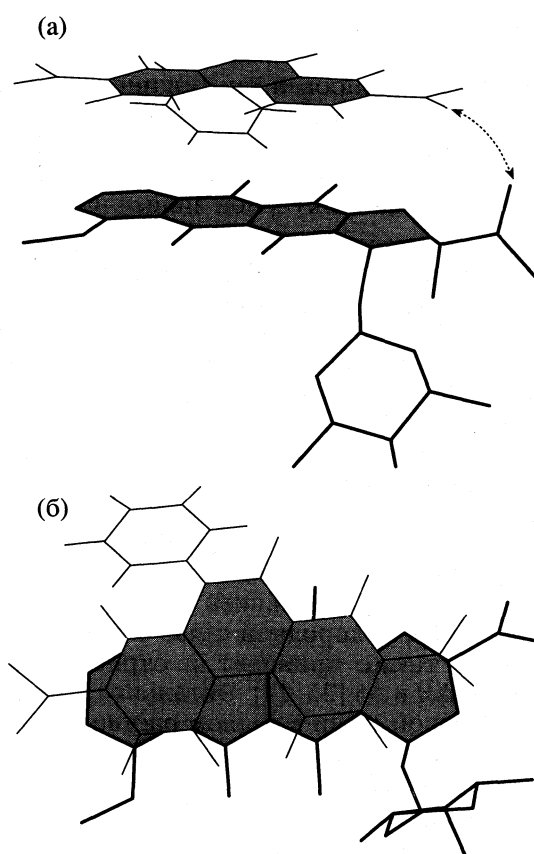


Рис. 4. Расчетная структура гетерокомплекса бромистого этидия и дауномицина 1 : 1; а – вид на комплекс сбоку, плоскости хромофоров молекул E и D заштрихованы (пунктиром показана водородная связь между 3-аминогруппой E и 9-МеСО-группой D), б – вид сверху, показывающий взаимное расположение этих плоскостей.

новления вклада каждого типа комплекса в экспериментально наблюдаемый протонный химический сдвиг и для корректного анализа двухмерных спектров 2M-ROESY [16, 17].

Полученные значения химических сдвигов δ_c (таблица) для протонов E и D были использованы для расчета наиболее вероятной структуры 1 : 1-комплекса бромистого этидия с антибиотиком в водном растворе. Взаимное расположение молекул в гетероассоциате определяли, как и ранее [14, 15], путем установления соответствия значений индуцированных протонных химических сдвигов ($\Delta\delta = \delta_m - \delta_c$) теоретическим кривым экранирования, рассчитанным квантово-химическим методом для ароматических молекул [22].

На рис. 4 представлена найденная в результате расчетов наиболее вероятная пространственная структура 1 : 1-гетерокомплекса E с D в водном растворе. Пространственное изображение гетерокомплекса получено с помощью программы "Mathematica 2.2" (Wolfram Res. Inc.). Плоскости хромофоров молекул E и D в 1 : 1-гетероассоциа-

те параллельны друг другу и расположены на расстоянии 0.34 нм. Можно предположить, что такой комплекс стабилизирован как стэкинг-взаимодействием ароматических хромофоров молекул, так и водородной связью между 3-аминогруппой бромистого этидия и 9-МеСО-группой дауномицина (Н-связь показана пунктирной линией на рис. 4а).

Анализ термодинамических параметров образования гетерокомплекса Е с D (таблица) качественно подтверждает выдвинутое выше предположение о стабилизации гетерокомплекса ароматических молекул в водном растворе. Относительно высокие отрицательные значения ΔH и ΔS для системы Е–D обусловлены в значительной степени дисперсионными силами ван-дер-ваальса, о чем свидетельствует высокая степень перекрывания ароматических колец хромофоров молекул в димерном комплексе (рис. 4). Дисперсионные ван-дер-ваальсовы взаимодействия характеризуются отрицательной энтальпией и энтропией [23]. Формирование водородной связи в гетерокомплексе Е–D также приводит к отрицательным значениям ΔH и ΔS [23, 24]. Энтальпия образования водородной связи в водном растворе по различным оценкам находится в пределах от –8 до –13 кДж/моль [23].

Выражаем благодарность Объединенному исследовательскому центру Лондонского университета за предоставленную возможность в Беркбек-колледже использовать для измерений ЯМР-спектрометр "Bruker DRX" (500 МГц).

Работа частично финансировалась Международной программой INTAS (грант INTAS-97-31753).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adel A.L., Dorr R.T., Liddil J.D. // *Cancer Invest.* 1993. V. 11. P. 15.
2. Alberts D.S., Salmon S.E., Surwit E.A. et al. // *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.* 1981. V. 23. P. 153.
3. Roberts J., Tumer N. // *Pharm. Therap.* 1988. V. 37. P. 111.
4. Jefferson J.W. // *J. Clin. Psych.* 1998. V. 59. P. 31.
5. Traganos F., Kapuscinsky J., Darzynkiewicz Z. // *Cancer Res.* 1991. V. 51. P. 3682.
6. Kapuscinsky J., Kimmel M. // *Biophys. Chem.* 1993. V. 46. P. 153.
7. Larsen R.W., Jasuja R., Hetzler R. et al. // *Biophys. J.* 1996. V. 70. P. 443.
8. Davies D.B., Veselkov D.A., Djimant L.N., Veselkov A.N. // *Biophys. J.* In press.
9. Weller K., Shutz H., Petri I. // *Biophys. Chem.* 1984. V. 19. P. 289.
10. Baxter N.J., Williamson M.P., Lilley T.H., Haslam E. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 231.
11. Aradi F., Foldesi A. // *Magn. Res. Chem.* 1985. V. 23. P. 375.
12. Aradi F., Foldesi A. // *Ibid.* 1989. V. 27. P. 249.
13. Chen J.-S., Shiao J.-Ch. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994. V. 90. P. 429.
14. Davies D.B., Djimant L.N., Veselkov A.N. // *Ibid.* 1996. V. 92. P. 383.
15. Davies D.B., Veselkov D.A., Veselkov A.N. // *Mol. Phys.* 1999. V. 97. P. 439.
16. Davies D.B., Veselkov A.N. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 3545.
17. Davies D.B., Karawajew L., Veselkov A.N. // *Biopolymers.* 1996. V. 38. P. 745.
18. Bresloff J.L., Crothers D.M. // *Biochem.* 1981. V. 20. P. 3547.
19. Chaires J.B., Dattagupta N., Crothers D.M. // *Ibid.* 1982. V. 21. P. 3927.
20. Huang Y.M., Phillips D.R. // *Biophys. Chem.* 1977. V. 6. P. 363.
21. Veselkov D.A., Kodintsev V.V., Evstigneev M.P. et al. // *Physics of Alive.* In press.
22. Giessner-Prettre C., Pullman B. // *Quart. Rev. Biophys.* 1987. V. 20. P. 113.
23. Ross P.D., Subramanian S. // *Biochem.* 1981. V. 20. P. 3096.
24. Record M.T. (Jr.), Anderson C.F., Lohman T.M. // *Quart. Rev. Biophys.* 1978. V. 11. P. 103.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 536.4

**РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОГО ГАЛЛИЯ
ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ**

© 2001 г. Д. К. Белащенко, А. С. Гинзбург

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 27.04.2000 г.

С использованием дифракционных данных по структуре жидкого галлия в интервале температур 293–1273 К с помощью алгоритма Шоммерса построены модели жидкого галлия и восстановлены эффективные парные межчастичные потенциалы. Расчетные коэффициенты самодиффузии в жидком галлии согласуются с экспериментальными данными. Хорошо выполняется соотношение Стокса–Эйнштейна, связывающее коэффициент самодиффузии и вязкость.

В последнее время большой интерес вызывает метод построения атомных моделей одно- и двухкомпонентных жидких или аморфных веществ по известным структурным факторам или парным корреляционным функциям и заданной плотности. Геометрическим решением данной задачи будет являться пространственная конфигурация точек (изображающих атомы компонентов), парная корреляционная функция (ПКФ) которой или три независимые парциальные парные корреляционные функции (при моделировании двухкомпонентной системы) для пар 11, 12 и 22 совпали бы с разумной точностью с соответствующими функциями, полученными для реального вещества с помощью дифракционных методов (рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов). Построение искомой модели можно реализовать, например, так называемым обратным методом Монте-Карло [1, 2].

Однако, рассматриваемая задача не является чисто геометрической, т.к. при заданных температуре и плотности равновесное положение атомов обусловлено формой потенциалов межчастичного взаимодействия. Предположив, что взаимодействие в системе носит преимущественно парный характер, решение задачи можно свести к нахождению таких парных межчастичных потенциалов, при которых структура построенной модели жидкости или аморфного вещества будет достаточно близка к структуре реального тела.

В работах [3, 4] для построения моделей жидкого цезия применялся алгоритм, предложенный ранее Реатто [5, 6]. Используемый в данной работе более простой алгоритм, позволяющий одновременно с построением модели жидкости рассчитать межчастичный парный потенциал, был предложен Шоммерсом [7, 8]. Он заключается в построении модели вещества методом молекулярной динамики с некоторым пробным парным потенциалом и в коррекции этого потенциала с

учетом разницы между заданной (целевой) и фактической ПКФ модели

$$u_{i+1}(r) = u_i(r) + kT \ln [g_i(r)/g_0(r)], \quad (1)$$

где $u_i(r)$ – эффективный парный потенциал, i – номер итерации, $g_0(r)$ – целевая ПКФ, а $g_i(r)$ – текущая ПКФ на i -й итерации. На каждой итерации алгоритма Шоммерса вычисляется новый парный потенциал, который в принципе может стремиться к такому асимптотическому потенциалу, при котором различие между целевой и фактической ПКФ станет пренебрежимо малым. В работе [9] алгоритм Шоммерса был модифицирован для построения моделей двойных жидких растворов. Как показано в работе [3] на примере жидкого цезия, метод Шоммерса позволяет получить примерно такие же результаты, как и метод Реатто, причем полученные эффективные парные потенциалы очень близки к найденным методом Реатто.

Расхождение между дифракционной (целевой) и модельной ПКФ можно определить как стандартное отклонение (невязку)

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_0(r_j) - g(r_j)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь $g_0(r_j)$ – гистограмма целевой ПКФ, $g(r)$ – гистограмма ПКФ модели, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, а j – номер элемента гистограммы ПКФ. Невязки, близкие к 0.01, означают практически полное совпадение двух ПКФ.

В настоящей работе методом Шоммерса были построены модели жидкого галлия при температурах 293–1273 К по дифракционным данным.

Исходные структурные факторы жидкого галлия взяли из монографии Й. Васеды [10]. Для получения ПКФ структурные факторы подвергали фурье-преобразованию с включением метода наименьших квадратов, позволяющего эффектив-

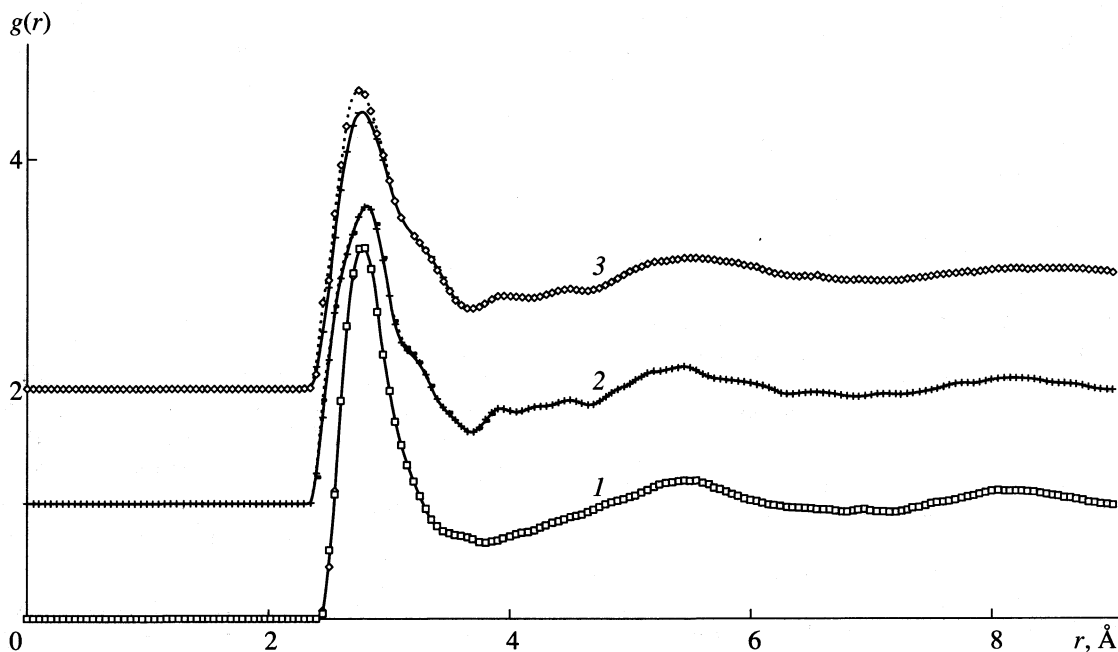
Таблица 1. Преобразование Фурье с подавлением ложных осцилляций ПКФ

T, K	N_1	R_g^0	R_g	$\Delta a(K)$
293	49	0.118	0.010	0.0018
323	48	0.303	0.094	0.0161
473	48	0.884	0.141	0.0073
823	46	1.089	0.074	0.0134
1073	45	1.309	0.055	0.0130
1273	30	1.302	0.147	0.0093

но подавить ложные осцилляции ПКФ на малых расстояниях [11]. Массивы структурных факторов и ПКФ вводились с шагами, соответственно, 0.05 \AA^{-1} и 0.05 \AA . Результаты применения метода наименьших квадратов показаны в табл. 1. Через N_1 обозначено число точек ПКФ, попавшее в область ложных осцилляций, через R_g^0 и R_g – средние амплитуды ложных осцилляций ПКФ до и после процедуры минимизации, а через $\Delta a(K)$ – средняя амплитуда поправок к исходному структурному фактору на интервале векторов рассеяния от 0 до 19.9 \AA^{-1} (399 точек массива СФ). Из табл. 1 видно, что введение сравнительно малых поправок к экспериментальному СФ позволяет уменьшить в несколько раз амплитуду ложных осцилляций ПКФ и исключить значительную часть ошибок, связанных с проведением дифракционного экспе-

римента. Парные корреляционные функции, полученные этим методом, показаны на рис. 1, 2. Повышение температуры приводит к плавному понижению высоты первого пика ПКФ. Форма первого пика не симметрична. На правом склоне его виден небольшой побочный максимум, постепенно исчезающий при нагревании. Эти особенности аномальной структуры галлия хорошо известны [12]. Однако при 293 К первый пик имеет обычную форму без каких-либо аномалий.

Построение моделей вели итерационным методом Шоммерса. Было построено 6 моделей жидкого галлия при температурах от 293 до 1273 К. Каждая модель содержала 2997 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями. Длина ребра основного куба L для каждой температуры рассчитывалась по фактической плотности металла (табл. 2). Радиус обрыва потенциала равнялся 13.15 \AA . Поскольку число частиц в основном кубе было достаточно велико, случайные колебания ПКФ были довольно малы. Поэтому длину молекулярно-динамических прогонов можно было взять вначале сравнительно небольшой – всего 500 шагов по времени. Затем длину прогонов увеличивали до 1000 шагов для уменьшения статистического разброса ПКФ. При каждой температуре проводили серию молекулярно-динамических прогонов, в которой парный потенциал стремился к асимптотической функции. Поправки к парному потенциалу рассчитывали по формуле (1).

**Рис. 1.** Парные корреляционные функции галлия; 1 – 293, 2 – 323, 3 – 473 К. Сплошные линии – дифракционный эксперимент, штриховые линии – модель.

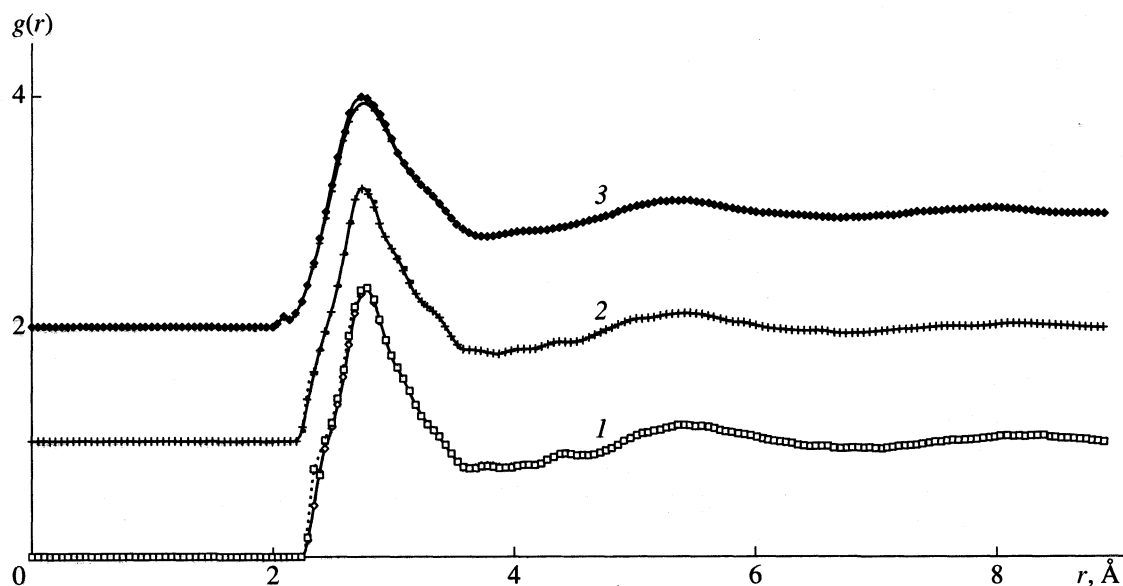


Рис. 2. Парные корреляционные функции галлия; 1 – 823, 2 – 1073, 3 – 1273 К. Сплошные линии – дифракционный эксперимент, штриховые линии – модель.

Число итераций Шоммерса при каждой температуре было довольно велико (несколько десятков). В табл. 2 приведены эти числа итераций и полученные в конце невязки R_g между целевой и модельной ПКФ. Окончательные ПКФ показаны на рис. 1, 2 штриховыми линиями. При невязке порядка 0.01 модельная и целевая ПКФ на рисунках визуально неразличимы. Поэтому на рис. 1, 2 они сливаются во всех случаях, кроме температуры 473 К. Модельные ПКФ хорошо воспроизводят даже небольшие колебания целевых ПКФ, которые, возможно, обусловлены неточностью исходных дифракционных данных. Отметим, что при 473 К метод Шоммерса привел к несколько повышенным значениям невязки ПКФ при устойчивом относительно потенциала решении. Мы полагаем, что это обусловлено каким-то дефектом дифракционных данных.

На рис. 3, 4 показаны эффективные парные потенциалы жидкого галлия, полученные мето-

дом Шоммерса. Их удается восстановить лишь на таких расстояниях, на которых реально встречаются частицы моделей, и поведение их на расстояниях меньше минимального неизвестно. Они довольно круто возрастают при уменьшении расстояния ниже 3.00 Å. На больших расстояниях потенциалы имеют осциллирующий характер и при $r > 5$ Å не превосходят нескольких мэВ. Потенциалы при температурах 293, 323, 1073 и 1273 К довольно близки между собой. Потенциалы при 473 и 823 К также близки между собой, но заметно отличаются от остальных большей глубиной минимума (~ 0.1 эВ при 3.9–4.0 Å), в то время как при остальных температурах глубина минимумов ~ 0.02 эВ. В то же время ПКФ галлия при этих двух температурах (рис. 1, 2) ничем особенным не выделяются.

Шоммерс в работе [7] рассчитал парный потенциал в жидком галлии при температуре 309 К, используя дифракционные данные работы [18].

Таблица 2. Моделирование жидкого галлия методом Шоммерса

T, К	d, г/см ³ [19]	L, нм	R_g	Число итераций Шоммерса	$D \times 10^5$, см ² /с	
					данная работа	эксперимент [13]
293	6.103	3.8455	0.0143	105	1.19	1.56
323	6.082	3.8497	0.0196	135	2.23	1.86
473	5.972	3.8736	0.0473	51	3.03	3.24
823	5.750	3.9225	0.0136	26	7.14	–
1073	5.607	3.9554	0.0163	15	10.3	–
1273	5.493	3.9827	0.0195	70	11.6	–

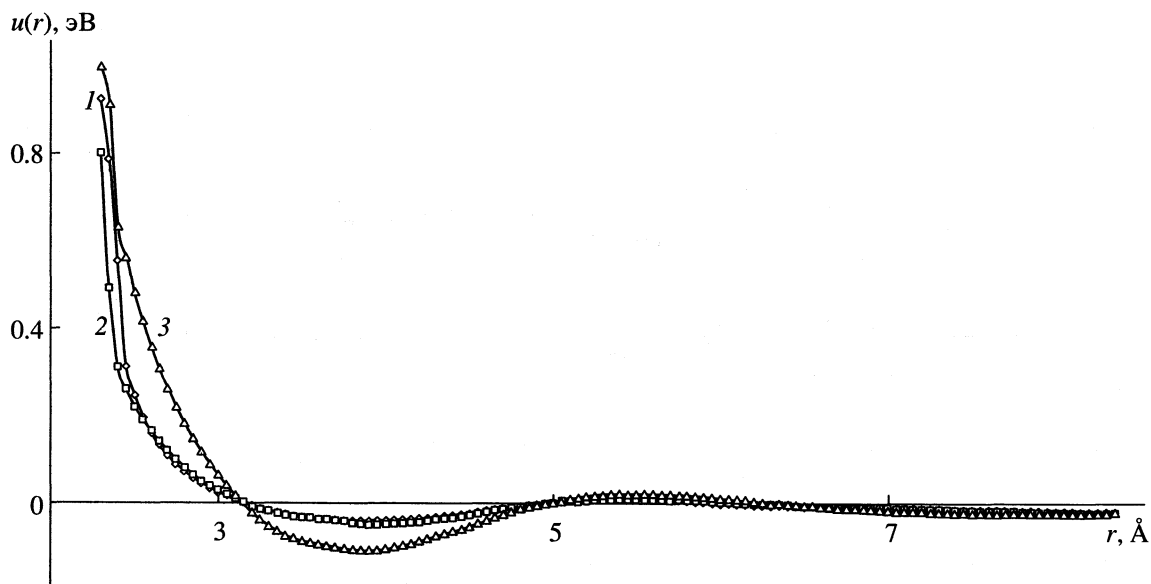


Рис. 3. Эффективные парные потенциалы жидкого галлия. Обозначения см. рис. 1.

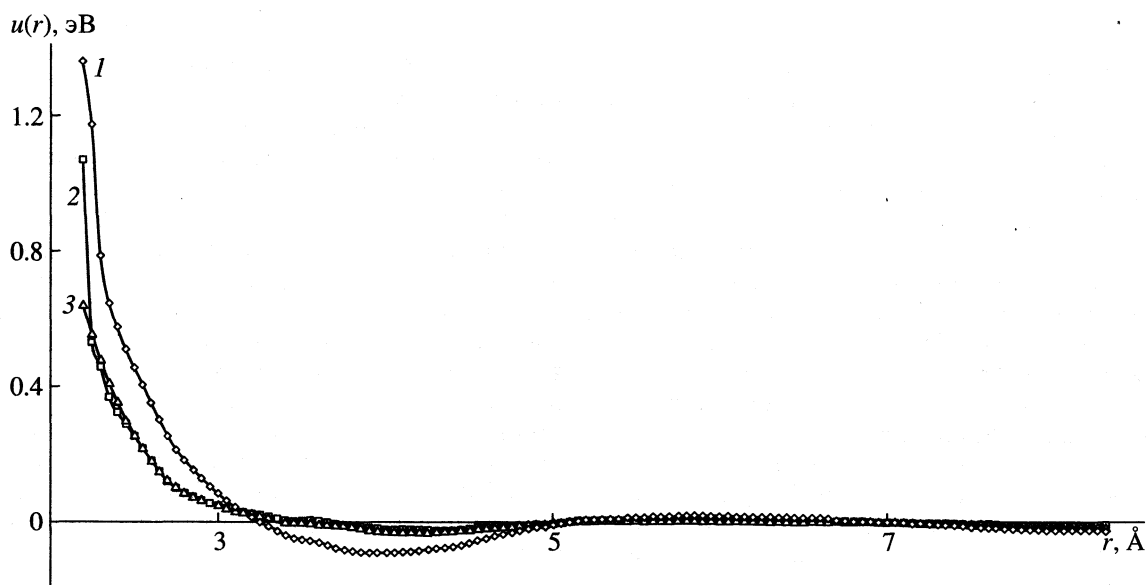


Рис. 4. Эффективные парные потенциалы жидкого галлия. Обозначения см. рис. 2.

Модель состояла из 432 атомов в основном кубе, а потенциал обрывали при 6.0 \AA . За 8 итераций удалось получить хорошее согласие целевой и модельной ПКФ. Полученный при этом потенциал проходит через минимум глубиной около 0.03 эВ на расстоянии 3.0 \AA , затем пересекает ось абсцисс при 4.7 \AA и далее проходит через промежуточный максимум при 5 \AA . Сравнение с рис. 3 показывает, что наши результаты не согласуются с результатами Шоммерса в отношении положения первого минимума потенциала, координаты же крутого подъема потенциала примерно совпадают. Рас-

хождение потенциалов по форме можно объяснить различием исходных дифракционных данных и разными радиусами обрыва потенциала взаимодействия.

В работе [14] были рассчитаны теоретически эффективные парные потенциалы 20 жидких металлов с использованием тех же дифракционных данных Васеды [10], что и в нашей работе. В первом способе расчета считали, что межчастичный потенциал прямо пропорционален прямой корреляционной функции, которую находили по дифракционным данным. Во втором способе при-

меняли псевдопотенциальный метод с выбором псевдопотенциала пустого иона. В обоих случаях межчастичный потенциал в галлии имел относительно высоко лежащий промежуточный минимум вблизи $r = 3 \text{ \AA}$. Расчеты потенциала жидкого галлия были проведены также в работе [16] псевдопотенциальным методом с учетом поляризуемости ионных оболочек. Здесь снова был получен относительно высоко лежащий минимум потенциала (43 мэВ на расстоянии 2.4 \AA с последующим максимумом высотой 90 мэВ при 2.55 \AA). Потенциал проходит через нуль при 2.8 \AA . При моделировании жидкого галлия с этим потенциалом (229, 269 и 400 К) методом Монте-Карло получилось расщепление первого пика ПКФ. Первый субпик отвечал промежуточному минимуму потенциала и его высота возрастала в процессе нагревания. Потенциалы, полученные в настоящей работе, ведут себя по другому. В интервале $r < 3.0 \text{ \AA}$ они идут значительно выше рассчитанных в [16] и монотонно возрастают с уменьшением расстояния. Соответственно, на ПКФ не обнаруживается расщепление первого пика, что соответствует дифракционным данным.

По результатам молекулярно-динамических прогонов можно рассчитать важную динамическую характеристику – коэффициент самодиффузии. В настоящей работе рассчитаны эти коэффициенты для моделей жидкого галлия. Коэффициенты самодиффузии определяли по наклону зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = 6Dt + a_0. \quad (3)$$

На первых 200–300 шагах (длина шага 1.700 фс) зависимость $\langle (\Delta r)^2 \rangle$ от времени была слегка нелинейной. Поэтому коэффициент самодиффузии рассчитывали обычно на участке от 600 до 1250 шага. Полученные данные приведены в табл. 2. Ошибку компьютерного расчета можно по нашим данным оценить в 5–8%.

Как видно из табл. 2, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [13], полученными в интервале температур от 303 до 372 К, особенно если учесть, что ошибка эксперимента составляет обычно 10–20% в сторону завышения (из-за неизбежного влияния конвекции). Температурная зависимость компьютерных коэффициентов самодиффузии неплохо описывается степенным выражением

$$D = 4.23 \times 10^{-9} T^{1.44165}, \text{ см}^2/\text{с}, \quad (4)$$

близким по форме к уравнению Свэлина $D = aT^2$, полученному на основе флуктуационной модели самодиффузии в жидкости [15]. Аналогичная степенная зависимость была получена ранее и для жидкого цезия [3, 4].

Таблица 3. Проверка соотношения Стокса–Эйнштейна для галлия

$T, \text{ К}$	$D \times 10^5$, наша работа	$\eta, \text{ П}$	$r_i, \text{ \AA}$
293	1.19	0.0232 [20]	0.78
323	2.23	0.0182 [20]	0.58
473	3.03	0.0126 [20]	0.91
823	7.14	0.0107 [21]	0.79
1073	10.3	0.0098 [21]	0.78
1273	11.6	0.0091	0.88

Примечание. D – данные, полученные авторами, η – вязкость, 0.0091 – экстраполяция.

Как известно, связь между коэффициентом самодиффузии D и динамической вязкостью η описывается формулой Стокса–Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}, \quad (5)$$

где r_i – ионный радиус частиц металла. Во многих случаях это соотношение лучше выполняется с коэффициентом 4 в знаменателе [22]. В табл. 3 приведены значения радиусов r_i , найденных с использованием коэффициентов самодиффузии из табл. 1 и экспериментальных значений вязкости жидкого галлия [20, 21]. По этим данным эффективный ионный радиус частиц галлия равен $0.79 \pm 0.12 \text{ \AA}$. В то же время фактический ионный радиус Ga^{3+} (в ионных кристаллах) равен 0.62 \AA , а ионный радиус однозарядного иона Ga^+ равен 0.81 \AA [23]. Таким образом, для жидкого галлия соотношение Стокса–Эйнштейна (5) выполняется очень хорошо, особенно если принять в качестве формы существования в металле однозарядный ион.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 3, 4, расчетные парные межчастичные потенциалы галлия при различных температурах не обнаруживают какой-либо тенденции к монотонному изменению с ростом температуры. В средней области температур 473–823 К глубина потенциала заметно больше, чем вне этой области. Потенциалы быстро убывают по абсолютной величине с ростом расстояния и при $r > 5 \text{ \AA}$ не превышают нескольких мэВ. Высоко лежащий минимум потенциала, найденный в работе [16], не обнаружен. Результаты расходятся и с оригинальными расчетами Шоммерса. Причина этого заключается, видимо, в высокой чувствительности расчетных потенциалов к форме ПКФ, при которой сравнительно небольшие различия дифракционных ПКФ приводят к таким изменениям потенциалов, которые существенно превышают закономерные изменения их с ростом темпера-

туры. Определенную роль влияет и расчетная технология, например, радиус обрыва потенциала.

Использование уравнения Стокса–Эйнштейна позволяет с хорошей точностью определить вязкость жидкого галлия, если принять в качестве радиуса частицы радиус однозарядного иона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaplow R., Rowe T.A., Averbach B.L.* // *Phys. Rev.* 1968. V. 168. № 3. P. 1068.
2. *McGreevy R.L.* // *J. Non-cryst. Solids.* 1993. V. 156–158. P. 949.
3. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С., Менделев М.И.* // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 4. С. 669.
4. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // *Журн. эксперим. и теор. физики.* 1999. Т. 115. № 1. С. 50.
5. *Reatto L., Levesque D., Weis J.J.* // *Phys. Rev. A.* 1986. V. 33. № 5. P. 3451.
6. *Reatto L.* // *Phil. Mag. A.* 1988. V. 58. № 1. P. 37.
7. *Schommers W.* // *Phys. Rev.* 1983. V. 28A. P. 3599.
8. *Schommers W.* // *J. Non-cryst. Solids.* 1984. V. 61–62 (Part 1). P. 571.
9. *Белащенко Д.К., Момчев М.П.* // *Изв. вузов. Черная металлургия.* 1992. № 7. С. 72.
10. *Waseda Y.* *The Structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids.* N.Y., 1980.
11. *Белащенко Д.К.* // *Кристаллография.* 1998. Т. 43. № 5. С. 786.
12. *Татарина Л.И.* *Структура твердых аморфных и жидких веществ.* М.: Наука, 1983.
13. *Petit J., Nachtrieb N.H.* // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. P. 1027.
14. *McLaughlin I.L., Hoshino K., Leung H.C., Rahman S.M.M., Young W.H.Z.* // *Phys. Chemie Neue Folge.* 1988. B. 156. S. 457.
15. *Swalin R.A.* // *Acta met.* 1959. V. 7. P. 736; 1961. V. 9. P. 379.
16. *Mon K.K., Ashcroft N.W., Chester G.V.* // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 19. № 10. P. 5103.
17. *Быстров П.И., Казан Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э.* *Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок.* М.: Наука, 1988. 263 с.
18. *Narten A.H.* // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. P. 1185.
19. *Басин А.С., Соловьев А.Н.* *Исследования теплофизических свойств веществ.* Новосибирск: Наука, 1967. С. 56.
20. *Spells K.E.* // *Proc. Phys. Soc.* 1936. V. A48. P. 299.
21. *Яценко С.П., Кононенко В.И., Данилин В.Н., Дружинина Е.И.* *Свойства галлия в водных растворах и сплавах.* Труды Ин-та химии Уральского филиала АН СССР. Свердловск, 1966. Вып. 12.
22. *Белащенко Д.К.* *Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках.* М.: Атомиздат, 1970.
23. *Паулинг Л.* *Природа химической связи.* М.; Л.: Госхимиздат, 1947.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5 : 546.212–13

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА СОРБЦИЮ И ДЕСОРБЦИЮ ПАРОВ ВОДЫ

© 2001 г. Н. Ф. Дробот*, А. А. Прибылов*, Н. А. Овчинникова*, О. А. Носкова*,
Е. В. Баженова*, В. А. Кренин*, Х. Хёне**, В. А. Виноградов**, В. А. Дятлов**

* Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

** Компания "Проктер энд Гэмбл"

Поступила в редакцию 01.02.2000 г.

Для широкого круга активированных углей исследованы: удельная поверхность и объем пор, рН водной суспензии, процессы сорбции и десорбции воды, а также химическая природа поверхностных функциональных групп. Установлено определяющее влияние величины объема микропор углей на динамику сорбции и десорбции воды.

Вопросы сорбции и десорбции воды на поверхности активированных углей представляют практический интерес для целого ряда процессов, в которых угли могут быть использованы в качестве "дозаторов" воды. Равновесные процессы сорбции и десорбции паров воды на активных углях подробно исследованы в работах академика М.М. Дубинина и его школы [1–5]. Показано, что сорбция воды, характеризующаяся S-образной формой изотермы с резко выраженной областью гистерезиса, в основном, происходит в микропорах угля [1, 2]. Природа этого процесса в начальной области изотермы обусловлена образованием на угле, находившемся в контакте с кислородом воздуха, так называемых "поверхностных окислов". Эти окислы по существу представляют собой кислородсодержащие группы, присоединенные к атомам углерода, расположенным в вершинах ароматических колец. Образование таких "поверхностных окислов", рассматриваемых как первичные адсорбционные центры, локализованные в адсорбционном пространстве микропор [3, 4], является результатом процесса активирования угля. Показано, что адсорбционная способность угля по отношению к парам воды напрямую зависит от количества химически связанных атомов кислорода. Угли разных типов, активированные в различных условиях, могут сильно отличаться как по содержанию первичных адсорбционных центров, так и по строению и стабильности поверхностных соединений [5].

Значительная часть поверхностных окислов способна к гидратации с образованием групп кислого характера. Исследование природы первичных адсорбционных центров новейшими методами показало существование на различных углях кислых карбоксильных, ангидридных и других

групп, обладающих различной термоустойчивостью [5]. Кроме того, показана возможность образования на поверхности углей и других функциональных групп: хиноидных, гидрохинонных, фенольных [1, 6, 7]. Установлена корреляция между количеством перечисленных функциональных групп на поверхности углей и числом первичных адсорбционных центров. В уравнении, описывающем условия динамического равновесия при адсорбции паров воды [3], скорость адсорбции пропорциональна общему числу первичных и вторичных адсорбционных центров, а скорость десорбции – числу вторичных адсорбционных центров, равному количеству адсорбированных молекул воды. Значения констант этого уравнения для активных углей с основными и кислыми поверхностными окислами в цитируемой работе отличаются от 3 до 45 раз. Основные свойства поверхности, помимо метода активации, обусловлены также наличием химически не связанных примесей окислов металлов, карбонатов, сульфидов и других солей.

Таким образом, химическая природа поверхности углей, а именно наличие на ней функциональных групп различного состава, во многом обусловленное способом получения активного угля, существенно влияет на сорбцию воды и последующее ее участие в химическом процессе.

В данной работе на примере широкого ряда активированных углей рассмотрено влияние на динамику сорбции и десорбции воды основных физико-химических характеристик углей, а именно: величины удельной поверхности, объема пор и рН их водных суспензий (далее просто рН).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие марки отечественных углей: АГ-3, АРТ-2, СКТ, АР-В, БАУ, ОУ-А, КАД йодный, а также угли марок Darco KB-B, Darco KB-FF и Nuchar SN. Удельная поверхность углей определялась методом БЭТ по адсорбции паров бензола, а объем микропор – по адсорбции паров бензола с применением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [8]. Определение рН водных суспензий углей проводилось методом прямого потенциометрического измерения на приборе Orion 90. Адсорбция паров воды определялась по изменению массы углей, выдерживавшихся в атмосфере паров воды в закрытом эксикаторе при комнатной температуре (18°C), путем их периодического взвешивания. Масса образца угля составляла 2 г. Предварительно образец высушивался до постоянного веса при температуре 160°C. Десорбция воды изучалась на дериватографе Q-1000 при нагревании до 200°C углей, предварительно максимально насыщенными парами воды. Масса навески угля составляла 400 мг, скорость нагрева 2.5 град/мин. ИК-спектры суспензий углей в вазелиновом масле снимались на спектрометре Specord IR-75.

Физико-химические характеристики углей приведены в табл. 1. Характерной особенностью углей марок Darco и Nuchar SN является наличие у них, помимо основного объема микропор (V_1), сопоставимого с ним объема второй пористой системы (V_2), обусловленного присутствием более крупных микропор (так называемых “супермикропор”). Для остальных марок углей этот объем пренебрежимо мал. Увеличению объема микропор от 0.22 до 0.33 см³/г отвечает пропорциональный рост удельной поверхности от 626 до 940 м²/г,

Таблица 1. Физико-химические характеристики активированных углей ($S_{уд}$, м²/г; V , см³/г)

Марка угля	$S_{уд}$	V_1	V_2	$V_{сум}$	рН
Darco KB-FF(I)	1423	0.54	0.19	0.73	5.75
Darco KB-FF(II)	1580	0.59	0.31	0.90	6.1
Nuchar SN (III)	1516	0.48	0.23	0.71	5.8
Nuchar SN (IV)	1559	0.56	0.31	0.87	6.1
Nuchar SN (V)	1471	0.57	0.19	0.76	6.2
Darco KB-B(VI)	1541	–	–	0.69	5.1
АРТ-2	1022	0.34	–	0.34	6.2
СКТ	940	0.32	0.01	0.33	7.3
АГ-3	755	0.27	–	0.27	9.0
ОУ-А	732	0.27	0.04	0.31	11.2
КАД йодный	698	0.25	–	0.25	8.2
АР-В	653	0.23	–	0.23	6.6
БАУ	626	0.22	–	0.22	10.1

рост объема пор до 0.69 см³/г сопровождается увеличением поверхности до 1540 м²/г, дальнейшее увеличение объема микропор до 0.9 см³/г практически не приводит к росту удельной поверхности.

В данной серии активированных углей рост указанных величин сопровождается также увеличением кислых свойств поверхности углей, что отражается в уменьшении рН их водных суспензий. Однако, поскольку величина рН определяется не только химической природой и методом активации угля, но может быть изменена дополнительной химической обработкой его поверхности, эта величина не является стабильной характеристикой. Проведенный нами анализ показал, что химическая обработка одного из углей Nuchar, приведшая к увеличению рН до 8, никак не повлияла на его адсорбционно-десорбционные характеристики.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования адсорбции паров воды приведены на рис. 1. Из полученных данных следует, что максимальная сорбция паров воды наблюдается на углях Darco KB-FF, KB-B и Nuchar SN. Сорбционная способность этих углей очень высока благодаря чрезвычайно развитой пористой системе. Наиболее быстро сорбция на них протекает в первые 100 ч, затем ее скорость снижается и по прошествии ~300 ч становится очень медленной и практически постоянной. Эта медленная сорбция наблюдалась в течение длительного периода времени, составившего 650 ч. Сорбция паров воды углями остальных марок существенно ниже и отличается по динамике. На углях АГ-3, СКТ и АРТ-2 сорбция идет активнее, на ОУ-А, КАД, АР-В и БАУ существенно хуже. Скорость поглощения также меняется во времени: в первые двое–трое суток она заметно выше, особенно на АРТ и СКТ, а затем довольно резко уменьшается и по прошествии порядка 200 ч сорбция практически прекращается.

Очевидна связь между количеством сорбируемой углем воды и объемом микропор угля (табл. 2). С увеличением объема микропор от 0.2 до 0.7 см³/г количество воды, сорбированной при комнатной температуре за одинаковое время, заметно растет. При увеличении объема пор до величин порядка 0.7 см³/г и выше, адсорбционная способность стабилизируется. Наглядно видно, что появление в углях второй пористой системы более чем вдвое увеличивает их сорбционную способность по отношению к парам воды. Интересно, что наличие “супермикропор” оказывает на динамику сорбции влияние, аналогичное отмеченному в работе [2] для углей с развитой переходной пористостью. В ней отмечается, что если в условиях, отвечающих достижению сорбционного рав-

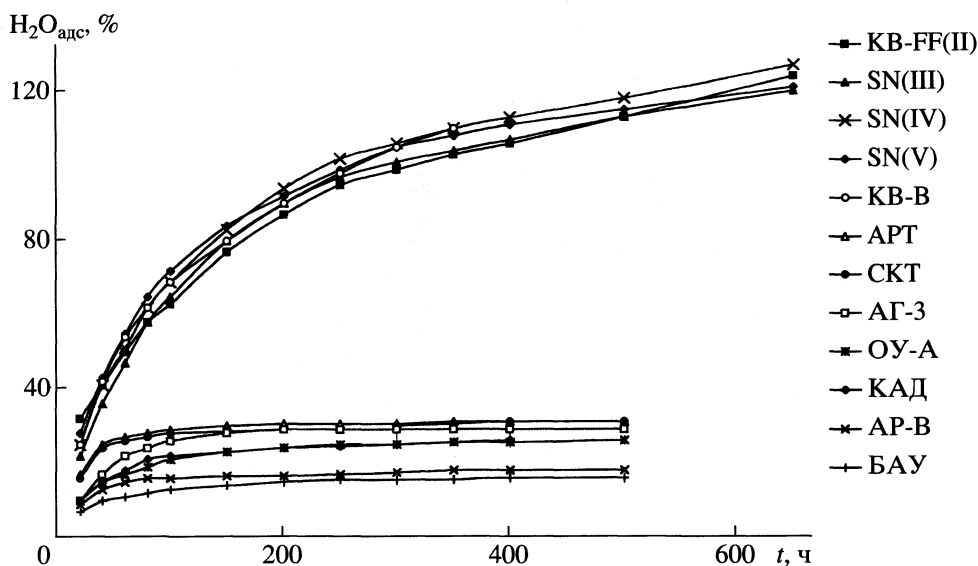


Рис. 1. Кривые адсорбции паров воды активированными углями различных марок.

новесия, при предельной сорбции паров воды происходит заполнение, в основном, микропор, то при более длительных опытах наблюдается объемное заполнение и переходных пор активных углей за счет медленной капиллярной конденсации паров воды. Предполагается, что динамика капиллярной конденсации определяется медленной скоростью образования дополнительных первичных адсорбционных центров.

Исследование десорбции воды проводилось путем нагревания до 200°C образцов углей, предварительно максимально насыщенных парами воды. Результаты этих экспериментов представ-

лены на рис. 2. Показано, что динамика десорбции воды для различных марок углей существенно отличается. Для некоторых из них (КАД, БАУ) полное удаление сорбированной воды заканчивается при температурах ниже 100°C, для углей KB-FF, Nuchar SN (III), ОУ-А, АР-В – при 145–150°C, а для остальных – при 175°C и выше. Найдено, что для углей KB-B, KB-FF, Nuchar SN десорбция воды до 50°C незначительна и составляет от 2.7 до 5%. Основная масса удаляется в интервале 50–150°C и при 175°C наблюдается практически полная десорбция. Легче всего удаляется вода из углей БАУ и КАД, при 50°C количество удаленной воды со-

Таблица 2. Влияние объема микропор угля на сорбцию и десорбцию паров воды

$V_{\text{сум}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Адсорбция паров H_2O , %					Десорбция H_2O , %		
		продолжительность, ч					температура, °C		
		50	100	200	300	500	50	100	150
0.22	626	11	13	15	15	16	38.9	100	100
0.23	653	14	16	16	17	18	12.1	63.7	100
0.25	698	17	22	24	25	26	36.9	100	100
0.27	755	20	26	29	29	29	1.2	27.9	84
0.31	732	16	21	24	25	26	8.8	65.0	100
0.33	940	25	28	29	30	31	4.5	39.9	93.5
0.34	1022	26	29	30	31	31	4.8	35.9	90.4
0.69	1541	48	69	90	105	110	3.4	41.9	97.5
0.71	1516	42	65	90	101	113	4.1	29.8	100
0.76	1471	49	72	92	105	115	2.7	28.7	98.2
0.87	1559	46	69	94	106	118	5.0	42.1	98.2
0.90	1580	43	63	85	99	113	3.5	33.2	100

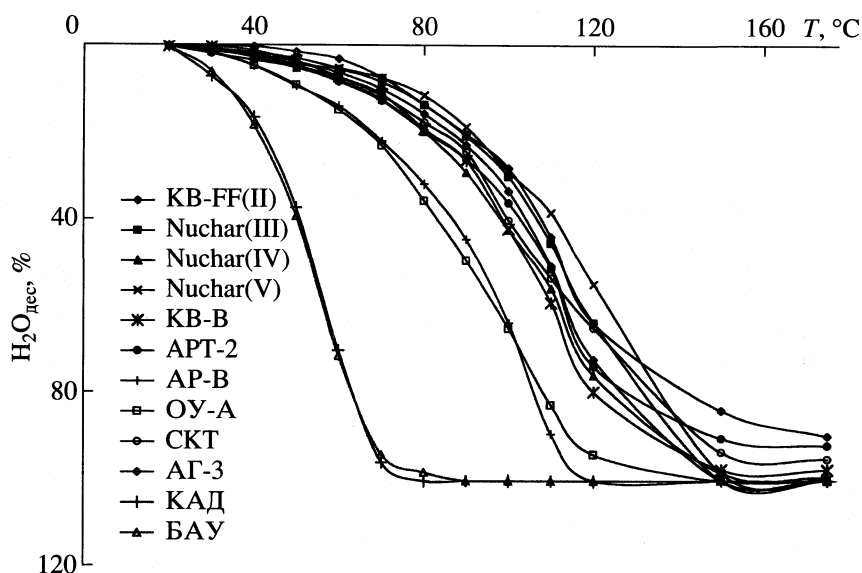


Рис. 2. Кривые десорбции воды активированными углями различных марок.

ставляет около 40%. Увеличение объема микропор способствует удерживанию воды (табл. 2). Угли KB-B, KB-FF, Nuchar, благодаря большому объему пористой системы, удерживают воду очень хорошо. Однако, при небольшом объеме микропор ($0.22\text{--}0.27\text{ см}^3/\text{г}$) в количестве десорбируемой воды наблюдается существенное различие, что, по-видимому, свидетельствует о влиянии в этом случае не только объема, но и вида пор.

В ИК-спектрах всех образцов углей, насыщенных парами воды (рис. 3), наряду с полосами поглощения адсорбированной воды ($\delta_{\text{HON}} - 1620\text{ см}^{-1}$) и поверхностных гидроксильных групп ($\nu_{\text{OH}} - 3400\text{ см}^{-1}$), проявляются полосы поглощения $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$, характерные для карбоновых кислот (1160 и 970 см^{-1}), последняя из которых присуща связям, возникающим при ассоциации. Кроме того, обнаружены полосы поглощения ароматического кольца в области $1600\text{--}1550\text{ см}^{-1}$, а также при 1070 и 1020 см^{-1} . Наличие широкой полосы в области $3350\text{--}3000$, $1280\text{--}1170\text{ см}^{-1}$, а также при 1300 см^{-1} позволяет сделать вывод о том, что в качестве заместителей в ароматическом кольце присутствуют OH -группы. Таким образом, все обработанные водой образцы углей, наряду с остатками карбоновых кислот, содержат фрагменты гидрохинона.

Несмотря на малую интенсивность полос поглощения, сравнение ИК-спектров различных углей позволяет судить об их различиях. Так, полоса поглощения поверхностных гидроксильных групп (3400 см^{-1}) наиболее резко выражена в спектре KB-B-угля, имеющего наиболее кислые свойства (рН 5.1). По мере увеличения рН эта по-

лоса проявляется в меньшей степени и в спектре ОУ-А с рН 11 практически отсутствует.

В спектре кислого угля KB-B, наряду с колебаниями связей $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ -групп, проявляются полосы поглощения, характерные для дизамещенных ароматических соединений при 1605 и 1550 см^{-1} , а также при 1068 , 1020 и 480 см^{-1} . Наличие широкой полосы в области $3400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, а также $1300\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ позволяет заключить, что и в этом случае заместителями являются гидроксогруппы, т.е. ароматическое соединение представляет собой, скорее всего, гидрохинон.

Исследование изменения спектров углей по мере десорбции воды было проведено для KB-B и KB-FF. В образце KB-FF, прокаленном до 50°C (рис. 3), содержится большое количество адсорбированной воды и гидроксильных групп, которые обнаруживаются по интенсивным полосам при 1620 и 3400 см^{-1} и на фоне которых колебательные характеристики гидрохинона и группы $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ выражены слабо. В результате нагрева до 100°C образец (судя по интенсивности колебаний при 3400 и 1620 см^{-1}) теряет почти всю воду, в то время как карбоксильные группы и гидрохинон остаются в угле. При 125°C удаляется практически вся вода, в то время как образующиеся на угле органические производные остаются устойчивыми и при 175°C , полностью исчезая лишь при прокаливании до 300°C . Аналогичная картина наблюдается и при десорбции в вакууме, но при более низких температурах. Интересно, что образец угля KB-B, насыщенный парами воды, после выдерживания при 210°C в вакууме, а затем оставленный на воздухе, практически не содер-

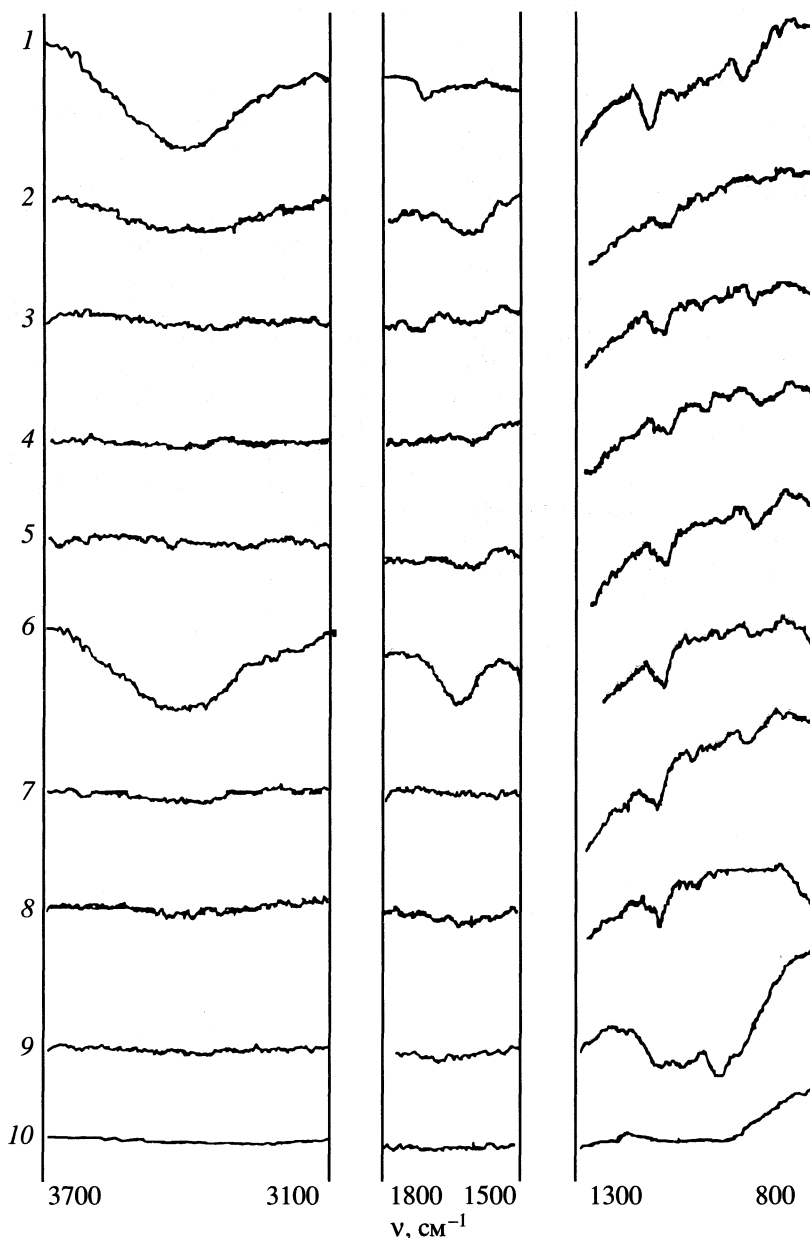


Рис. 3. ИК-спектры активированных углей после адсорбции паров воды: 1 – KB-B, 2 – KB-FF, 3 – АРТ, 4 – АГ-3, 5 – ОУ-А; после десорбции (KB-FF) при 50 (6), 100 (7), 175 (8), 210°C (10); при 50°C в вакууме (KBВ) – 9.

жит адсорбированной воды. Это свидетельствует о том, что удаление карбоксильных и гидроксильных групп с поверхности угля приводит к потере им гидрофильных свойств.

Полученные нами данные по адсорбции паров воды хорошо согласуются с приведенными в начале статьи литературными данными о механизме этой адсорбции. Решающее влияние на динамику адсорбции и десорбции воды оказывает объем микропор угля. Наличие второй пористой системы качественно меняет сорбционные свойства углей по отношению к парам воды. Исходя

из физико-химических характеристик, изученные нами угли могут быть условно разделены на несколько групп, отличающихся динамикой сорбции и десорбции воды.

1. Активные угли с чрезвычайно развитой удельной поверхностью за счет большого объема микропор, хорошо сорбирующие воду и прочно ее удерживающие (Darco KB-B и KB-FF, Nuchar SN: $S_{уд} > 1400 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} > 0.7 \text{ см}^3/\text{г}$, максимальная сорбция паров воды за 200 ч достигает 94%, десорбция воды при 50°C мала и составляет 3–5%, при 100°C 28–42%).

2. Активные угли, имеющие в полтора-два раза меньшую удельную поверхность и в два-три раза меньший объем микропор, среднесорбирующие воду и достаточно прочно ее удерживающие (АРТ, АРВ, СКТ: $S_{уд} > 650 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} \sim 0.23\text{--}0.34 \text{ см}^3/\text{г}$, максимальная сорбция паров воды за 200 ч составляет 16–30%, десорбция при 50°C составляет 4–12%, при 100°C – 35–65%).

3. Активные угли со среднеразвитой поверхностью и небольшим объемом микропор, медленно сорбирующие воду и достаточно прочно ее удерживающие (ОУ, АГ-3: $S_{уд} = 730\text{--}750 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 0.27\text{--}0.31 \text{ см}^3/\text{г}$, сорбция паров воды за 200 ч составляет 24–29%, десорбция при 50°C мала – 1–9%, при 100°C – 28–65%).

4. Активные угли со среднеразвитой поверхностью и небольшим объемом микропор, медленно сорбирующие воду и легко ее отдающие (БАУ, КАД: $S_{уд} < 700 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} \leq 0.25 \text{ см}^3/\text{г}$, сорб-

ция паров воды за 200 ч составляет 15–24%, десорбция при 50°C – 37–39%, при 100°C – 100%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. М., 1965.
2. Дубинин М.М., Жуковская Е.Г., Заверина Е.Д. // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. № 6. С. 966.
3. Дубинин М.М. // Успехи химии. 1955. Т. 24. С. 513.
4. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. // Изв. АН СССР. ОХН. 1956. № 9. С. 1038.
5. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055.
6. Глущенко В.Ю. // Адсорбция и пористость. Труды IV Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 35.
7. Дубинин М.М., Николаев К.М., Петухова Г.А., Поляков Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 1. С. 35.
8. Дубинин М.М. Там же. 1991. № 1. С. 9.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ КВЕРЦЕТИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ СЕРЕБРЯНОГО ЗОЛЯ В ЭТАНОЛЕ

© 2001 г. С. К. Донкпеган, В. В. Цветков, Н. П. Куценко, В. Д. Ягодовский

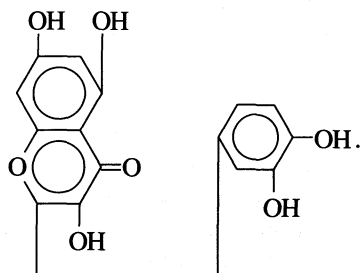
Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 28.03.2000 г.

В интервале от 289 до 308 К определены изотермы адсорбции кверцетина из растворов в этаноле на поверхности частиц серебряного золя. Установлено, что с ростом температуры скорости адсорбции и предельные равновесные количества адсорбированного красителя увеличиваются. Анализ спектра поглощения серебряного золя с помощью теории Ми и теории плазморезонансного поглощения показал, что электронная плотность адсорбированных молекул кверцетина смещается к металлу, а вытеснения адсорбированного этанола (и воды) не происходит. Увеличение количества адсорбата с температурой объяснено формированием новых центров адсорбции, с которыми молекулы кверцетина образуют водородные связи.

Изучение адсорбции красителей различных классов на поверхности частиц серебряных и биметаллических золь представляет существенный научный и практический интерес. Адсорбция ряда красителей на поверхности частиц серебряного гидрозоля изучалась в работах [1–3] методом гигантского комбинационного рассеяния (УПКР), в этих работах были отмечены различные варианты ориентации молекул адсорбата на поверхности серебра и их агрегация. Большая поверхность частиц Ag, размеры которых составляют несколько нанометров, позволяет исследовать влияние адсорбции на электронное состояние металла.

В связи с задачей усовершенствования свойств фотоматериалов изучалось влияние адсорбции компонентов синтеза индоанилинового красителя – N-этил-Nβ-гидроксиэтилпарафенилендиамина и продуктов его окисления хинондиимина и семихинона на спектр плазморезонансного поглощения серебряного гидрозоля. Анализ данного спектра с помощью теории Ми и теории плазморезонансного поглощения позволил определить изменения некоторых характеристик металла при адсорбции указанных веществ [4]. Природные вещества, относящиеся к группе флавоноидов играют существенную роль в биологических процессах. Одно из подобных веществ – природный краситель кверцетин (структурная формула [5]) входит в состав растений, например, луковой кожуры



Кверцетин обладает хелатирующим свойством и поэтому используется для извлечения ионов тяжелых металлов из различных вод [6, 7]. Он представляет собой эффективный антиоксидант и применяется в медицинской практике [8, 9]. В связи с тем, что в ряде многоядерных ферментов содержатся кластеры металлов [10], изучение взаимодействия кверцетина с такими кластерами представляет существенный интерес для биологии и медицины. В работе [11] исследовали взаимодействие кверцетина с наночастицами серебра в системе обратных мицелл. По изменению спектров поглощения серебряных частиц было установлено, что более крупные частицы серебра с поглощением в области $\lambda_{\max} = 420$ нм растворяются и образуют более мелкие частицы с $\lambda_{\max} = 295$ нм. Этот процесс, по мнению авторов, происходит через образование комплексов кверцетина с ионами Ag^+ . Адсорбция кверцетина на поверхности частиц серебряного золя ранее, по-видимому, не изучалась.

Цель данной работы – определение изотерм адсорбции кверцетина из раствора в этаноле на частицах серебряного золя и оценка влияния адсорбата на состояние серебряных частиц. Для реализации этой цели использовали спектры поглощения растворов кверцетина и их анализ с помощью ЭВМ. Соответствующие расчеты проводили на основе теории Ми и теории плазморезонансного поглощения, как это было описано ранее [12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В связи с низкой растворимостью кверцетина в воде его адсорбцию изучали из раствора в этаноле. Золь серебра в этаноле готовили по аналогии с приготовлением гидрозоля [14]. В качестве восстановителя использовали танин, pH среды изменяли при помощи раствора тетрабората на-

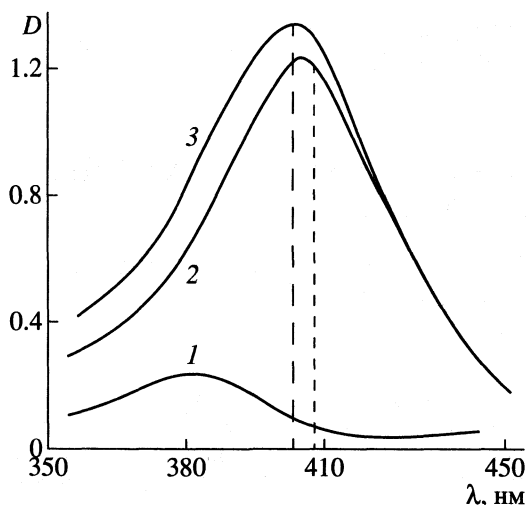


Рис. 1. Спектры поглощения красителя кверцетина (1), стабильного золя серебра (2), после добавления кверцетина к золю Ag (3).

трия $[\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$. Золь серебра получали следующим образом: к 40 мл спирта (96%) добавляли 0.06 мл буферного раствора (pH 9.0), 0.6 мл 1%-ного водного раствора таннина и 0.16 мл водного раствора нитрата серебра с концентрацией 0.025 М. Регистрацию спектров растворов кверцетина проводили в температурном интервале от 289 до 318 К в термостатированной кварцевой кювете в диапазоне 350–600 нм с использованием спектрофотометра "Specord UV-VIS" (длина оптического пути – 10 мм).

Концентрацию кверцетина в этаноле и ее изменение в адсорбционных опытах определяли с помощью калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации, адсорбцию по Гиббсу – см. [15]. Спектры поглощения анализировали с помощью теории Ми и теории плазморезонансного поглощения. Результаты эксперимента обрабатывали по специально составленной программе на ЭВМ, алгоритм которой основан на градиентном методе Давидсона–Флетчера–Пауэлла [14, 16].

С помощью данных расчетов определяли эффективную концентрацию электронов проводи-

Таблица 1. Зависимость начальных скоростей быстрой и медленной стадий адсорбции от начальной концентрации кверцетина (295 К)

$c_0 \times 10^8$, М	$W_{t \rightarrow 0} \times 10^8$, М/мин	$W_{t \rightarrow 30} \times 10^8$, М/мин
59.3	0.5	0.47
61.5	1.1	0.73
82.3	1.8	0.73
123.5	5.8	0.79

мости N_e , коэффициент затухания колебаний электронной плазмы – γ , полный объем частиц металла в единице объема раствора – NV и средневзвешенный радиус частиц \bar{r} , а также изменения этих величин в зависимости от количества адсорбированного красителя. Относительные ошибки в определении этих параметров составляли для $N \sim 2$, $\gamma \sim 4$, $NV \sim 4$, $\bar{r} \sim 5\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения количества адсорбированного кверцетина исходный коллоидный раствор серебра разбавляли в 7 раз, чтобы его поглощение, частично накладывающееся на поглощение красителя в области 330–410 нм, не искажало величины его оптической плотности. При оценке влияния адсорбции красителя (289–308 К) на параметры частиц, напротив, разбавляли раствор красителя так, чтобы можно было пренебречь его поглощением по сравнению с поглощением золя (рис. 1).

При различных температурах наблюдается начальная (5–30 мин) быстрая стадия, скорость которой резко возрастала с увеличением исходной концентрации c_0 и медленная стадия. По наклону начальных участков зависимостей c от t оценивали скорость быстрой стадии и представляли в виде линейной зависимости

$$\ln W - \ln c. \quad (1)$$

Медленная стадия хорошо описывается эмпирическим уравнением $\alpha = at^n$, где α – количество адсорбированного красителя к моменту t , откуда скорость медленной стадии равна

$$d\alpha/dt = ant^{n-1}. \quad (2)$$

Расчеты, выполненные с помощью (1) и (2) показали, что различия в скоростях быстрой и медленной стадий увеличиваются с ростом исходной концентрации, как это видно из табл. 1, рис. 2.

От 40 до 56% красителя адсорбируется в быстрой стадии за 5–30 мин, остальное количество адсорбируется медленно – в течение нескольких часов (время установления адсорбционного равновесия не менее 24 ч).

Изотермы равновесной концентрации при 289, 293 и 308 К представлены на рис. 3. Эти изотермы можно представить в линейной форме с помощью уравнения

$$\frac{X(1-X)}{\Gamma} = \frac{1}{p} + \frac{q}{p}X, \quad (3)$$

где X – равновесная мольная доля кверцетина в растворе, Γ – гиббсовская адсорбция. Уравнение (3) можно интерпретировать как сокращенный вариант уравнения (4), полученного в [17] на ос-

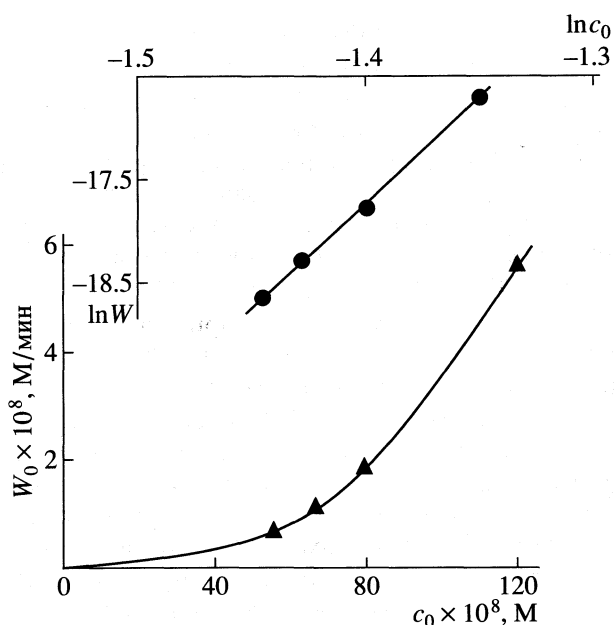


Рис. 2. Зависимость начальной скорости адсорбции W_0 от начальной концентрации кверцетина c_0 .

$K_v = \gamma_{кр}/\gamma_{эт}$ – отношение коэффициентов активности красителя и этанола в объеме раствора, $K_a = \gamma_{кр, a}/\gamma_{эт, a}$ – то же в адсорбционном слое, K_s – константа адсорбционного равновесия при $K_v/K_a = 1$. Это означает, что величину f можно интерпретировать как константу адсорбционного равновесия в реальной системе с учетом всех межмолекулярных взаимодействий. На рис. 3 видно, что количество адсорбированного красителя увеличивается с температурой. Для объяснения этого следует принять во внимание, что в соответствии с расчетами $f \gg 1$, и поэтому из (5) и (6) следует, что

$$q = \beta f - 1 \approx \beta f \text{ и } p/q = \alpha_m.$$

Из табл. 2 следует, что предельные заполнения поверхности красителем α_m возрастают с температурой, т.е. общая доступная для адсорбции красителя поверхность увеличивается. Следовательно, увеличение Γ с температурой можно объяснить ростом α_m . Величина β – отношение площадок молекул, не может существенно зависеть от температуры в узком интервале температур, поэтому параметр $q = \beta f$ можно считать эффективной константой Генри (константой адсорбционного равновесия), которая закономерно уменьшается с температурой. В координатах $\ln q - 1/T$ наблюдается линейная зависимость, наклон которой определяет значение для эффективной изостерической теплоты адсорбции $q_{st} = 24.2$ кДж/моль (рис. 3). В случае адсорбции из растворов эта величина имеет сложный смысл [18]

$$q_{st} = -(\bar{\epsilon}_1 + \epsilon_0^0 + \epsilon_1^0 - \bar{\epsilon}_0), \quad (7)$$

где $\bar{\epsilon}_1$ – среднее значение энергии связи адсорбата с поверхностью адсорбента (экзотермический эффект), ϵ_0^0 – средняя энергия образования связи между молекулами растворителя (этанол и вода), вытесненных с поверхности (экзотермический эффект), ϵ_1^0 – энергия отрыва молекулы этанола

нове механизма взаимного вытеснения компонентов с поверхности адсорбента

$$\Gamma = \frac{\beta \alpha_m (f - 1) X (1 - X)}{1 + (\beta f - 1) X}, \quad (4)$$

$$p = \beta \alpha_m (f - 1), \quad (5)$$

$$q = \beta f - 1, \quad (6)$$

здесь α_m – предельное полное количество адсорбированного вещества на единице поверхности, f – коэффициент распределения, зависящий от сил взаимодействия между частицами компонентов (этанола и кверцетина) на поверхности, с поверхностью адсорбата и в объеме раствора. Коэффициент f можно представить в виде $f = (K_v/K_a)K_s$, где

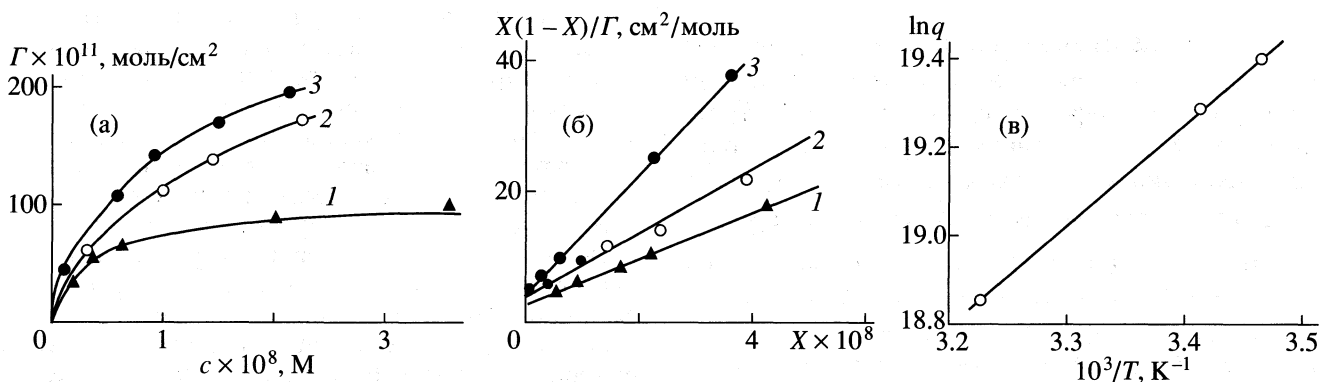


Рис. 3. Изотермы адсорбции кверцетина из этанола на частицах Ag (а), при различных температурах в координатах уравнения (3) (б), 1 – 289, 2 – 293, 3 – 308 К. Зависимость коэффициента уравнения (3) от температуры в координатах $\ln q - T^{-1}$ (в).

Таблица 2. Значения параметров p и q при различных температурах

T, K	$p, \text{ моль/см}^2$	$q \times 10^8$	$\alpha_m \times 10^9 \text{ моль/см}^2$
289	0.29	2.82	1.03
293	0.36	2.40	1.9
308	0.41	1.51	2.73

Таблица 3. Зависимость параметров серебряных частиц от исходной концентрации кверцетина

$c_0 \times 10^8, M$	$N_e \times 10^{-23}, \text{ см}^{-3}$	$\gamma \times 10^{15}, \text{ с}^{-1}$	$NV \times 10^6$	$\bar{r}, \text{ нм}$
0	0.47	1.45	0.86	6.0
8	0.48	1.38	0.82	6.2
16	0.49	1.24	0.80	6.5
32	0.50	1.10	0.80	7.2

(и воды) от поверхности адсорбента (эндотермический эффект), $\bar{\epsilon}_0$ – энергия разрыва связи адсорбат–растворитель (эндотермический эффект).

Результаты анализа влияния адсорбции кверцетина на спектры поглощения золя серебра с применением теории Ми и теории плазморезонансного поглощения [9–12] представлены в табл. 3.

Адсорбция кверцетина на частицах серебра сопровождается увеличением эффективной концентрации электронов проводимости – N_e , уменьшением коэффициента затухания колебаний электронной плазмы – γ , некоторым снижением объемной доли металла – NV и увеличением средневзвешенного радиуса Ag-частиц – \bar{r} (табл. 3). Рост N_e указывает на смещение электронной плотности от адсорбированных молекул кверцетина к металлу и ее обобществлением в электронной плазме частиц серебра.

Величина γ согласно (19) равна

$$\gamma = \gamma_0 + n_d \bar{\sigma} V_F, \quad (8)$$

где n_d – концентрация дефектов на поверхности частицы, $\bar{\sigma}$ – усредненное сечение рассеяния электронов на дефекте, V_F – скорость электрона на уровне Ферми. Уменьшение γ означает, что после адсорбции молекулы красителя $\bar{\sigma}$ уменьшается, и поскольку величина $\bar{\sigma}$ связана с размером центра адсорбции ($\text{ОН}_{\text{адс}}^-$ или адсорбированной молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), то это можно объяснить тем, что вытеснения адсорбированных ОН^- -групп (или молекул $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$) не происходит. Молекулы кверцетина взаимодействуют с адсорбционным слоем за счет водородных связей с $\text{ОН}_{\text{адс}}^-$, увеличивают отрицательный заряд на адсорбирован-

ных группах ОН^- (или на молекулах этанола), что согласно [20] должно приводить к снижению $\bar{\sigma}$. Уменьшение NV и рост \bar{r} можно объяснить растворением частиц серебра малых размеров при взаимодействии их с молекулами кверцетина, как это показано в [11]. В условиях наших опытов этот эффект выражен слабо, поскольку использовавшиеся концентрации кверцетина были на 2–3 порядка ниже, чем в работе [11].

При выводе уравнения (4) фигурируют величины $\beta = \omega_1/\omega_2$ и $\alpha_1\omega_1 + \alpha_2\omega_2 = 1$, где α_1 – число молекул адсорбата на единицу поверхности, α_2 и ω_2 – то же для растворителя [17]. В нашем случае α_1 и α_2 сохраняют свой смысл, а под величиной ω_1 следует понимать площадку одной молекулы красителя, который не вытесняет растворитель ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и H_2O) с поверхности, а взаимодействует с ним, тогда $\beta = \omega_1/\omega_2 = n$ и $\omega_1 = n\omega_2$, где n – число молекул адсорбированного растворителя, с которым взаимодействует одна молекула адсорбата (красителя). С этой новой точки зрения вследствие того, что вытеснения молекул спирта с поверхности серебра не происходит нет необходимости учитывать энергию образования связи между молекулами растворителя ϵ_0^0 и энергию отрыва молекул растворителя от поверхности металла ϵ_1^0 .

Следовательно, выражение (7) приобретает вид

$$q_{\text{st}} = -(\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_0). \quad (7')$$

Наблюдаемое значение изостерической теплоты – 24.2 кДж/моль близко к образованию водородной связи. Это дает основание предположить, что число водородных связей в системе краситель – раствор на одну меньше, чем в системе краситель – адсорбент.

Результаты изучения кинетики адсорбции показывают, что скорость быстрой и медленной стадий адсорбции растет с температурой, а данные, полученные для равновесной адсорбции, указывают на рост параметра α_m с увеличением температуры. Оба эти эффекта можно объяснить тем, что адсорбционная емкость поверхности по отношению к кверцетину возрастает с температурой за счет увеличения числа центров адсорбции. В качестве таких центров выступают адсорбированные молекулы этанола и воды. С увеличением температуры и разрывом водородных связей между этими молекулами формируются новые фрагменты молекул в адсорбционном слое с которыми молекулы кверцетина образуют водородные связи. Высказанное предположение согласуется экспериментальными данными.

Авторы благодарят А.А. Ревину и Е.М. Егорову за предоставление кверцетина и полезные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Duo-Hai P., Yi-Xian H., Ke-Def* // Chem. Sci. Bul. 1993. V. 38. P. 723.
2. *Lee P.C., Mensel D.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3391.
3. *Sanchez-Cortes S., Garcia-Ramos J.V., Marcillo G.* // J. of Colloid and Interface Sci. 1994. V. 167. P. 248.
4. Физико-химические исследования каталитического усиления в фотографических процессах и разработка путей его оптимизации. Отчет о научно-исследовательской работе 25/85 РУДН. Гос. регистр. № 01.85.0080.315. 1985. 155 с.
5. *Вицингер Р.* Органические красители. Введение в химию красящих веществ на основе координационной теории. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1936. С. 54.
6. *Saal L.A., Seltz W.R.* // Annal. Chem. 1983. V. 55. P. 657.
7. *Sakaduchi T., Nakajima A.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1987. V. 40. P. 133.
8. *Музафаров Е.Н.* Механизм действия и физиологические функции флавоноидов при фотосинтезе высших растений: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Тбилиси, 1990.
9. *Костюк В.А., Потапович А.И., Терещенко С.М., Афанасьев И.Б.* // Биохимия. 1988. Т. 53. № 8. С. 1365.
10. *Лихтенштейн Г.И.* Многоядерные металлоферменты. М.: Наука, 1979.
11. *Ревина А.А., Егорова Е.М., Каратаева А.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1897.
12. *Шифрин К.С.* Рассеивание света в мутной среде. М.; Л.: ГИТТЛБ, 1951. С. 283.
13. *Doretus R.H.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 42. № 1. P. 414.
14. *Сальседо К.А., Цветков В.В., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3295.
15. *Донкпеган С.К., Цветков В.В., Исаева Н.Ю., Ягодовский В.Д.* Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1298.
16. *Авосе С.Д.* Влияние среды на кинетику формирования частиц серебряного золя и каталитическое образование красителя на их поверхности: Дис. ... канд. хим. наук. М.: РУДН, 1994.
17. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 250.
18. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 216.
19. *Соколов А.В.* Оптические свойства металлов. М.: Изд. физ.-мат. лит., 1961. 464 с.
20. *Колоджеро Ф.* Метод фазовых функций в теории потенциального рассеяния. М.: Мир, 1973. С. 280.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 536.6:546,41'131

**ТЕПЛОТЫ СОРБЦИИ ВОДЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ,
СОДЕРЖАЩЕМ CaCl₂ И LiBr**

© 2001 г. Ю. Д. Панкратьев, М. М. Токарев, Ю. И. Аристов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Поступила в редакцию 28.03.2000 г.

Калориметрическим методом измерены теплоты сорбции паров воды на композитных сорбентах “хлорид кальция (бромид лития) в порах матрицы (силикагели КСК и КСМ, МСМ-41)” и на чистых силикагелях. Показано, что для образцов на основе мезопористого силикагеля КСК возможны: а) адсорбция на поверхности силикагеля, чистого или модифицированного ионами соли, с теплотой $Q = 76\text{--}84$ кДж/моль (при малых величинах сорбции $w < 1.0$ мас. %), б) образование низших кристаллогидратов соли с $Q = 66\text{--}72$ кДж/моль (при $1 \text{ мас. \%} < w < 9\text{--}14$ мас. %) и в) абсорбция пара с теплотой $50\text{--}54$ кДж/моль раствором соли в порах (при $w > 9\text{--}14$ мас. %). Для образцов на основе мезопористого силикагеля КСМ и МСМ-41 также обнаружены механизмы сорбции (а) и (в). Обсуждена и возможность образования твердых гидратов соли в микропорах. Установлено, что теплоты сорбции, измеренные в области образования гидратов и растворов, близки к полученным ранее адсорбционным методом. Показано, что введение в поры силикагеля гигроскопичной соли существенно повышает сорбционную емкость композитной системы по сравнению с исходной матрицей-хозяином.

Внесение гигроскопичных солей в твердую матрицу, имеющую развитую систему пор, позволяет получать адсорбенты, обладающие высокой дисперсностью активного компонента и способные обратимо связывать большие количества паров воды. Достаточно хорошо изученными на сегодняшний день объектами такого рода являются хлорид кальция и бромид лития, диспергированные в порах силикагеля [1–5]. Для этих систем измерены изобары сорбции паров воды, на их основе построены изостеры сорбции и определены изостерические теплоты этого процесса при сорбции сорбированной воды N от 1 до 6–10 молей на 1 моль соли. Показано образование в порах матрицы низших кристаллогидратов соли (CaCl₂ · 0.33H₂O, CaCl₂ · 2H₂O и LiBr · H₂O) при малых величинах сорбции и ее водных растворов при дальнейшем росте сорбции. К сожалению, измерение теплот сорбции при $N \ll 1$ оказалось невозможным по методическим причинам, хотя именно такая информация могла бы пролить свет на характер сорбции первых порций воды. Поэтому в данной работе мы провели прямое калориметрическое измерение теплот сорбции воды в системах CaCl₂ (LiBr) в порах силикатной матрицы в широком диапазоне величин сорбции, начиная с $N \approx 0.02\text{--}0.06$. При этом в качестве матрицы-хозяина использовали два силикагеля (КСК и КСМ), а также мезопористый сорбент МСМ-41, которые существенно отличаются преобладающим размером пор. Для сравнения также были измерены теплоты сорбции воды чистыми носителями.

В работе [6] измеряли интегральную теплоту Q_i (ккал/моль) сорбции воды в системе CaCl₂ в пористом материале Celite как функцию полного количества молей воды N (в цитируемой работе использовано обозначение x), поглощенной одним молем импрегнированной соли, и для этой величины получили зависимость

$$Q_i(N) = 15.63N - 0.313N^2 + 0.00585N^3.$$

Дифференцируя эту функцию по N , можно получить теплоту сорбции воды (в кДж/моль) при заданном значении N :

$$dQ_i(N)/dN = 65.33 - 2.62N + 0.07336N^2. \quad (1)$$

Однако, поскольку в [6] сорбцию проводили в проточном адсорбере, не принимая специальных мер для реализации режима идеального смешения, распределение сорбированной воды было неравномерным, и значения сорбции N различались по длине адсорбера, что не позволило получить теплоту сорбции при заданном и одинаковом по образцу значении N .

В данной работе для прямого измерения зависимости $Q(N)$ мы добавляли пары воды малыми порциями, что дало возможность непосредственно измерить теплоту сорбции каждой порции, начиная с величин сорбции $N \approx 0.02\text{--}0.06$, а также получить дополнительную информацию о равномерности распределения сорбированной воды по слою адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты. Для приготовления образцов использовали силикагели марки КСК (суммарный объем пор $V_{\text{п}} = 1 \text{ см}^3/\text{г}$, преобладающий радиус пор $R = 7.5 \text{ нм}$, удельная поверхность по БЭТ $s_{\text{уд}} = 350 \text{ м}^2/\text{г}$) и КСМ ($V_{\text{п}} = 0.3 \text{ см}^3/\text{г}$, $R = 1.7 \text{ нм}$, $s_{\text{уд}} = 650 \text{ м}^2/\text{г}$), а также силикатный материал типа МСМ-41 ($V_{\text{п}} = 1.1 \text{ см}^3/\text{г}$, $R = 1.9 \text{ нм}$, $s_{\text{уд}} = 1050 \text{ м}^2/\text{г}$) [7]. Навеску силикагеля (или МСМ-41), предварительно прогретую на воздухе при 200°C , пропитывали по влагоемкости насыщенным раствором хлорида кальция или бромида лития. Затем образец сушили при 200°C до прекращения потери массы. Содержание соли в исследованных образцах представлено в табл. 1. Перед проведением адсорбционно-калориметрических измерений образцы тренировали в вакууме при 150°C в течение 2 ч.

Методика измерений. Все измерения тепловых эффектов проводили на микрокалориметре Тиана–Кальве типа НТ производства фирмы “Сетарам”. Конструкция калориметрической ампулы представлена на рис. 1. Гранулы исследуемого образца 1 диаметром $\sim 2 \text{ мм}$ располагали в средней части ампулы на подложке из молотого кварцевого стекла 2 фракции $0.25\text{--}0.4 \text{ мм}$, отмытого от примесей азотной кислотой, дистиллированной водой и прокаленного на воздухе при 450°C . Ввод порций жидкой воды (от 1 до 100 мкл) производили с помощью микрошприца через резиновую мембрану 3. Чтобы предотвратить замерзание воды в игле при инъектировании, на конец подводящей трубки надевали электрический нагреватель 4. При мощности нагревателя 4 Вт температура испарителя составляла $\sim 60^\circ\text{C}$. Через краны 5 и ловушку 6 ампулу соединяли с вакуумным насосом. Давление паров воды и герметичность мембраны контролировали манометрической лампой ЛТ-2 (7).

После каждых 10–15 инъекций давление в ампуле увеличивалось за счет постепенного проникновения в нее воздуха. При этом скорость диффузии паров воды к образцу и, следовательно, скорость их адсорбции в присутствии воздуха постепенно снижались, что приводило к заметному уширению пиков, понижению чувствительности измерений и появлению систематической погрешности. В данном случае ампулу откачивали в течение 10–15 с. При этом пары воды, находившиеся в свободном пространстве ампулы и десорбирувавшиеся с образца за время откачки, вымораживали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, а калориметр фиксировал эндотермический пик, соответствующий десорбции воды. После прекращения откачки ловушку размораживали, и калориметр фиксировал экзотермический адсорбционный пик. Во всех случаях площади десорбционного и адсорбционного пиков были одинаковы, т.е. исследуемая система возвращалась в

Таблица 1. Содержание соли (c , мас. %; c' , мкмоль/ $\text{м}^2 \text{ SiO}_2$) и воды (w , мас. %) в исследованных образцах

Образец	c	c'	w
$\text{SiO}_2 - \text{КСМ}$	0	0	0–9.9
$\text{SiO}_2 - \text{КСК}$	0	0	0–4.5
$\text{CaCl}_2/(\text{SiO}_2 - \text{КСМ})$	11.8	2.0	0–17.0
$\text{CaCl}_2/(\text{SiO}_2 - \text{КСК})$	34.2	13.4	0–40.8
$\text{CaCl}_2/\text{МСМ-41}$	37.7	3.2	0–48.2
$\text{LiBr}/(\text{SiO}_2 - \text{КСК})$	44.5	26.4	0–35.3
$\text{LiBr}/(\text{SiO}_2 - \text{КСМ})$	18.5	4.4	0–14.9

то же состояние, в котором она находилась до начала откачки. Максимальная погрешность измерений теплот сорбции не превышала во всех случаях 3–4%.

Для того, чтобы описать процесс поглощения воды количественно, мы использовали три формы представления средней по образцу величины сорбции, относя ее а) к единице массы сухого сорбента w (г/г), б) к моллю импрегнированной соли N (моль/моль) и в) к единице поверхности носителя a (мкмоль/ $\text{м}^2 \text{ SiO}_2$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хлорид кальция в силикагеле КСК. На зависимости теплоты сорбции от количества сорбиру-

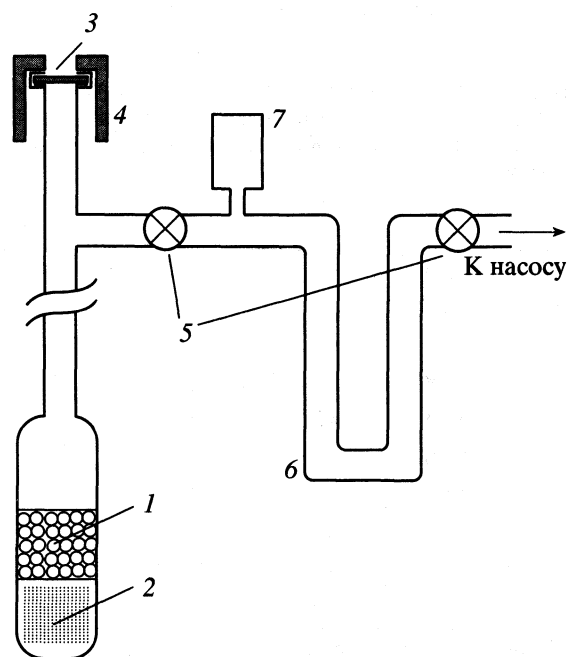


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – образец, 2 – кварцевое стекло, 3 – мембрана, 4 – нагреватель, 5 – краны, 6 – ловушка, 7 – манометрическая лампа.

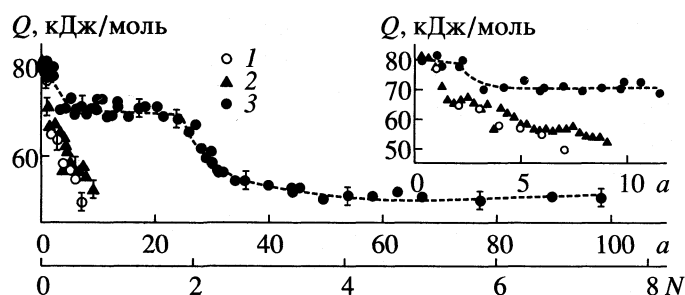


Рис. 2. Калориметрические теплоты сорбции воды чистыми силикагелями КСК (1) и КСМ (2), а также композитной системой $\text{CaCl}_2/\text{КСК}$ (3) в зависимости от количества сорбированной воды; a – мкмоль $\text{H}_2\text{O}/\text{м}^2$, N – моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль}$ CaCl_2 .

ванной воды для образца $\text{CaCl}_2/(\text{SiO}_2\text{--КСК})$ отчетливо выделяются три участка (рис. 2).

1. Небольшой начальный участок при величинах сорбции $N < 0.15$, где теплота сорбции составляет 78–82 кДж/моль. Поскольку эта теплота близка к начальной теплоте адсорбции водяного пара на чистых силикагелях КСК и КСМ (рис. 2), можно предположить, что первые порции воды сорбируются на поверхностных центрах силикагеля, а полученные теплоты определяются химической природой этих центров. Для обоих силикагелей она близка и не зависит от их пористой структуры. Другое возможное объяснение наличия этого участка могло бы быть связано с сорбцией воды импрегнированной солью с образованием нижнего кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. Но теплота его образования из безводной соли и водяного пара, рассчитанная нами из данных по энтальпии

Таблица 2. Теплоты сорбции (Q_i , кДж/моль) в системе $\text{CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, измеренные для массивной соли и диспергированной в силикагеле КСК, при разных содержаниях воды N

N	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
0.05	81.5	–	65.20	–
0.33	72.7	–	64.46	75.46
1	71.4	63.1	62.64	73.70
2	64.8	62.3 (45.2)	59.80	62.50
3	54.4	42.2	56.81	–
4	52.8	43.9	53.68	–
5	52.7	45.6	50.40	–
6	51.9	44.7	46.97	–
7	52.3	44.3	43.40	–
8	–	45.6	39.67	–

Примечание. В скобках дано значение изостерической теплоты сорбции, рассчитанное из данных [1] по левой границе плато на изобарах сорбции; теплоты сорбции: Q_1 – калориметрические (данная работа); Q_2 – изостерические [1]; Q_3 – рассчитанные из (1); Q_4 – рассчитанные из данных по энтальпии растворения массивных гидратов [8].

его растворения в воде, приведенных для массивного состояния в [8], составляет 75.46 кДж/моль, что несколько меньше теплоты, измеренной на начальном участке (табл. 2).

2. Средний участок ($N \approx 0.15\text{--}2.0$), который также характеризуется постоянством теплоты сорбции ($Q = 69.5\text{--}73.5$ кДж/моль), связан, по-видимому, с образованием твердых кристаллогидратов импрегнированной соли $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$. Ранее нами была показана возможность образования в порах силикагеля КСК гидратов, содержащих $N = 0.33$ и 2 молекулы воды [1, 3]. Массивный моногидрат $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также известен [9, 10], но диаграмма плавкости, приведенная в [9], показывает, что он существует в узком диапазоне температур и концентраций. По-видимому, это и является причиной того, что в системе хлорид кальция в силикагеле КСК нам ранее не удалось наблюдать указанный гидрат [3]. Полученное в данной работе постоянство теплот при $N = 0.15\text{--}2.0$ свидетельствует о близости теплот сорбции воды во всех трех обсуждаемых гидратах, что не позволяет различить их по результатам калориметрических измерений. Действительно, упомянутый выше пересчет данных [8] показывает совпадение теплот связывания воды в массивные гидраты с $N = 0.33$ и 1, в то время как для дигидрата эта величина несколько ниже (62.5 кДж/моль, табл. 2). Именно так, по-видимому, можно объяснить постепенное уменьшение теплоты сорбции воды в интервале $N = 1.7\text{--}2.5$. При этом калориметрические теплоты сорбции воды, непосредственно измеренные нами, оказались близки к изостерическим теплотам, полученным из анализа изобар сорбции в [1, 3] и тоже приведенным в табл. 2.

Для двухводного гидрата изостерическая теплота сорбции воды может быть рассчитана как по правой (высокотемпературной), так и по левой границам плато на изобарах сорбции. При этом первая близка к теплоте сорбции одноводным гидратом, а вторая – водным раствором соли (табл. 2), что указывает на сосуществование низших гидратов в равновесии с раствором. В результате при

дальнейшем увеличении N до 2.5 теплота быстро снижается до 54.5 кДж/моль (рис. 2). Другое возможное объяснение постепенного уменьшения теплоты сорбции воды при $N = 1.7\text{--}2.5$ может быть связано с наличием некоторой неоднородности распределения сорбированной воды по слою образца. Тогда, например, при $N = 1.8$ в ближайшем к месту напуска паров воды слое образца вся соль уже находится в форме двухводного гидрата, и последующие порции воды сорбируются с образованием раствора соли, что и приводит к уменьшению измеряемой теплоты сорбции.

3. При $N = 2.5\text{--}7.5$ происходит лишь плавное понижение теплоты сорбции до 50.5 кДж/моль, что отвечает образованию все более разбавленного водного раствора хлорида кальция в порах.

Такой характер сорбции подтверждает модель, предложенную в работах [1, 3], и показывает, что в случае образца $\text{CaCl}_2/(\text{SiO}_2\text{--КСК})$ роль сорбента, безусловно, выполняет хлорид кальция, а силикагель, по существу, выполняет роль диспергирующей матрицы, и лишь самые первые порции воды прочно сорбируются на его поверхностных центрах. Сорбция воды на чистом носителе в условиях наших экспериментов заканчивается с образованием первого монослоя на поверхности, что соответствует 7.5 мкмоль/м², и оказывается в ~ 15 раз меньше, чем для композитной системы (рис. 2).

Хлорид кальция в силикагеле КСМ. Внесение соли в силикагель КСМ с меньшими порами также приводит к заметному увеличению абсолютного количества сорбированной воды (рис. 2 и 3). Качественный характер изменения теплоты сорбции водяного пара для обеих исследованных систем примерно одинаков. При этом опять первые порции воды сорбируются с высокой теплотой (80–83 кДж/моль), одинаковой для чистой и импрегнированной солью матриц (рис. 2 и 3). Затем теплота уменьшается до 67.0 кДж/моль и остается на этом уровне при увеличении N от 1 до 2.5. Такое постоянство Q находится в противоречии с данными работы [4], в которой обнаружено монотонное падение изостерической теплоты сорбции воды во всем диапазоне N от 0.5 до 7. Там же показано, что при этих величинах сорбции равновесие носит дивариантный характер, свойственный для водных растворов соли (либо, в более общем смысле, для систем, состав которых плавно изменяется при сорбции воды), в то время как для кристаллогидратов сорбция моновариантна [3]. Вместе с тем в работе [11] методом ЯМР показана возможность образования в исследуемой системе фазы с брутто-составом $\text{CaCl}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$. К сожалению, не добавляет ясности в этом вопросе и анализ фазового состава образца методом рентгенофазового анализа, который не показал наличия рефлексов от кристаллических фаз.

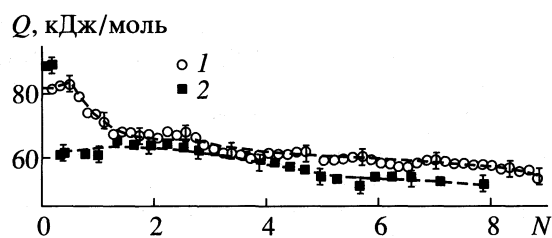


Рис. 3. Калориметрические теплоты сорбции воды композитными системами $\text{CaCl}_2/\text{КСМ}$ (1) и $\text{CaCl}_2/\text{МСМ-41}$ (2) в зависимости от количества сорбированной воды.

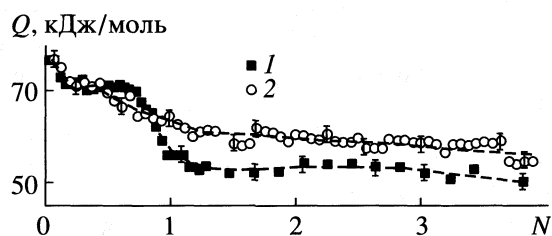


Рис. 4. Калориметрические теплоты сорбции воды композитными системами $\text{LiBr}/\text{КСК}$ (1) и $\text{LiBr}/\text{КСМ}$ (2) в зависимости от количества сорбированной воды.

Отсутствие таких рефлексов может быть связано как с аморфной структурой системы $\text{CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ в порах (что предполагается в [4]), так и малым размером области когерентного рассеяния, так как размер кристаллитов дисперсного гидрата (если таковой существует) не может превышать размер пор матрицы-хозяина, т.е. 3–3.5 нм. При дальнейшем росте N теплота уменьшается до 60 кДж/моль. При $N > 1$ качественно похожие результаты получены для системы $\text{CaCl}_2/\text{МСМ-41}$ (рис. 3), хотя для нее теплота падает до значения 62 ± 2 кДж/моль уже при $N > 0.2$.

Бромид лития в силикагелях КСК и КСМ. Экспериментальные результаты, полученные для систем, содержащих бромид лития в этих матрицах (рис. 4), качественно похожи на представленные выше для системы $\text{CaCl}_2/\text{SiO}_2$. При этом в матрице со средним размером пор ~ 15 нм (силикагель КСК) сорбция воды протекает по трем механизмам: а) адсорбция на поверхности силикагеля с теплотой $Q = 80\text{--}84$ кДж/моль (при малых значениях N), б) химическая реакция с образованием моногидрата соли с $Q = 71.5$ кДж/моль (при промежуточных значениях N) и в) абсорбция пара с образованием раствора соли в порах и теплотой 51.5–54.0 кДж/моль (при больших N). Единственное отличие от системы, описанной выше, состоит в том, что вместо двухводного кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется моногидрат $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полученные для мезопористой системы калориметрические теплоты сорбции близки к рассчитанным в [2, 5] из анализа изобар сорбции воды.

В матрице с меньшими порами теплота плавно падает от 78.5 до 59.0 кДж/моль с ростом сорбции до $N = 3.8$ (рис. 4), что указывает на сорбцию воды только по механизмам (а) и (в).

Калориметрические данные для этих систем также показывают существенное увеличение сорбции воды (до 14 раз) при внесении в поры силикагеля высокогигроскопичного бромида лития.

Отметим также, что эффективность воздействия соли на сорбционную способность единицы поверхности силикагеля КСК несравненно выше, чем в случае КСМ, благодаря возможности разместить в первой матрице (с объемом пор $V_p = 1.0 \text{ см}^3/\text{г}$) значительно большее количество соли, чем во второй ($V_p = 0.3 \text{ см}^3/\text{г}$). Эффективности поглощения паров воды в единице объема изученных импрегнированных сорбентов различаются не столь сильно, поскольку меньший объем пор силикагеля КСМ частично компенсируется его большей насыпной плотностью.

Таким образом, проведенное калориметрическое исследование показывает, что в композитах "соль в пористой матрице" сорбция воды протекает по трем основным механизмам. Введение в поры силикагеля гигроскопичной соли позволяет существенно повысить сорбционную емкость композитной системы по сравнению с исходной матрицей-хозяином и создать семейство новых сорбентов для осушки газовых смесей, аккумуляции низкотемпературного тепла, сорбционных тепловых насосов и других приложений.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фунда-

ментальных исследований (коды проектов № 99-03-32312а и № 99-03-32314а), программы "Университеты России" (код проекта № 99-10-65) и Сибирского отделения Российской академии наук (программы поддержки молодых ученых). Авторы благодарят В.Н. Романикова за предоставление образцов МСМ-41.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аристов Ю.И., Токарев М.М., ДиМарко Г и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 253.
2. Гордеева Л.Г., Рестучча Д., Каччиола Г. и др. // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1236.
3. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G. et al. // React. Kinet. Cat. Lett. 1996. V. 59. № 2. P. 325.
4. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G. et al. // Ibid. 1996. V. 59. № 2. P. 335.
5. Gordeeva L.G., Restuccia G., Cacciola G. et al. // Ibid. 1998. V. 63. № 1. P. 81.
6. Heiti R.V., Thodos G. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1986. V. 25. P. 768.
7. Felonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu. // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 28. P. 57.
8. Sinke G.C., Mossner E.H., Curnutt J.L. // J. Chem. Thermodyn. 1985. V. 17. P. 893.
9. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Engineering. 4th ed. V. 4. N.Y.: Wiley, 1992.
10. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Calcium Teil B – Lieferung 2 / Hauptredakteur E.H. Erich Pietsch. Verlag Chemie GmbH, 1957.
11. Токарев М.М., Козлова С.Г., Габуда С.П. и др. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 2. С. 259.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.24:546.562

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ Cu(II)
С БЕЛКОВО-УГЛЕВОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

© 2001 г. А. И. Кокорин**, В. И. Пергушов*,
Ю. А. Лаврушина*, А. А. Иванов*, О. А. Шпигун*

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

**Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 06.04.2000 г.

Изучены сорбционные свойства изделий из различных круп, а также конопли и микрокристаллической целлюлозы по отношению к ионам Cu(II) из нейтральных, кислых и слабощелочных водных растворов. Эффективность связывания ионов Cu(II) уменьшается в ряду сорбентов: конопля > овсяная крупа \approx гречневая крупа > пшеничная крупа > перловая крупа \approx кукурузная крупа > рис \approx микрокристаллическая целлюлоза. Определены эффективные значения магнитно-резонансных параметров образующихся комплексов и высказаны предположения о наиболее вероятном составе и строении координационной сферы ионов Cu(II) , химически связанных соединениями, входящими в состав пищевых продуктов.

В связи с загрязнением окружающей среды экологически вредными веществами и проблемой аккумуляции их в организме человека важной проблемой является разработка новых типов энтеросорбентов. Известно использование пищевых волокон растительного происхождения в качестве сорбентов для выведения токсичных элементов из организма [1]. К таким сорбентам относятся некоторые углеводы – микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), гемицеллюлозы, лигнин, пектиновые вещества, хитозан и др. Перечисленные вещества выделяются из различного растительного сырья и представляют собой препараты, содержащие химически активные группы. Имеются рекомендации по применению обычных пищевых продуктов: овсяной крупы в качестве детоксиканта при отравлениях свинцом или мышьяком.

Целью данной работы было изучение сорбционных свойств различных крупяных изделий по отношению к токсичным ионам Cu(II) .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны гречневая, перловая, кукурузная, овсяная крупы, пшено и рис шлифованные, а также обработанный по специальной методике [2] рис шлифованный (далее обозначается как рис*).

Сорбцию ионов Cu(II) проводили следующим образом. Предварительно измельченную крупу (крупность менее 0.5 мм) массой 1 г заливали 15 мл водного раствора $\text{Cu(NO}_3)_2$ (концентрация ионов Cu(II) – 1.22 мг/л $\approx 1.91 \times 10^{-5}$ М) перемешивали в течение 20 минут на магнитной мешалке, центрифугировали (8000 об/мин), фильтровали. Количе-

ство адсорбированных ионов металла определяли по уменьшению концентрации ионов Cu(II) в растворе до и после процесса сорбции на портативном микропроцессорном спектрофотометре DR/2010 фирмы HACH по сертифицированной методике (интервал линейности градуировочного графика – 0.005–5.00 мг/л).

Пробоподготовка крупяных изделий для исследования методом ЭПР заключалась в перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 20 минут 1 г измельченной крупы в 15 мл раствора $\text{Cu(NO}_3)_2$ (концентрация ионов Cu(II) – 135 мг/л $\approx 2.11 \times 10^{-3}$ М), последующем центрифугировании и подсушивании осадка при 45°C. Регистрацию спектров ЭПР осуществляли на радиоспектрометре X-диапазона E-3 фирмы Varian (высокочастотная модуляция 100 кГц) при 77 К в условиях, исключающих насыщение и модуляционное уширение. Величины g -факторов комплексов определяли относительным способом при одновременной регистрации со спектрами ЭПР ионов меди компонент сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} в MgO . Абсолютная градуировка шкалы g -факторов была получена путем одновременной регистрации спектров диамагнитно разбавленного твердого раствора ионов Mn^{2+} в MgO (по данным ВНИИФТРИ эффективные величины g -факторов третьей и четвертой компонент и расщепление между ними равны соответственно $g_3 = 2.0328 \pm 0.0001$ и $g_4 = 1.9812 \pm 0.0001$, $\Delta H_{3-4} = 86.76 \pm 0.05$ Гс) и 0.001 М раствора комплекса $[\text{Cu(H}_2\text{O)}_6](\text{NO}_3)_2$ в смеси D_2O и CD_3OD при 77 К ($g_{\parallel} = 2.424 \pm 0.005$ и $g_{\perp} = 2.092 \pm 0.005$, $A_{\parallel} = 117 \pm 3$ Гс [3]). Параметры спин-гамма-тонкиана комплексов меди (g_{\parallel} , g_{\perp} и A_{\parallel}) определяли известным способом [4].

Количество парамагнитных центров в исследуемых образцах (N_x) определяли относительным способом как $N_x = N_{st}S_x/S_{st}$, где N_{st} – количество парамагнитных центров в стандарте – монокристалле $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, S_{st} и S_x – площади под кривыми поглощения стандарта и изучаемого образца, приведенные к одинаковым условиям регистрации. Величины $S = \int_{-\infty}^{+\infty} I(H)dH$, где $I(H) = \int_{-\infty}^{+\infty} [dI(H)/dH]dH$ (спектры ЭПР регистрировались в виде первой производной линии поглощения $dI(H)/dH$) определялись с использованием авторского пакета программ и автоматизированной системы приема данных. Контроль за постоянством условий записи в резонаторе ЭПР-спектрометра осуществлялся путем одновременной записи со спектром исследуемого образца определенной компоненты спектра внутреннего стандарта – монокристалла рубина (Al_2O_3 , содержащий Cr^{3+}). Относительная точность определения концентрации парамагнитных ионов Cu^{2+} составляла величину $\approx \pm 10\%$.

Аминокислоты в водных экстрактах крупяных изделий определяли методом ионообменной хроматографии на аминокислотном анализаторе фирмы “Биотроник” IC 5001 (колонка 3.2×400 мм, заполненная высокочастотным сорбентом ВТС 2710, предколонка размером 6.0×85 мм, заполненная сорбентом ВТС F, скорость подачи элюента 0.31 мл/мин, постколоночная реакция с нингидрином, элюент на основе метилцеллюлозоляфа и фосфатного буфера (рН 5.5) с добавлением двухводного хлорида олова, градиент температуры от 50 до 120°C), ошибка метода не превышала $\pm 3\%$. Содержание органических кислот в водных экстрактах крупяных изделий определяли методом ионоэкслюзивной хроматографии. Использовался хроматограф фирмы Dionex, модель 14, с УФ-детектором и разделяющей колонкой (8.7×300) мм, заполненной катионообменником высокой емкости марки Aminex. Алифатические карбоновые и оксикислоты определяли при длине волны 210 нм, ароматические кислоты – при 254 нм. В качестве элюента использовали 0.025 М раствор H_2SO_4 . Скорость подачи элюента изменялась от 0.8 до 0.5 мл/мин в зависимости от взаимного мешающего влияния определяемых кислот. Чувствительность метода для кислот – от 0.1 до 10 мкг/мл. Абсолютная погрешность метода удовлетворительная ($S_r \leq 0.04$). Содержание биополимеров клетчатки и крахмала в образцах крупяных изделий определяли методами гравиметрии и титриметрии [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хорошо известно [6], что крупяные изделия представляют собой многокомпонентные системы, в состав которых входят биополимеры (крах-

мал, белки, клетчатка), органические кислоты, сахара, липиды, минеральные вещества и пр. Реализация поставленной в настоящей работе задачи требовала знания качественного и количественного состава активных в процессах сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ составляющих крупяных изделий, однако полный анализ состава твердого крупяного изделия крайне трудоемок. Существенно менее трудоемким является анализ водных экстрактов крупяных изделий. Экспериментально на ограниченном числе субстратов и сопоставления полученных результатов с известными литературными данными [6] нами были установлены одинаковые качественный состав и соотношения между активными в процессах сорбции компонентами в водных и кислых (5% HCl) экстрактах и твердых крупяных сорбентах. Нами было установлено, что в водных экстрактах содержится $\approx 1\%$ от общего количества свободных аминокислот и от 40 до 46% карбоновых кислот (в кислые экстракты карбоновые кислоты переходят полностью), а отношение суммы свободных аминокислот к аминокислотам, полученным гидролизом белковых составляющих, равно 3 : 1. Установленные факты позволяют, как нам кажется, использовать при обсуждении экспериментальных результатов в качестве исходных данных химический состав водных экстрактов соответствующих компонентов (аминокислот, органических кислот и др.), входящих в состав круп и способных образовывать комплексные соединения с ионами металлов.

В табл. 1 представлено содержание аминокислот в водных экстрактах круп, способных образовывать комплексы с $\text{Cu}(\text{II})$, константы устойчивости которых лежат в пределах от 12.5 до 18.3. Видно, что аминокислотный состав водных экстрактов крупяных изделий весьма различен. Так, в экстракте риса шлифованного отсутствуют треонин, пролин, глутаминовая кислота, триптофан, цистин, метионин, фенилаланин, тирозин, лейцин, валин. Экстракт гречневой ядрицы не содержит метионина, а в перловой и овсяной крупах – цистина. В экстракте пшеницы шлифованной обнаружен полный набор аминокислот, в том числе оксипролин, цистин, гистидин, глицин. Из полученных нами данных по количеству аминокислот в водном экстракте и в экстракте 5% HCl следует, что большая часть аминокислот (гистидин, пролин, триптофан), способных образовывать комплексы с $\text{Cu}(\text{II})$ с высокими константами устойчивости, остаются в составе белково-углеводной матрицы крупы.

В табл. 2 приведены данные о содержании органических кислот в водных экстрактах изученных круп. Согласно данным табл. 2, крупяные изделия имеют в своем составе широкий набор кислот, которые экстрагируются водой из субстрата. Среди органических кислот, перешедших в водный экстракт, имеются такие комплексобразователи с

Таблица 1. Аминокислотный состав водных экстрактов круп (мг/г)

Аминокислота	Гречневая	Пшеничная	Овсяная	Перловая	Кукурузная	Рисовая	Рисовая*
Ser	0.025	0.054	0.125	0.03	0.06	0.002	0.006
Tyr	0.038	0.043	0.05	0.025	0.06	–	0.003
Thr	0.038	0.06	0.106	0.04	0.06	–	0.002
Met	–	0.06	0.025	0.009	0.04	–	–
Cys	0.006	0.025	–	–	0.005	–	–
Gly	0.05	0.058	0.038	0.025	0.04	0.004	0.004
Ala	0.088	0.125	0.1	0.05	0.125	0.001	0.005
Val	0.025	0.05	0.05	0.025	0.06	–	0.003
Leu	0.019	0.055	0.063	0.025	0.075	–	0.001
Ile	0.05	0.025	0.025	0.015	0.04	–	0.002
Phe	0.025	0.046	0.05	0.025	0.06	–	0.003
Asp	0.263	0.104	0.225	0.1	0.24	0.003	0.005
AspNH ₂	–	–	0.154	0.045	–	–	–
Glu	0.338	0.104	0.288	0.125	0.225	–	0.008
Arg	0.2	0.06	0.15	0.113	0.125	0.02	0.014
Lys	0.025	0.083	0.063	0.05	0.15	0.011	0.005
Orn	–	0.06	0.004	0.003	0.005	0.006	0.002
Pro	0.3	0.093	0.075	0.038	0.26	–	0.003
OHPro	0.188	0.07	0.113	0.04	0.086	0.021	0.006
Try	0.025	0.035	0.03	0.029	0.008	–	–
His	0.088	0.218	0.175	0.113	0.16	0.01	0.004

Таблица 2. Содержание органических кислот в водных экстрактах (рН 3.8) круп (мас. %)

Кислота	Гречневая	Перловая	Овсяная	Пшеничная	Кукурузная	Рисовая
Общее к-во	1.48	1.24	1.16	0.214	0.83	0.59
Монокарбоновые кислоты						
Уксусная	0.64	–	0.073	0.027	0.10	0.26
Пропионовая	–	0.061	–	0.043	0.05	0.013
Масляная	–	0.036	–	0.05	0.035	0.023
Дикарбоновые кислоты						
Щавелевая	0.042	0.017	0.016	0.013	0.03	0.007
Янтарная	0.021	0.042	0.051	0.015	0.035	0.01
Фумаровая	0.15	0.03	0.013	0.01	0.033	0.015
Оксикислоты						
Молочная	0.19	0.038	0.47	0.013	0.032	0.1
Яблочная	–	0.39	0.3	0.043	0.12	0.06
Лимонная	0.42	–	0.23	–	0.38	0.096
Винная	–	0.059	–	–	–	–
Ароматические карбоновые кислоты						
Миндальная	0.012	–	0.009	–	–	–
Гиппуровая	–	0.57	–	–	–	–
Галловая	0.0015	–	0.0014	–	0.0003	–

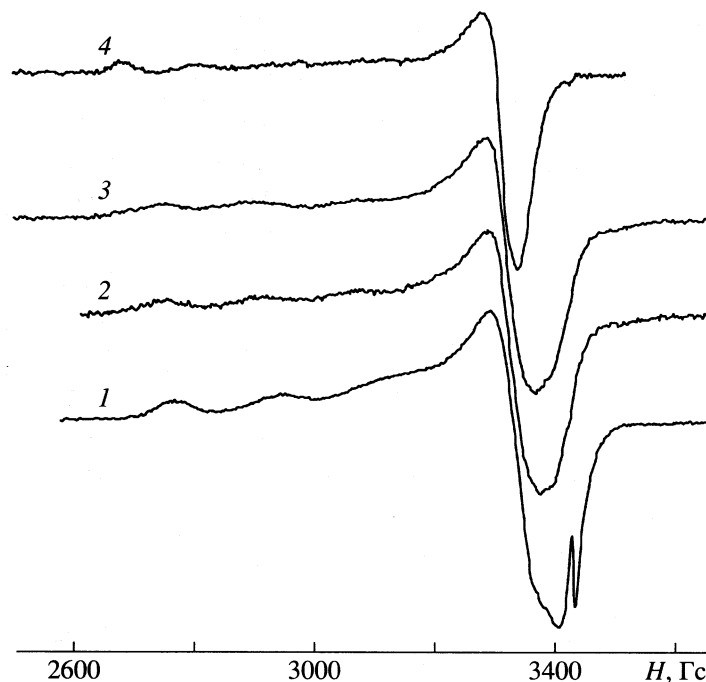


Рис. 1. Спектры ЭПР при 77 К ионов Cu(II) , адсорбированных на субстратах на основе конопли (1), риса (2), риса* (3) и МКЦ (4) из водных растворов при pH 6.6.

Cu(II) , как щавелевая (полная константа устойчивости $\beta = 8.5$), яблочная ($\beta = 3.4$), молочная ($\beta = 3.9$), янтарная ($\beta = 2.9$), уксусная ($\beta = 2.7$), пропионовая ($\beta = 2.2$), винная ($\beta = 5.8$), фумаровая ($\beta = 2.5$) [7].

Методом ионоэкслюзионной хроматографии, помимо органических кислот, в составе крупяных изделий обнаружены сахара (сахароза, глюкоза, фруктоза, арабиноза) и глицерин. В согласии с известными данными [6] получено, что доминирующей фракцией крупяных изделий является крахмал (от 55% у овсяной крупы до 74% у риса шлифованного), а содержание клетчатки (комплекс целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз) в крупах не превышает 3%. Известно [8], что белково-углеводная матрица крупяных изделий обладает катионообменными свойствами. Кроме того, мелкопористая структура сорбента способна поглощать ионы меди по механизму физической сорбции. Нами было получено, что величины сорбции ионов меди при pH 7 составили для гречневой и кукурузной круп 0.24×10^{-6} г-моль Cu(II) на 1 г сорбента, для овсяной крупы – 0.25×10^{-6} , для перловой крупы – 0.21×10^{-6} , для пшеничной и рисовой круп – 0.23×10^{-6} , для обработанного риса – 0.22×10^{-6} . Определение статической обменной емкости сорбентов [9] показало, что за счет ионообменного механизма может сорбироваться не более 8% ионов меди от общего количества, за счет физической сорбции – 4%, остальное количество ионов меди взаимодействует с сорбентом по хемосорбционному механизму.

Более определенные сведения о сорбции ионов Cu(II) на крупяных субстратах нами были получены из данных ЭПР. Теория спектров ЭПР ионов Cu(II) , выбранных в качестве объектов исследования, хорошо развита [10, 11] и позволяет делать выводы о составе и строении таких соединений, поскольку значения констант сверхтонкого (A_{\parallel}) и зеемановского (g_{\parallel}) взаимодействий чувствительны к природе лигандов в координационной сфере Cu(II) [12–18].

Как было показано выше, использованные в работе сорбенты биологического (растительного) происхождения имеют чрезвычайно сложный состав. Координировать ионы переходных металлов в биосорбентах могут, прежде всего, входящие в их состав белки, органические кислоты, аминокислоты и пептиды, а также различные полисахариды, в том числе целлюлоза. Из данных табл. 1 видно, что в составе белков и пептидов связывать ионы Cu(II) могут прежде всего такие аминокислоты, как Glu, Asp, AspNH_2 , His, Lys, Orn, Arg. При этом комплексообразующие свойства каждого аминокислотного остатка сильно зависят от локального окружения в пептидной цепи. Не менее разнообразны тип и содержание координирующих ионы тяжелых металлов органических кислот, присутствующих в биосорбентах (табл. 2). Такая разноплановость состава существенно затрудняет точную идентификацию строения металлокомплексов.

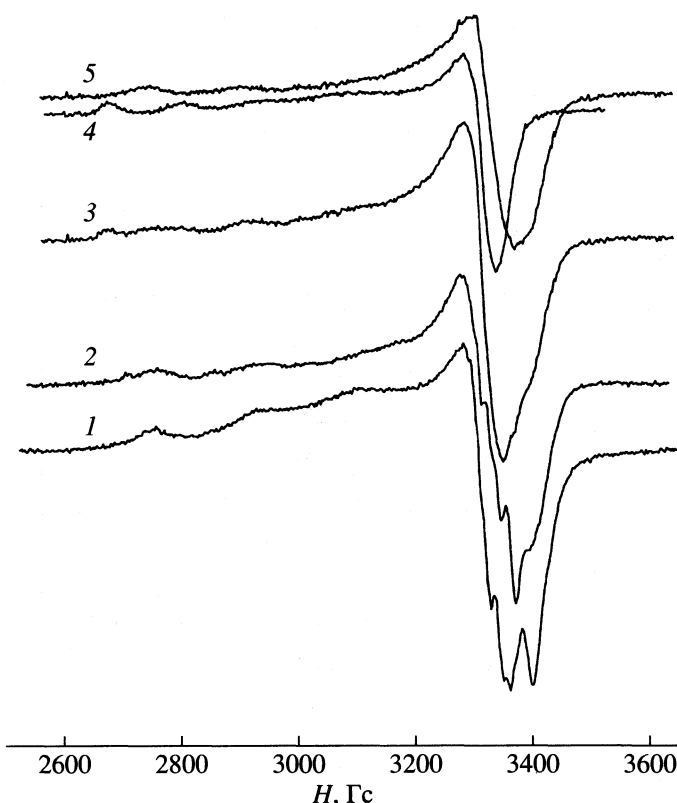


Рис. 2. Спектры ЭПР при 77 К ионов Cu(II), адсорбированных на субстратах на основе овсяной крупы из водных растворов при pH 2.96 (1) и 8.45 (2); риса* (3) и МКЦ (4) из водных растворов при pH 2.96; 5 – спектр, полученный вычитанием (4) из (3).

Типичные спектры ЭПР адсорбированных на носителях ионов Cu(II) в воздушно-сухом состоянии приведены на рис. 1 и 2, а определенные из этих спектров параметры образующихся комплексов – в табл. 3. Форма линий и наличие перегибов на некоторых компонентах параллельной ориентации указывают на существование в образцах нескольких (не менее двух) типов комплексов меди, различающихся составом и строением координационной сферы. Поэтому почти все значения параметров в табл. 3 являются эффективными, а не характеризуют индивидуальные комплексы Cu(II).

Анализ спектров ЭПР круп, сорбиовавших ионы меди при pH 6.6 (рис. 1) позволяет разделить все образцы на три группы в соответствии с величинами g_{\parallel} и A_{\parallel} (табл. 3). К первой относятся большинство исследованных сорбентов, ко второй – рис и рис*, к третьей (с наименьшим значением A_{\parallel} и наибольшей величиной g_{\parallel}) – МКЦ. В случае конопли на спектр ЭПР ионов Cu(II) накладывается узкая синглетная линия с $g_0 = 2.005 \pm 0.002$ и шириной $\Delta H = 6 \pm 1$ Гс (рис. 1). По всей видимости, этот сигнал относится к пероксидным радикалам, образующимся в липидной фракции конопли, которая является единственным представителем

масличных культур среди всех изученных сорбентов.

Для всех образцов спектр ЭПР сорбированных ионов Cu(II) имеет вид, типичный для комплексов меди с аксиальной симметрией координационной сферы в форме слабо искаженного вытянутого октаэдра и локализацией неспаренного электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали ($g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.000$) в экваториальной плоскости [10–12]. В случае МКЦ, ввиду отсутствия в системе других лигандов, очевидно, что все места в координационной сфере ионов меди заняты атомами кислорода гидроксильных групп МКЦ и молекул воды. Существенное отличие параметров ЭПР комплексов Cu(II) с целлюлозой и комплексов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (табл. 3) показывает, что места в экваториальной плоскости полиэдра заняты гидроксильными группами МКЦ.

Сопоставление параметров, приведенных в табл. 3, с данными работ [13–15, 19–22] позволяет предположить, что в случае риса в состав комплексов с медью входит не менее двух карбоксильных групп от аминокислотных остатков Glu или Asp и могут входить одна или две (но не более) азоткоординирующие группы. Остальные места в полиэдре занимают молекулы воды.

Таблица 3. Параметры спектров ЭПР комплексов Cu(II) с различными крупами при 77 К и их содержание на носителе

pH	Образец	$A_{\parallel} \pm 3$ Гс	$g_{\parallel} \pm 0.005$	$g_{\perp} \pm 0.005$	$N_x \times 10^{-18}$, спин/г	$N_0 \times 10^{-18}$, ион/г
6.6	перловая	178	2.272	2.069	5.0	5.6
	кукурузная	179	2.267	2.069	5.6	6.3
	рисовая	161	2.296	2.071	3.8	3.4
	рисовая [10, 23]	157	2.300	2.075	5.3	6.2
	овсяная	173	2.276	2.069	10.2	14.4
	пшеничная	175	2.271	2.067	6.3	7.2
	гречневая	179	2.267	2.067	11.0	12.2
	конопля	179	2.263	2.065	12.2	3.2
	МКЦ	126	2.392	2.081	3.4	4.1
8.5	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	117 [10, 23]	2.42 [10, 23]	2.09 [10, 23]		
	рисовая	170	2.278	2.064	3.6	4.0
	рисовая [10, 23]	148	2.308	2.064	4.9	6.1
	овсяная	148	2.335	$A_{\perp} \approx 28$ Гс	9.8	10.0
	овсяная	181	2.259	2.065		
	конопля	182	2.239	2.058	<1.0	–
	МКЦ	–	–	–	0	4.5
3.0	рисовая [10, 23]	163	2.299	2.069	8.6	4.7
	овсяная	179	2.274	2.077	13.8	4.2
	конопля	179	2.275	2.071	23.2	16.4
	МКЦ	125	2.402	2.082	5.3	3.3

В сорбентах на основе конопли, кукурузы, гречневой, овсяной, перловой и пшеничной круп в экваториальной плоскости комплексов меди при pH 6.6 находятся, по-видимому, только атомы азота His, Lys и Orn. Для овсяной и пшеничной круп возможно наличие в координационной сфере и одной COOH группы. Значительная ширина компонент спектра в параллельной ориентации указывает на присутствие в образцах одновременно комплексов нескольких типов, различающихся составом и/или структурой.

Более низкое координационное число по азоту для риса по сравнению с другими крупами не удивительно. Действительно, из анализа состава биосорбентов (табл. 1) видно, что в рисе и рисе* содержание азоткоординирующих аминокислот His и Lys в несколько раз ниже, чем в остальных крупах (количество Orn во всех сорбентах сопоставимо). Именно этим объясняется меньшее число атомов N в полиэдре Cu(II) в случае риса.

Так как разные отделы пищеварительного тракта сильно различаются по величине pH, практический интерес представляло изучение особенностей сорбции Cu(II) не только из нейтральных, но также из кислых и слабощелочных растворов. Сопоставление спектров ЭПР образцов, сорбировавших медь при pH 3.0 и 8.5 (рис. 2),

и измеренных из них параметров (табл. 3) показало, что изменение pH приводит к заметным изменениям в составе и строении координационных центров. Например, при pH 3.0 ионы Cu(II) координированы с сорбентом на основе овсяной крупы почти исключительно в виде соединений с 3 или 4 лигандными атомами N, в то время как при pH 8.5 наряду с такими структурами присутствует значительное количество комплексов, содержащих только COOH группы.

В случае риса* при pH 8.5 ионы меди в образце связаны и с атомами O, и с атомами N аминокислотных групп (табл. 3), в то время как при pH 3.0 спектр ЭПР (рис. 2) является суперпозицией спектров от структур двух типов: комплексов, насыщенных по азоту, и комплексов с чисто кислородным окружением ионов Cu(II), аналогичным наблюдаемому для МКЦ. Подобные перестройки полиэдра при изменении pH возможны только в случае, когда сорбент сильно различен по составу лигандов [17, 24]. Для однородного сорбента (МКЦ) влияния pH на состав координационной сферы Cu(II) практически нет (табл. 3). Отметим, что концентрация пероксидных радикалов в образцах конопли, сорбировавшей медь при разных значениях pH, остается постоянной в пределах ошибки измерения.

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, что биосорбенты на основе крупяных изделий обладают высокой сорбционной емкостью и активностью, во многих случаях значительно превышающей параметры для сорбентов на основе целлюлозы (МКЦ). Изученные материалы располагаются в следующий ряд по эффективности сорбции: конопля > овсяная крупа ≈ гречневая крупа > пшенная крупа > перловая крупа ≈ кукурузная крупа ≈ рис* > рис ≈ МКЦ. Представленные данные о наиболее вероятном составе и строении координационной сферы ионов меди, связанных химическими соединениями, входящими в состав пищевых продуктов, позволили объяснить прочность сформированных ими медно-белковых комплексов.

Авторы выражают искреннюю признательность профессору Воробьеву А.Х. за возможность использования разработанной им системы приема и обработки данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудкин М.С., Шелкунов Л.Ф. // Известия ВУЗов. Пищевая технология. 1998. № 2–3. С. 77.
2. Семенова А., Шувалова О. Лечебные свойства зерна и крупы. СПб.: Невский проспект, 1998. 74 с.
3. Кокорин А.И., Венгерова Н.А., Кири Ю.Э., Замираев К.И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 3. С. 597.
4. Жидомиров Г.М., Лебедев Я.С., Добряков С.Н. и др. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975. 213 с.
5. Ермаков А.И., Арасимович В.В., Смирнова М.И. и др. Методы биохимического исследования растений. Л.: Колос, 1972. 456 с.
6. Химический состав пищевых продуктов. Книга 1. Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / Под ред. И.М. Скурихина, И.Н. Волгарева. М.: ВО Агропромиздат, 1987. 224 с.
7. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. С. 340.
8. Грачева И.М. Технология ферментных препаратов. М.: Пищевая пром-сть, 1975. 392 с.
9. Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Г.Д. Методики по хроматографическому анализу. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 11.
10. Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. ЭПР соединений элементов переходных групп. М.: Наука, 1972.
11. Сараев В.В., Шмидт Ф.К. ЭПР металлокомплексных катализаторов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1985.
12. Kivelson D., Neiman R. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 149.
13. Vanngard T. Biological Applications of Electron Spin Resonance / Ed. by H.M. Swartz, J.R. Bolton, D.C. Borg. N.Y.: Wiley Intersci., 1972. P. 411.
14. Peisach J., Blumberg W.E. // Arch. Biochem. Biophys. 1974. V. 165. P. 691.
15. Peisach J., Aisen P., Blumberg W.E. The Biochemistry of Copper. N.Y.: Acad. Press, 1966.
16. Metal Ions in Biological Systems. V. 3 / Ed. by H. Sigel. N.Y.: Marcel Dekker, 1974.
17. Барбараш Л.С., Барбараш Н.А., Журавлева И.Ю. Биопротезы клапанов сердца: Проблемы и перспективы. Кемерово: Кемеровское изд-во, 1995.
18. Кокорин А.И., Гантимурова И.Л., Журавлева И.Ю. и др. // Биофизика. 1995. Т. 40. С. 609.
19. Crawford T.H., Dalton J.O. // Arch. Biochem. Biophys. 1969. V. 131. P. 123.
20. Hanson G.R. // Roy. Soc. of Chem. 1993. V. 13B. P. 86.
21. Yokoi H., Otagiri M., Isoben T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. P. 442.
22. Молочников Л.С., Радионов Б.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2537.
23. Вишневецкая Г.П., Молочников Л.С., Сафин Р.Ш. ЭПР в ионитах. М.: Наука, 1992.
24. Zhuravliova I.Yu., Gantimurova I.L., Romashevskaya E.I. et al. // Biomaterial-Living System Interactions. 1994. V. 3. № 4. P. 189.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183.5

**АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ТАНТАЛЕ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 77–373 К**

© 2001 г. **И. Г. Братчикова, И. И. Михаленко, О.-Л. Сапата, В. Д. Ягодковский**

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 17.04.2000 г.

Получены изотермы адсорбции H_2 на Та-фольге в интервале температур 77–373 К и давлений 0.06–2.0 Па. Обнаружена индуцированная и активированная адсорбция. На изобарах адсорбции имеется максимум в области 300 К. Экспериментальные результаты анализировали с использованием модельного уравнения изотермы адсорбции для индуцированно-неоднородной поверхности; форма изотерм объяснена изменением характера взаимодействия адсорбата с поверхностной электронной плотностью металла.

Тантал мало изучен как адсорбент и катализатор. Низкая химическая активность этого металла обусловлена образованием на поверхности оксидных слоев. Детальнее исследованы состояния водорода в объеме металла и его диффузия [1–5]. Фазовая диаграмма системы тантал–водород, построенная по температурной зависимости магнитной восприимчивости в условиях $T = 0–300$ К и $0 \leq H/Ta \leq 0.5$ получена в работе [1]. В [2, 3] изучено влияние на растворимость водорода в Та-фольге ее деформации [2] и предварительного насыщения H_2 [3]. Механизм диффузии анализируется в работах [4, 5]. Тантал поглощает водород обратимо с образованием твердого раствора и гидрида Ta_2H , при 290 К растворимость составляет 417 мг на 100 г металла [6]. Тантал относится к группе металлов (Nb, V, Zr, W, Fe и т.д.), на которых адсорбция двухатомных молекул H_2 , N_2 , CO и NO носит диссоциативный характер [7]. Определенный интерес представляет система Та (или Nb)–палладий [8], так как Та и Nb по отношению к водороду имеют общие черты с палладием, отличающимся высокой водородопроницаемостью.

Цель работы – на основании изотерм адсорбции исследовать особенности взаимодействия водорода с Та-фольгой при низких (≤ 273 К) и высоких (≥ 273 К) температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Помещенную в кварцевую ампулу танталовую фольгу (99.9%) с видимой поверхностью 120 см^2 и толщиной 20 микрон подвергали отжигу в вакууме $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. при температуре 573 К и затем восстановлению в водороде при 523 К в течение 45 минут с последующим вакуумированием при тех же условиях (состояние I). Адсорбцию изучали при различных температурах по методу Кавтарадзе – натеканием газа через калиброванный термостати-

рованный капилляр со скоростью $W = [2.35–2.5] \times 10^{15}$ молекул/мин. Количество адсорбированного вещества определяли по уравнению $N = Wt - N_{\text{изм}}$, где t – время натекания, $N_{\text{изм}}$ – количество водорода в газовой фазе, рассчитанное с поправкой на термоэффекцию по давлению газа, которое измеряли термодинамическим манометром, калиброванным по манометру Мак-Леода. Относительная погрешность определения N составляла менее 7%. Температуру адсорбции повышали, при переходе от одной температуры к другой адсорбент прогревался в вакууме при 473 К в течение 1 часа.

Исследовали два состояния поверхности тантала – исходное (I) и после дополнительного восстановления в H_2 (состояние II) – термообработки в водороде при 723 К в течение 1.5 ч, с последующим вакуумированием при 723 К в течение 45 мин. При каждой температуре проводили два адсорбционных опыта, между которыми производилась только откачка образца. По разности $N^{(2)} - N^{(1)} = \Delta N$ определяли изменение величины адсорбции между первым и вторым опытами. Возможны три случая: $\Delta N = 0$, $\Delta N < 0$ и $\Delta N > 0$. При $\Delta N = 0$ адсорбция полностью обратима. Во втором случае снижение адсорбции ($\Delta N < 0$) связано с блокировкой центров поверхности прочно адсорбированными частицами. И, наконец, $\Delta N > 0$ означает, что прочно адсорбированное вещество или продукты его адсорбции так модифицируют поверхность, что в результате адсорбция возрастает [9]. Величину индуцированной адсорбции характеризует положительное значение ΔN .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 в качестве примера показаны изотермы адсорбции водорода при трех температурах для состояний I и II. На рис. 2 приведены изобары адсорбции для двух равновесных давлений водо-

рода, построенные по значениям $N^{(2)}$. Для состояния I адсорбция при температурах ниже 223 К мало зависит от температуры, при $T > 223$ К величина адсорбции сначала снижается, а затем при $T \geq 273$ К увеличивается с температурой.

После дополнительного восстановления адсорбента (состояние II) активированный характер обратимой адсорбции сохраняется в этой же области температур, но значения N увеличиваются в 5 раз, при этом вид изотерм не изменяется. Максимум адсорбции наблюдается при ~ 300 К (рис. 2), активированная адсорбция сопровождается эндотермическим эффектом, оцененным в 34 кДж/моль. Изостерическая теплота адсорбции (Q_{st}) H_2 , рассчитанная для области 295–373 К, составила 18 кДж/моль.

Рассмотрим относительное изменение количества адсорбированного вещества при повторных опытах $\Delta N(\%) = \Delta N/N^{(1)}$. При $T = 77$ К значения $N^{(2)}$ превышают $N^{(1)}$, доля индуцированной адсорбции составляет 36% для равновесного давления водорода $p_1 = 0.67$ Па и 28% при $p_2 = 1.07$ Па. Значения $\Delta N(\%)$ при других температурах приводятся в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при всех температурах $\Delta N > 0$. Величина ΔN зависит от температуры, давления водорода в газовой фазе и состояния поверхности (I и II). На исходной поверхности тантала (состояние I) кроме $T = 77$ К значительный рост адсорбции ($\Delta N \sim 30$ –40%) наблюдается при $T = 273$ К, т.е. при температуре начала проявления активированной адсорбции, а для случая II – при 343 К. При других температурах значения $N^{(2)}$ и $N^{(1)}$ практически одинаковые, и с учетом ошибки их определения ($\pm 7\%$) можно говорить об обратимом характере адсорбции.

Как уже отмечалось, индуцирование адсорбции, связанное с изменением состояния тантала, можно рассматривать как результат самомодифицирования поверхности под влиянием предварительно адсорбированного вещества [9].

На рис. 1 видно, что изотермы адсорбции при 77 и 223 К имеют выпуклый начальный участок в области низких равновесных давлений и ступенчатый (волнообразный) рост адсорбции при $p(H_2) > 0.67$ Па. Модельные уравнения, учитывающие взаимодействие типа адсорбат–адсорбат (Хилла–де-Бура, Фольмера, Киселева [10]), не соответствуют условиям нашего эксперимента, поскольку при низких степенях заполнения они сводятся к уравнению Генри.

Для анализа изотерм сложной формы использовали уравнение, предложенное в работе [11]. В данной модели причиной индуцирования неоднородности первоначально однородной поверхности является воздействие предварительно адсорбированных молекул на электронную плотность металла в окрестности адсорбата. Рассматривалась модель реального двумерного газа электронов

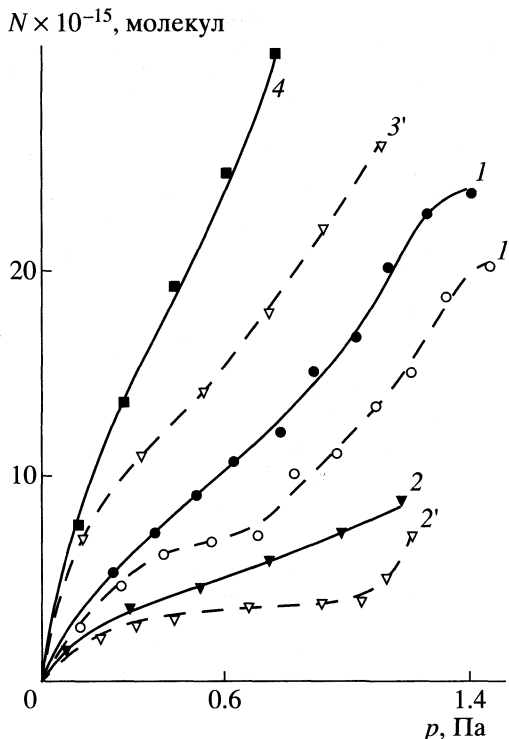


Рис. 1. Изотермы адсорбции H_2 на Та-фольге при температурах 77 (1), 273 (2, 3') и 295 К (4) для состояния I (1, 2) и II (3', 4); первый опыт (значения $N^{(1)}$) – пунктирные линии 1', 2', 3', повторный опыт (значения $N^{(2)}$) – сплошные линии.

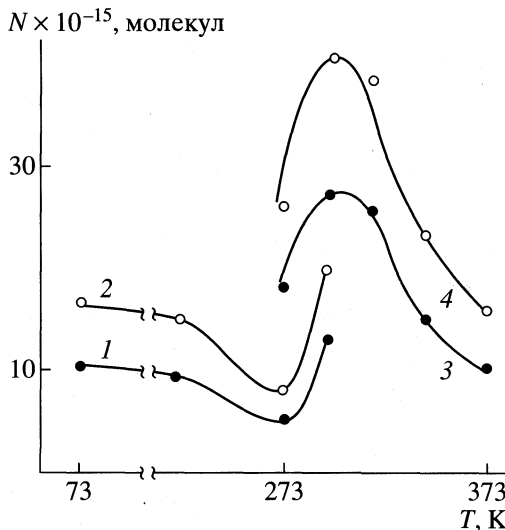


Рис. 2. Изобары адсорбции H_2 на Та-фольге, построенные по значениям $N^{(2)}$ при равновесных давлениях водорода 0.67 (1, 3) и 1.07 Па (2, 4) для состояний I (1, 2) и II (3, 4).

металла и молекул адсорбата и было получено уравнение

$$\theta = A p \exp \left[\frac{Q_0}{RT} - \left(\frac{B_{12}}{B_{11}} \right) \frac{B_0 C p}{RT} \right], \quad (1)$$

Таблица 1. Изменение величины адсорбции N_2 на Тафольге в повторных опытах $\Delta N, \%$ при различных температурах и давлениях водорода 0.67 (p_1) и 1.07 Па (p_2)

T, К	p_1	p_2	p_1	p_2	T, К	p_1	p_2
	состояние I		состояние II			состояние II	
223	10	0	—	—	316	10	5
273	30	44	7	5	343	30	18
295	8	6	4	5	373	10	0

где θ – степень покрытия поверхности, Q_0 – начальная изостерическая теплота адсорбции, B_{11} и B_{12} – вириальные коэффициенты, учитывающие взаимодействия электронов между собой и с частицами адсорбата соответственно, B_0 – константа Генри.

B_{12} определяется потенциалом парного взаимодействия $\phi(r)$, который имеет вид

$$\phi(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4} + \frac{(z_{\text{eff}}e)e}{r}, \quad (2)$$

где α и z_{eff} – поляризуемость и эффективный заряд адсорбата соответственно. Если адсорбат заряжен отрицательно ($z_{\text{eff}} < 0$) и выполняется условие

$|z_{\text{eff}}e| > \frac{\alpha}{2r^3}$, то значения потенциала $\phi(r)$ и второго

вириального коэффициента B_{12} положительные.

Для случая, когда $|z_{\text{eff}}e| < \frac{\alpha}{2r^3}$ или $z_{\text{eff}} \geq 0$, то $\phi(r) < 0$

и $B_{12} < 0$.

Уравнение (1) справедливо при условии низких покрытий, не превышающих 0.2 от монослойного заполнения. Наш эксперимент удовлетворяет этому условию. Максимальная степень заполнения поверхности составляет 0.12 от монослоя, если число поверхностных атомов равно $B_s = 1.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [12], а коэффициент шероховатости равен единице. Уравнение (1), можно упростить

$$\ln(\theta/p) = A' - Dp, \quad (3)$$

обозначив

$$A' = \ln A + \frac{Q_0}{RT} \quad (3')$$

и

$$D = \left(\frac{B_{12}}{B_{11}}\right) \frac{B_0 C}{RT}. \quad (3'')$$

В выражение (3'') кроме константы C ($C > 0$) входит константа Генри B_0 , зависящая от Q_0 . Произведение CB_0 можно записать в виде

$$CB_0 = C e^{\frac{\Delta S_0}{R}} e^{Q_0/RT} = C^* e^{Q_0/RT}, \quad (4)$$

принимая во внимание, что изменение электронной плотности не влияет на энтропию адсорбата.

Как видно из рис. 3, нелинейные изотермы спрямляются в координатах $\ln(\theta/p) - p$ и имеют излом (точку переключения p^*). Наклон прямых участков определяется знаком коэффициента D и, в первую очередь, знаком B_{12} . В области низких давлений, при $p < p^*$, значения $B_{12} > 0$, а при давлениях $p > p^*$ значения $B_{12} < 0$.

Свободный член уравнения (3) содержит начальную теплоту адсорбции Q_0 (теплоту при $p \rightarrow 0$), поэтому по регрессионным коэффициентам A' можно определить ее изменение при повторных опытах $\Delta Q_0 = Q_0^{(2)} - Q_0^{(1)}$ или как относительную величину $\Delta Q_0(\%) = \Delta Q_0 / Q_0^{(1)}$. Анализ ΔQ_0 позволяет выяснить является ли индуцирование адсорбции следствием изменения начальной теплоты адсорбции под влиянием самого адсорбата. Соотношения угловых коэффициентов D регрессии (3) характеризуют изменение вириальных коэффициентов. С учетом уравнения (4) получаем уравнение

$$\ln \frac{D^{(2)}}{D^{(1)}} = \ln \frac{B_{12}^{(2)}}{B_{12}^{(1)}} + \frac{\Delta Q_0}{RT}, \quad (5)$$

из которого можно определить соотношение вириальных коэффициентов первого и второго ад-

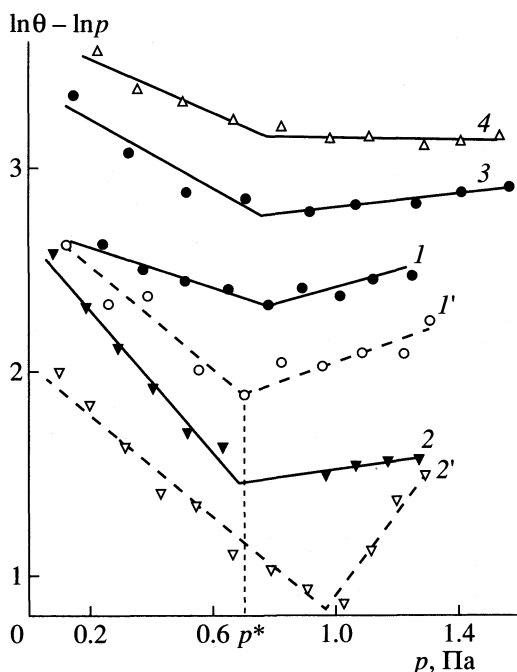


Рис. 3. Изотермы адсорбции N_2 , представленные в координатах уравнения (3), для температур 77 (1), 273 (2), 316 К (4) и состояний адсорбента I (1, 2) и II (3, 4); пунктиры (1', 2') – первый опыт, сплошные линии 1–4 – второй опыт.

сорбционных опытов. Значения ΔQ_0 и $\frac{B_{12}^{(2)}}{B_{12}^{(1)}}$ приводятся в табл. 2, из которой видно, что изменение параметров уравнения зависит от давления, температуры адсорбции и состояния поверхности.

Состояние I. При температуре 77 К рост адсорбции в области низких давлений и положительных значений B_{12} (рис. 1, 3) связан не с изменением теплоты адсорбции Q_0 , а с уменьшением в ~2.5 раза коэффициента B_{12} ($B_{12}^{(2)}/B_{12}^{(1)} = 0.4$). После точки переключения индуцирование адсорбции сопровождается увеличением Q_0 на 28% и увеличением соотношения $B_{12}^{(2)}/B_{12}^{(1)}$, что видно из данных табл. 2. Другая закономерность имеет место при температуре 273 К. Увеличение адсорбции на 30% в области $p < p^*$ (табл. 1) связано с ростом как Q_0 , так и $B_{12}^{(2)}$, тогда как при $p > p^*$ значение Q_0 уменьшается в 2 раза, а $B_{12}^{(2)}$ в 10 раз (!) по сравнению с $B_{12}^{(1)}$.

Состояние II. Индуцированная адсорбция регистрируется при $T = 343$ К, и также сопровождается ростом теплоты адсорбции Q_0 . Как видно из рис. 1, 3, в условиях адсорбции при высоких температурах вид изотерм изменяется, наклон второго участка на изотермах с $B_{12} < 0$ мал и даже близок к нулю при $T = 343$ К.

Представлялось целесообразным применить уравнения (1)–(5) для обсуждения температурной зависимости величины адсорбции, т.е. изобар адсорбции с максимумом. Результаты этого анализа представлены на рис. 4, где показаны зависимости от температуры процентного изменения начальной теплоты адсорбции с температурой

$$\Delta Q_0(T) = \frac{Q_0(T) - Q_0(273 \text{ К})}{Q_0(273 \text{ К})}$$

и соотношения вириальных коэффициентов $\frac{B_{12}^{(T)}}{B_{12}^{(273 \text{ К})}}$, полученных для

состояния II в случае изотерм адсорбции второго натекания. Из рис. 4 видно, что $\Delta Q_0(T)$, рассчитанное для двух областей давлений ($p < p^*$ и $p > p^*$)

проходит через максимум, а $\frac{B_{12}^{(T)}}{B_{12}^{(273 \text{ К})}}$ – через минимум.

Итак, с ростом температуры на поверхности тантала в эндотермическом процессе ($\Delta H_f > 0$) образуются центры с повышенной теплотой адсорбции, причем $Q_0 < |\Delta H_f|$. Адсорбция на этих центрах характеризуется снижением B_{12} или эффективного потенциала взаимодействия $\phi(r)$ адсорбата с электронами металла. Уменьшение $\phi(r)$ возможно в том случае, если водород, адсорбиру-

Таблица 2. Изменение начальной теплоты адсорбции в опытах 1 и 2 (ΔQ_0 , %) и отношений $D^{(2)}/D^{(1)}$ и $B_{12}^{(2)}/B_{12}^{(1)}$ для областей давлений $p < p^*$ (а) и $p > p^*$ (б)

$T_{\text{адс}}, \text{ К}$	$\Delta Q_0, \%$		$D^{(2)}/D^{(1)}$		$B_{12}^{(2)}/B_{12}^{(1)}$	
	а	б	а	б	а	б
Состояние I						
77	0	+28	0.4	0.73	0.4	0.68
273	+28	-180	1.32	0.1	1.29	0.1
Состояние II						
273	+8	0	0.53	1.50	0.70	1.50
343	+30	+10	-	1.40	-	1.35

ющийся на этих центрах, обладает более низким отрицательным зарядом. По-видимому, появление таких центров связано с растворением адатомов Н в приповерхностном объеме металла – процессом $\text{H}_s^- \rightarrow \text{H}_{\text{sub}}^-$. При $T > 300$ К в адсорбции преимущественно участвуют центры, на которых

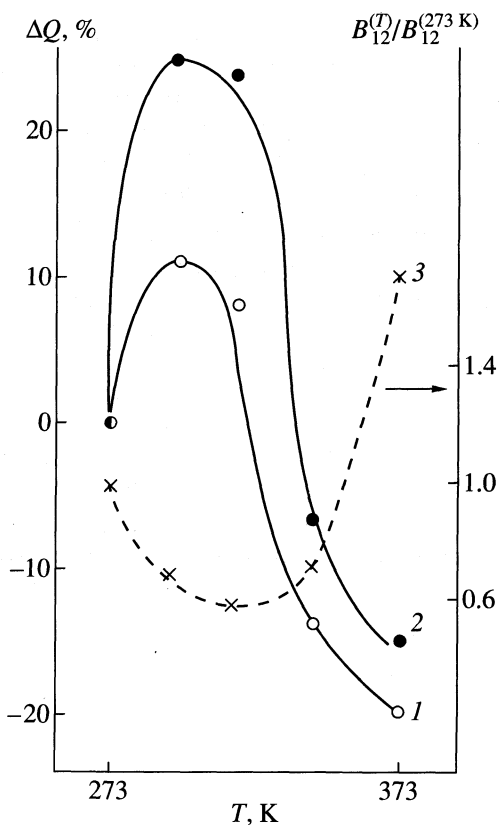


Рис. 4. Температурные зависимости относительного изменения начальной теплоты адсорбции водорода ΔQ_0 (1, 2) и отношения вириальных коэффициентов (3), рассчитанных для областей давлений $\text{H}_2 p < p^*$ (1, 3) и $p > p^*$ (2).

Таблица 3. Энергия связи и заряд атома водорода в кластере Ta₁₄

Кластер	Позиция Н	Заряд Н, \bar{e}	Энергия связи, эВ
1	H _{sub} ($z = -0.825 \text{ \AA}$)	-0.063	0.381
2	H _s ($z = +0.825 \text{ \AA}$)	-0.196	0.728
3	H _s -4H _{sub}	-0.204	1.008

отрицательный заряд адсорбата увеличен, поэтому значение B_{12} растет с температурой.

Квантово-химические расчеты кластеров Ta₁₄ с поверхностной гранью (001), выполненные методом РМХ-Гоффмана, показали, что зарядовое состояние адатома водорода и энергии связи с кластером зависят от его локализации и наличия атомов водорода внутри кластера. Значения диагональных матричных элементов H_{ij} и слейторовских экспонент для тантала взяты из работы [13]. Атом Н располагали над и под поверхностной гранью, состоящей из девяти атомов Та, на расстоянии z ($z = \pm a/4$, где a – параметр ОЦК-решетки Та, равный 3.028 Å) для сравнения поверхностной H_s и растворенной в приповерхностном слое тантала H_{sub} форм атомарного водорода.

Из табл. 3 видно, что адатом в объеме металла H_{sub} имеет более низкую энергию связи чем на поверхности и обладает более низким отрицательным зарядом, что согласуется с приведенным выше объяснением изменений величин $\phi(r)$, B_{12} и эндотермическим эффектом активированной адсорбции. По данным расчетов переход H_s^{-δ} → H_{sub}^{-δ} требует затраты энергии в 0.728–0.381 = 0.347 эВ ≈ 34 кДж/моль, что подтверждает экспериментальную оценку. В присутствии растворенных атомов водорода (кластер 3) заряд адатома H_s практически не изменяется, а энергия связи H_s увеличивается на 38.5% по сравнению с E(H_s) в кластере 2 (1.008–0.728 = 0.28 эВ ≈ 27 кДж/моль). Этот результат согласуется с данными рис. 3.

Таким образом, в работе установлены особенности адсорбции водорода на Та-фольге, которые

обсуждены с использованием уравнения для индуцированной адсорбции:

а) эффект индуцирования адсорбции, зависящий от температуры, давления адсорбата и состояния поверхности, может сопровождаться как уменьшением, так и ростом начальной теплоты адсорбции Q_0 ;

б) на изобарах адсорбции, а также на зависимости $Q_0 = f(T)$ в области 300 К имеются максимумы, что указывает на образование новых центров с повышенной теплотой адсорбции вследствие активированного растворения адсорбата в приповерхностном слое металла;

в) адсорбируются формы водорода, различающиеся по величине отрицательного заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kobler U., Welter I. // M.I.I. Less-Common Metals. 1982. V. 84. P. 225.
2. Ивашина Ю.К., Немченко В.Ф., Иващина Т.А. и др. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 11. С. 2827.
3. Катлинский В.М., Егорова В.М. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 757.
4. Вербецкий В.Н., Сироткина Р.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. Т. 4. С. 195.
5. Weisser M., Kalbitzer S. // Z. Phys. Chem. (BRD). 1985. V. 143. P. 183.
6. Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: БСЭ, 1995. С. 494.
7. Rhodin T.N., Ertle G. // The nature of the surface chemical bond. North-Holland Publ. Comp. Ams.; N.Y.; Oxford, 1979. P. 209.
8. Jivak T., Nikolajenko V., Knor Z. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1997. V. 62. № 2. P. 575.
9. Ягодовский В.Д., Рэй С.К. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2485.
10. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. М.: Химия, 1970. Т. 1. С. 431.
11. Ягодовский В.Д., Рэй С.К. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2360.
12. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 284 с.
13. Muller H., Opitz Ch., Selfert G. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 194. P. 3858.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.3:547.466

**ИОНООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ИОНЫ ЛИЗИНА,
НАТРИЯ И ВОДОРОДА–ЖИДКИЙ СУЛЬФОКАТИОНИТ**

© 2001 г. В. С. Солдатов, З. И. Куваева, В. А. Бычкова, Л. А. Водопьянова

Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 14.02.2000 г.

В широком интервале изменения концентрации лизина и pH изучена ионообменная экстракция лизина из водных растворов NaCl жидким сульфокатионитом – раствором динонилнафталинсульфокислоты в гептане. Рассчитаны количества лизина, поглощенного в виде катионов Lys^{2+} и Lys^+ . Обнаружено резкое увеличение селективности однозарядного катиона лизина при pH 2.5–4.0. Показано, что этот эффект обусловлен взаимодействием между ионами Lys^{2+} и Lys^+ в органической фазе.

В работе [1] рассмотрен ионный обмен с участием катионов нейтральных аминокислот алифатического ряда и показаны преимущества жидкого сульфокатионита (раствора динонилнафталинсульфокислоты (HD) в гептане) по сравнению с полимерным. К ним относятся увеличение селективности катионов аминокислот на жидком сульфокатионите и значительно большее различие в селективности экстракции аминокислот с изменением размера алифатического радикала. В настоящей работе исследованы ионообменные равновесия в системе с основной гидрофильной аминокислотой – лизином: $Lys^{2+}-Lys^+-Na^+-H^+$ (HD).

В литературе сведения об обменах H^+-Lys^{2+} и H^+-Lys^+ на жидком сульфокатионите отсутствуют. Известно только ИК-спектроскопическое исследование жидкого сульфокатионита, насыщенного лизином [2], в котором сообщалось о наличии различных ионных форм лизина в органической фазе. Но имеются публикации по сорбции лизина полимерными ионитами [3–7]. В работе [3] изучалось влияние pH водной фазы на сорбцию лизина на ионитах разного типа, находящихся в различных ионных формах. Были предприняты попытки [4, 6, 7] разделить общее количество поглощенного ионитом лизина на составные части, соответствующие Lys^{2+} и Lys^+ , и определить коэффициенты равновесия обменов H^+-Lys^{2+} и H^+-Lys^+ . Они были использованы для расчета сорбции лизина из водных растворов с фоновым электролитом [4]. Но в этих работах [4, 6, 7] постулируется независимость коэффициентов избирательности обменов H^+-Lys^{2+} и H^+-Lys^+ от степени обмена и нет сравнения расчетных данных по сорбции лизина с экспериментальными.

Цель настоящей работы – изучение поглощения лизина жидким сульфокатионитом из водно-солевых растворов с широким интервалом изменения pH и определение роли возможных процессов, происходящих при ионообменной экстракции лизина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве жидкого сульфокатионита был использован 0.1 н. раствор HD в гептане. Свойства HD как ионообменника приведены в работах [1, 8]. Для эксперимента использовали L-лизин-гидрохлорид фирмы “Reanal” с содержанием основного вещества не менее 98%. Исходные растворы лизина имели концентрацию 15 г/л и были приготовлены на фоне 0.1 н. раствора NaCl.

Методика эксперимента подробно описана в работах [1, 9]. В термостатируемый сосуд ($20 \pm 0.5^\circ C$), установленный на магнитную мешалку, вносили 30 мл 0.1 н. раствора NaCl, 1.00 мл исходного раствора лизина и 20 мл 0.1 н. гептанового раствора HD. Добавлением 1 н. раствора HCl (NaOH) получали значения pH, равные заданному. Растворы перемешивали в течение 1 ч. После отбора проб на анализ в сосуд добавляли исходный раствор лизина, и все операции повторяли. В водной фазе определяли концентрацию аминокислоты колориметрическим методом с нингидрином. Количество поглощенного лизина q_{Lys} находили из уравнения материального баланса

$$s_{Lys} = c_{Lys}V + q_{Lys}q_0,$$

где s_{Lys} – общее количество лизина в системе водный раствор–жидкий ионит (ммоль), c_{Lys} – молярная концентрация лизина в равновесном водном растворе, q_{Lys} – мольное отношение поглощенного лизина к HD, V – объем водной фазы (мл) и q_0 – количество используемого в эксперименте жидкого ионита (ммоль).

Влагопоглощение жидкого ионита в смешанных формах (H^+ , Na^+ , Lys^+ , Lys^{2+})D⁻ определяли титрованием по Фишеру органических растворов, приведенных в равновесие с водными растворами лизина, приготовленными на фоне 0.1 н. раствора NaCl.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по экстракции лизина и влагопоглощению жидкого ионита приведены на рис. 1 и 2. На рис. 3 диаграмма распределения ионных форм лизина в водном растворе сопоставлена с зависимостью содержания лизина в органической фазе от рН. Из рис. 1, 3 видно, что экстракция лизина имеет максимальное значение при рН 2.8 и выражается типичными сорбционными кривыми с плато при концентрации выше 0.005–0.010 моль/л. Поглощение лизина сопровождается сильным изменением влагопоглощения органической фазой (рис. 2). Величина влагопоглощения не является однозначной функцией содержания лизина в органической фазе и сильно зависит от рН раствора. Это свидетельствует об изменении ионного состояния лизина и связанной с ним структуры ассоциатов смешанных динонил-нафталинсульфонатов (H^+ , Na^+ , Lys^+ , Lys^{2+}) D^- , так как практически вся вода, поглощенная органической фазой, входит в их состав.

Чтобы интерпретировать зависимость экстракции лизина от рН, сделана попытка представить общую экстракцию лизина в виде суммы элементарных равновесий, характеризующихся соответствующими константами. В интервале рН

от 1.25 до 8.45 лизин существует в катионных формах Lys^{2+} и Lys^+ . Коэффициенты равновесия обменов $H^+ - Lys^{2+}$, $H^+ - Lys^+$ и $H^+ - Na^+$ в моляльной шкале равны

$$K_{H^+}^{Lys^{2+}} = \left(\frac{q_{Lys^{2+}} W}{55.51 m_{Lys^{2+}}} \right)^{1/2} \frac{m_{H^+}}{q_{H^+}}, \quad (1)$$

$$K_{H^+}^{Lys^+} = q_{Lys^+} m_{H^+} / q_{H^+} m_{Lys^+}, \quad (2)$$

$$K_{H^+}^{Na^+} = q_{Na^+} m_{H^+} / q_{H^+} m_{Na^+}, \quad (3)$$

где m – моляльность, W – влагопоглощение жидкого ионита (моль H_2O /моль D^-). Через q обозначено молярное отношение лизина и его ионных форм к HD , а также молярная доля катионов Na^+ и H^+ в фазе жидкого ионита. В случае одновалентных катионов они равны эквивалентным долям обмениваемых ионов $q_{I^+} = \bar{x}_{I^+}$. Считается, что вся вода, поглощенная органической фазой, находится в мицеллах, и относительно нее рассчитаны моляльности.

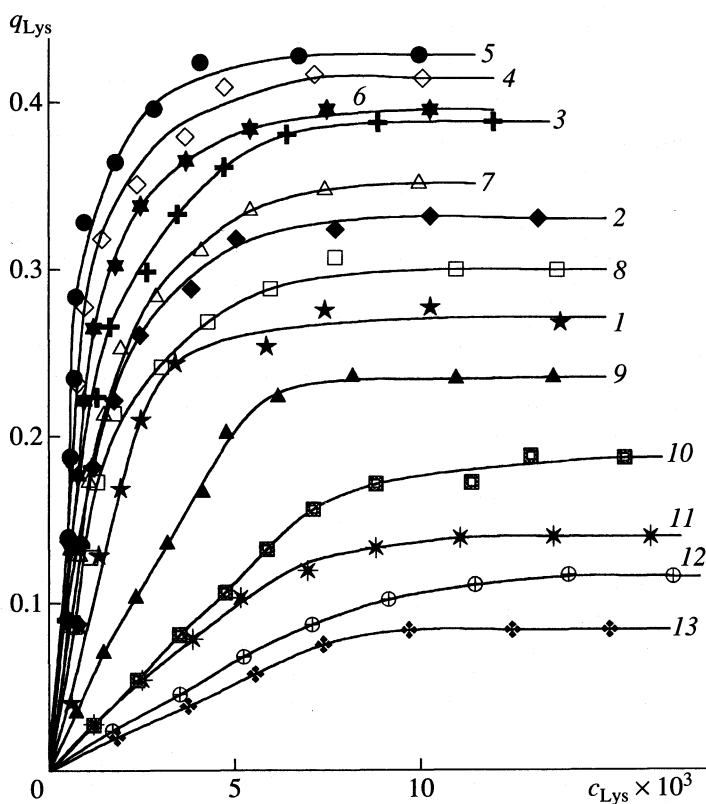


Рис. 1. Зависимости экстракции лизина жидким сульфокатионитом q_{Lys} (моль Lys/моль HD) от равновесной концентрации лизина c_{Lys} (моль Lys/л) в водном растворе при фиксированных значениях рН: 1 – 1.25, 2 – 1.7, 3 – 2.25, 4 – 2.55, 5 – 2.8, 6 – 3.2, 7 – 3.55, 8 – 3.75, 9 – 4.3, 10 – 5.4, 11 – 6.4, 12 – 7.4, 13 – 8.45.

Концентрации ионных форм лизина $c_{Lys^{2+}}$ и c_{Lys^+} в водном растворе рассчитываются по уравнениям

$$c_{Lys^{2+}} = c_{Lys} / (1 + K_1/c_{H^+} + K_1K_2/c_{H^+}^2 + K_1K_2K_3/c_{H^+}^3), \quad (4)$$

$$c_{Lys^+} = c_{Lys} / (1 + c_{H^+}/K_1 + K_2/c_{H^+} + K_2K_3/c_{H^+}^2), \quad (5)$$

где c_{Lys} – суммарная молярность лизина в водном растворе, которая при рабочих концентрациях практически равна молярности; K_1, K_2 и K_3 – константы диссоциации ионогенных групп лизина ($pK_1 = 2.18, pK_2 = 9.12, pK_3 = 10.53$ [10]). Величина коэффициента избирательности обмена $H^+ - Na^+$ на жидком ионите равна 0.4 [1].

К приведенным уравнениям добавляются уравнения материального баланса системы водный раствор – жидкий ионит

$$c_{Na^+}V + q_{Na^+}q_0 = s_{Na^+}, \quad (6)$$

$$2q_{Lys^{2+}} + q_{Lys^+} + q_{Na^+} + q_{H^+} = 1, \quad (7)$$

$$q_{Lys^{2+}} + q_{Lys^+} = q_{Lys}. \quad (8)$$

Уравнения (1)–(8) составляют систему уравнений, позволяющую при известных величинах K рассчитать ионный состав жидкого ионита, находящегося в равновесии с водным раствором заданной концентрации.

Для определения коэффициентов равновесия $K_{H^+}^{Lys^{2+}}$ и $K_{H^+}^{Lys^+}$ необходимо рассмотреть обмены с участием лизина в таких областях изменения pH водных растворов, где весь лизин находится в виде двух- или однозарядного катионов. Расчет величин $K_{H^+}^{Lys^{2+}}$ и $K_{H^+}^{Lys^+}$ проводится путем решения системы, включающей уравнения (3)–(7), относительно неизвестного q_{H^+} для случаев $q_{Lys^{2+}} = q_{Lys}$ и $q_{Lys^+} = q_{Lys}$ с дальнейшим использованием полученного значения q_{H^+} в уравнении (1) или (2).

Согласно рис. 3 к области существования двухзарядного катиона лизина в водном растворе можно с некоторым приближением отнести линии с фиксированными значениями pH, равными 1.25 и 1.70. Из рис. 4 видно, что зависимости $\lg K_{H^+}^{Lys^{2+}} = f(\bar{x}_{Lys^{2+}})$ для этих pH выражаются одной кривой. Линейная аппроксимация данных $\lg K_{H^+}^{Lys^{2+}} - \bar{x}_{Lys^{2+}}$ приводит к уравнению вида

$$\lg K_{H^+}^{Lys^{2+}} = -0.47 + 0.42\bar{x}_{Lys^{2+}}, \quad (9)$$

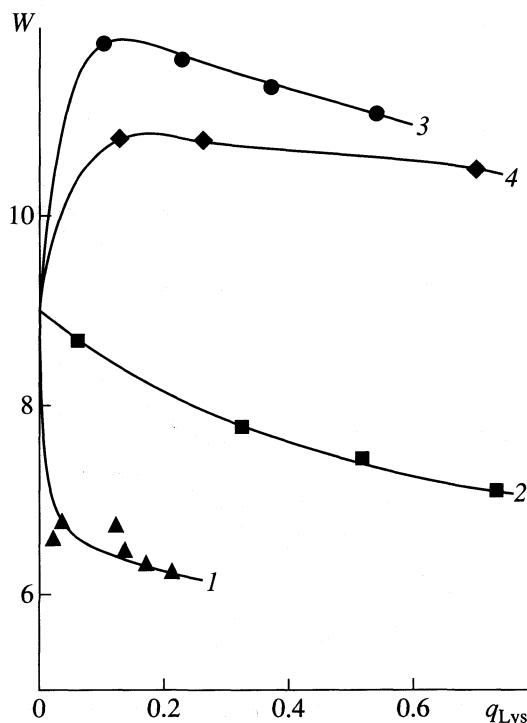


Рис. 2. Поглощение воды жидким сульфокатионитом (W , моль H_2O /моль D^-) из водного раствора лизина в присутствии $NaCl$ (0.1 моль/л) в зависимости от содержания лизина q_{Lys} в органической фазе при фиксированных значениях pH водного раствора: 1 – 0.5, 2 – 2.7, 3 – 5.5, 4 – 7.4.

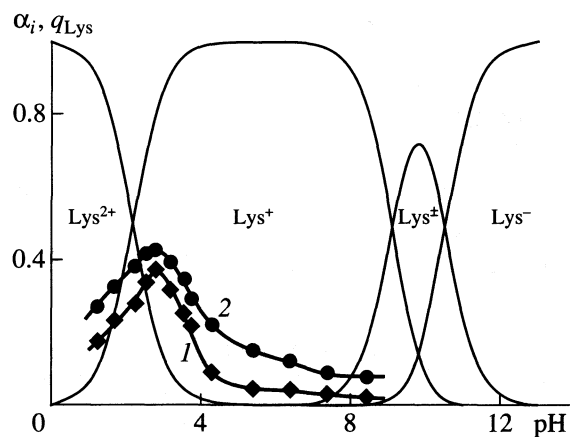


Рис. 3. Зависимости мольных долей различных ионных форм растворенного в воде лизина α_i (тонкие линии) и мольного отношения лизина к HD (q_{Lys} , моль Lys /моль HD) в органической фазе от pH. Равновесная концентрация лизина в водной фазе: 1 – 2.0, 2 – 7.0 ммоль/л.

которое описывает зависимость $\lg K_{H^+}^{Lys^{2+}} = f(\bar{x}_{Lys^{2+}})$ в бинарном обмене $H^+ - Lys^{2+}$ трехионной системы $Lys^{2+} - Na^+ - H^+$ (HD). Лизин в форме однозарядного катиона находится в водном растворе в интервале изменения pH от 4.0 до 7.5 (рис. 3). Проведенные

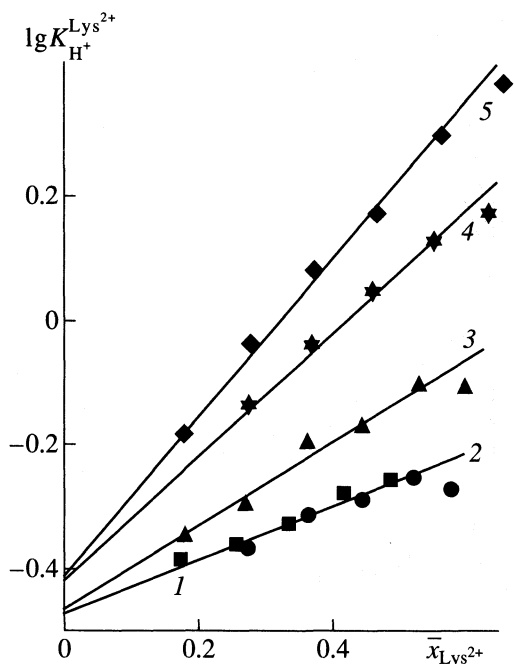


Рис. 4. Зависимости логарифма коэффициента равновесия обмена $H^+ - Lys^{2+}$ от степени заполнения жидкого ионита лизином при фиксированных значениях рН: 1–5 – см. рис. 1.

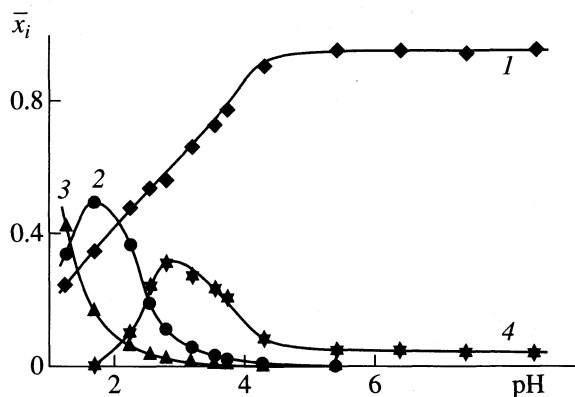


Рис. 5. Зависимости ионного состава жидкого ионита от рН: 1 – \bar{x}_{Na^+} , 2 – $\bar{x}_{Lys^{2+}}$, 3 – \bar{x}_{H^+} , 4 – \bar{x}_{Lys^+} . Равновесная концентрация лизина в водной фазе 2.0 ммоль/л.

расчеты показывают, что коэффициенты избирательности $K_{H^+}^{Lys^+}$, соответствующие значениям рН 5.4 и 6.4 почти совпадают между собой, и их усредненная величина равна 0.95. Увеличение $K_{H^+}^{Lys^+}$ до 2.0 при рН 4.3, по-видимому, обусловлено побочными эффектами, возникающими при совместном присутствии двух катионных форм лизина (рис. 3).

Интересно сравнить эти данные с коэффициентами избирательности обмена $H^+ - Lys^+$ на поли-

мерных сульфостирольных ионитах. Их величины на ионитах КУ-2 × 4, Дауэкс-50W × 8 и Амберлит IR120 равны 1.5 [4], 1.0 [6] и 1.47 [7] соответственно. Коэффициенты избирательности обменов с участием двухзарядного катиона лизина, приведенные в [4], [6] и [7], не могут быть непосредственно использованы для сравнения вследствие различных концентрационных шкал, используемых в этих работах. Проведенный расчет коэффициента избирательности обмена $H^+ - Lys^{2+}$ в виде S'' [6]

$$S'' = q_{Lys^{2+}} c_{H^+}^2 / q_{H^+}^2 c_{Lys^{2+}} \quad (10)$$

показал, что эта величина для жидкого ионита увеличивается от 0.7 до 2.5 при изменении $\bar{x}_{Lys^{2+}}$ от 0.1 до 0.5, а для полимерного ионита Дауэкс-50W × 8 она равна 1.9 [6].

Таким образом, селективность катионов лизина к жидким и полимерным ионитам примерно одинакова. Ее существенно более низкая величина по сравнению с селективностью катионов аминокислот алифатического ряда [1] обусловлена большим сродством гидрофильных аминокислот к воде.

На рис. 5 приведена зависимость ионного состава жидкого ионита от рН. Видно, что максимум содержания катиона Lys^{2+} наблюдается при рН 1.7, Lys^+ – при рН 2.8. Возрастающая ветвь кривой $\bar{x}_{Lys^{2+}} = f(pH)$ объясняется уменьшением конкуренции со стороны H^+ -ионов с ростом рН, падающая – уменьшением концентрации Lys^{2+} в растворе. Резкий подъем кривой $\bar{x}_{Lys^+} = f(pH)$ (рис. 5) соответствует присутствию в водной фазе в сопоставимых количествах катионов Lys^{2+} и Lys^+ (рис. 3), а падение ее совпадает с уменьшением в фазе ионита двухзарядного катиона лизина. По-видимому, $-COOH$ -группы двухзарядного катиона лизина являются центрами, с которыми дополнительно взаимодействуют однозарядные катионы Lys^+ подобно тому, как проходит сорбция цвиттер-иона на H^+ -форме карбоксильного ионита [11]



В работе [12] сообщалось, что экстрагируемые жидким ионитом аминокислоты могут сами выступать в роли ионогенных центров, увеличивая емкость этих систем по аминокислотам. Из уравнения (11) следует, что образовавшаяся в фазе ионита $-COOH$ -группа может быть центром для взаимодействия другой молекулы аминокислоты и т.д. Предложенная схема подтверждается данными ИК-спектроскопии [2], показывающими при рН 2.7 увеличение интенсивности колебаний $-COO^-$ -групп в жидком ионите по мере запол-

нения его лизином. Образование длинных цепочек с числом звеньев 5–7 в обращенных мицеллах маловероятно. Более вероятно группирование вокруг –COOH-группы нескольких молекул лизина с образованием системы водородных связей между ними и их гидратными комплексами [1]. Число молекул в таком ассоциате не ограничено.

Таким образом, представляется возможным интерпретировать сложную кривую сорбции лизина от pH (рис. 3). В максимуме при pH 2.8 сорбция лизина происходит за счет двух ионных форм Lys^{2+} и Lys^+ , причем избирательность Lys^+ резко возрастает в результате дополнительного взаимодействия между ионами Lys^{2+} и Lys^+ в органической фазе. Доля этого эффекта в общей сорбции лизина равна 70%. Низкие величины сорбции лизина в области pH 4.3–8.45, где лизин находится в форме однозарядного иона, обусловлены конкурирующим действием ионов Na^+ . Поскольку коэффициент избирательности обмена $\text{H}^+ - \text{Lys}^+$ невелик и концентрация лизина в равновесном растворе низка в рассматриваемом случае (рис. 3), то в фазе ионита доля ионов Na^+ увеличивается до 0.95. Сильная сорбция лизина при pH 2.5–4.0, возникающая за счет дополнительного взаимодействия между ионами Lys^{2+} и Lys^+ в фазе ионита, обуславливает высокую емкость по лизину и делает жидкий ионит перспективным для извлечения лизина из водно-солевых промышленных растворов, особенно при его низких концентрациях.

В заключение отметим следующее. Лизин, находясь в одной из катионных форм, не проявляет повышенной селективности к жидкому иониту по сравнению с полимерным, наблюдаемой в случае с нейтральными аминокислотами алифатического ряда [1]. Максимальное поглощение лизина происходит при совместном присутствии двух его

катионных форм в водном растворе (pH 2.8). Расчитаны количества лизина, поглощенного в виде катионов Lys^{2+} и Lys^+ . Обнаружено увеличение селективности однозарядного катиона лизина при pH 2.5–4.0 вследствие образования дополнительной связи иона Lys^+ с Lys^{2+} -формой ионита. Показана важная роль этого эффекта в максимальной экстракции лизина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 146.
2. Куваева З.И., Попов А.В., Солдатов В.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 51. № 4. С. 603.
3. Seno M., Yamabe T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. № 7. P. 1021.
4. Савицкая Е.М., Ныс П.С. // Физическая химия растворов. М.: Наука, 1972. С. 260.
5. Орос Г.Ю. Сорбция лизина и глутаминовой кислоты на ионообменниках. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1985. 27 с.
6. Dye S.R., DeCarli J.P., Carta G. // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. № 5. P. 849.
7. Melis S., Markos J., Cao G., Morbidelli M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 6. P. 1912.
8. Högfeldt E., Chiarizia R., Danesi P.R., Soldatov V.S. // Chem. Scr. 1981. V. 18. № 1. P. 13.
9. Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. Вып. 6. С. 935.
10. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир, 1985. С. 33.
11. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные иониты в биологии. Л.: Наука, 1979. С. 102.
12. Leodidis E.B., Hatton T.A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 16. P. 6400.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 539.216+547.29+541.14+535.39

ФОТОЛИЗ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ
БЕГЕНАТОВ СВИНЦА, СЕРЕБРА И МЕДИ

© 2001 г. И. А. Бадмаева, С. М. Репинский, Л. Л. Свешникова, Ю. И. Хапов,
В. Н. Кручинин, С. Н. Свиташева, О. Е. Терещенко, Ю. А. Яновский

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики полупроводников, Новосибирск

Поступила в редакцию 10.01.2000 г.

Методами ИК-спектроскопии и эллипсометрии исследована кинетика УФ-фотолиза слоев Ленгмюра–Блоджетт бегенатов свинца, серебра и меди. Установлено, что топохимическое превращение описывается S-образной временной зависимостью, отвечающей случаю быстрого образования зародышей, при этом константы скорости фотолиза бегенатов Pb, Ag, Cu равны 9.3×10^{-6} , 1.7×10^{-6} , $6.6 \times 10^{-7} \text{ с}^{-2}$ соответственно. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектральной эллипсометрии доказано возникновение металлических свинца и серебра. Выполнен атомно-абсорбционный анализ химического состава исходных слоев бегенатов свинца и меди. На основании эллипсометрических данных сделан вывод о мультислойном расположении образующихся кластеров в пленке.

УФ-фотолиз карбоксилатов приводит к образованию высокодисперсной металлической фазы, распределенной в матрице соответствующих парафинов [1, 2]. Мультимолекулярные системы на основе слоев Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) позволяют получать двумерно-регулярные ансамбли, содержащие функциональные группы или полупроводниковые нанокластеры [3, 4].

В настоящей работе впервые выполнено исследование процесса образования металлических нанокластеров и их свойств при УФ-фотолизе слоев ЛБ бегенатов свинца, серебра и меди (солей бегеновой кислоты: $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOMe}$) с помощью методов эллипсометрии, спектральной эллипсометрии, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-абсорбционного анализа. Такие системы распределенных нанокластеров металлов находятся в поле зрения исследователей, занятых проблемами катализа, фотохимии, нелинейной оптики и наноэлектроники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования монослоя раствор бегеновой кислоты в гексане с концентрацией 0.12 мг/мл наносили на поверхность субфазы. Субфаза представляла собой деионизованную воду ($\rho = 18 \text{ МОм/см}$), фильтруемую через мембраны “Владипор” (0.2 мкм), либо растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ концентрацией 1×10^{-4} и 4×10^{-4} моль/л соответственно и значением pH 5.0. Перенос монослоев осуществляли со скоростью $\sim 1.5 \text{ см/мин}$ при температуре раствора $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ и поверхностном давлении 28.8 мН/м для бегената свинца и 33.5 мН/м

для бегената меди. Пленки бегената серебра получали реакцией ионного обмена H^+ на Ag^+ в пленках бегеновой кислоты, погружаемых в раствор AgNO_3 (0.01 моль/л) с pH 5.75 и 8.0 на несколько часов. После этого образец тщательно промывали деионизованной водой.

Пленки переносили на предварительно подготовленные подложки из монокристаллического кремния Si(100), кварца и *n*-GaAs(100). Для эллипсометрических измерений в качестве подложек использовали кремниевые пластины с термическим оксидом, толщину которого выбирали таким образом, чтобы при нанесении мультислойной системы с заданным количеством монослоев величины ошибок при определении эллипсометрических параметров были минимальными [5].

Эллипсометрические измерения проводили на эллипсометре ЛЭФ-3М с рабочей длиной волны 632.8 нм. Для точного определения параметров пленок проводили многоугловые измерения при значениях угла падения: 50° , 60° и 70° . Параметры пленок (d – толщина, n – показатель преломления, k – коэффициент поглощения) определяли решением обратной задачи многоугловой эллипсометрии (ОЗЭ) с использованием двухслойной модели отражающей системы: подложка–пленка оксида–пленка ЛБ–среда.

Спектральные эллипсометрические измерения проводили на фазомодулирующем спектроэллипсометре UVISEL в диапазоне длин волн 270–820 нм с шагом 2 нм. Угол падения пучка света на образец составлял 69.3° . На основе полученных спектральных зависимостей углов $\Delta(\lambda)$, $\Psi(\lambda)$ определяли оптические характеристики пленок $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ решением ОЗЭ с использованием: а) дис-

кретного решения для модели: среда (n_a, k_a)—пленка (d, n, k)—подложка (n_s, k_s); б) метода спектральной подгонки для той же модели; в) метода параметризации диэлектрической функции набором из трех осцилляторов. Толщину пленок (d) на этих образцах дополнительно независимо определяли с помощью многоугловых измерений на эллипсометре ЛЭФ-3М (при значениях угла падения света: $50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 65^\circ, 70^\circ$ и $\lambda = 632.8$ нм), а для подложки использовали оптические характеристики $n_s(\lambda), k_s(\lambda)$ монокристаллического кремния (100) [6].

ИК-спектры записывали на спектрометре Bruker IFS-113V в диапазоне $400\text{--}5000$ см^{-1} с разрешением ~ 2 см^{-1} . Состав поверхности контролировали методом РФЭС. Для анализа пленки ЛБ наносили на проводящую подложку $n\text{-GaAs}(100)$. РФЭС-спектры снимали на сверхвысоковакуумном электронном спектрометре ADES-500 (фирмы Vacuum Generates). Источником излучения служила рентгеновская пушка с алюминиевым анодом, которая давала линию $\text{AlK}\alpha$ с энергией квантов 1486.6 эВ (ширина линии 0.77 эВ). Общее разрешение в методе РФЭС составляло 1.2 эВ. При измерениях РФЭС-спектров давление в камере анализа не превышало 10^{-10} мбар.

В атомно-абсорбционных измерениях содержания металлов использовали кварцевые подложки, на которые наносили толстые (до 100 монослоев с обеих сторон) пленки бегенатов. Массу пленки определяли взвешиванием на аналитических весах типа ВЛР-20 с точностью $\pm 1 \times 10^{-5}$ г. Пленки растворяли в горячей HNO_3 марки "х. ч.". Полученные растворы исследовали на содержание свинца и меди. Измерения производили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Perkin-Elmer 3030 Zeeman с электротермической атомизацией (графитовый атомизатор HGA-600) при длинах волн резонансных линий $\lambda_{\text{Pb}} = 282.3$ нм, $\lambda_{\text{Cu}} = 324.7$ нм. Предел обнаружения Pb и Cu с использованием атомно-абсорбционного метода составил ~ 2 мкг/л. Фотолиз пленок проводили в вакуумной установке при давлении остаточных газов не более $\sim 2 \times 10^{-3}$ мбар. Пленки подвергали засветке УФ-излучением ртутной лампы низкого давления ДБ-15. Удельная мощность излучения, попадаемого на образец, измеренная на длине волны $\lambda = 254$ нм, составляла ~ 2.8 мВт/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эллипсометрические измерения показали, что в процессе облучения пленок бегенатов свинца, серебра, меди и бегеновой кислоты происходит уменьшение толщины и увеличение показателя преломления пленок (рис. 1). При этом характер изменения зависит от типа катиона. Так, для бегената свинца происходит экспоненциальное уменьшение толщины пленки до ~ 0.5 первоначальной величины, а показатель преломления при этом возрастает от 1.54 до ~ 1.61 , а спустя 40 мин изменения прекращаются. Для бегенатов меди и серебра толщина за время засветки уменьшается не более, чем на 10–15% от первоначального значения, а показатель преломления практически не изменяется. Кинетические кривые изменения толщины пленки имеют характерный S-образный вид. На рис. 1 также приведены зависимости толщины и показателя преломления от времени засветки для пленки бегеновой кислоты.

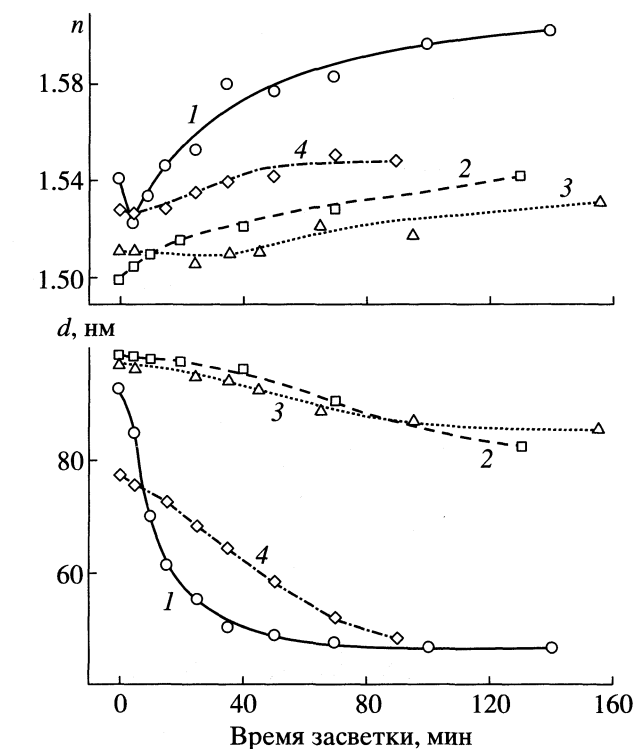


Рис. 1. Изменение показателя преломления и толщины пленок бегенатов свинца (1), серебра (2), меди (3) и бегеновой кислоты (4) при УФ-фотолизе.

Зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ показаны на рис. 2. Левая часть рисунка содержит зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для исходных пленок, на правой части — после УФ-засветки. Значения n и k всех исходных пленок в диапазоне $400\text{--}800$ нм находятся в интервалах $1.51 < n < 1.55$, $0 < k < 0.01$ и заметно увеличиваются при переходе в коротковолновую часть спектра. Для пленок бегената серебра увеличение k до ~ 0.06 наблюдается только при $\lambda < 350$ нм. После засветки пленки бегената меди не наблюдалось заметных изменений величин $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$. В случае бегената свинца величина $n(\lambda)$ увеличивалась во всей области спектра (в диапазоне длин волн $400\text{--}800$ нм $1.63\text{--}1.67$). Для бегената серебра в области спектра при $\lambda > 400$ нм присутствует пик поглощения с максимумом при $\lambda = 475$ нм. Эта величина коррелирует со значением максимума поглощения кол-

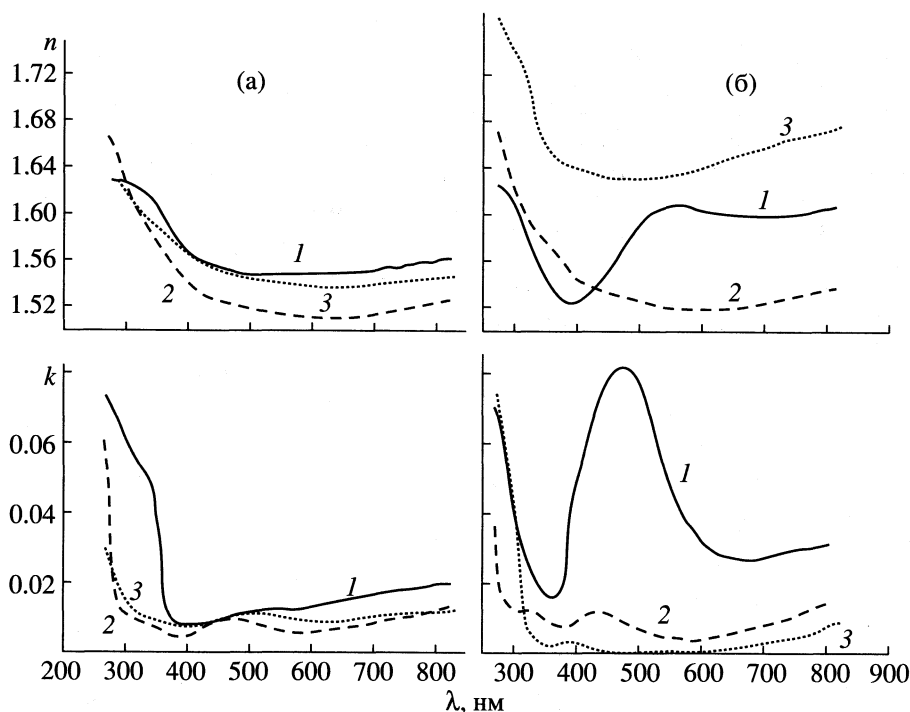


Рис. 2. Спектральные зависимости оптических характеристик $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ пленок бегенатов серебра (1), меди (2) и свинца (3) до начала УФ-фотолиза (а) и после 60 мин засветки (б).

лоидного серебра в частично разложившемся карбоксилате серебра [1]. На графиках зависимостей $k(\lambda)$ для бегенатов свинца и меди характерных пиков поглощения обнаружено не было.

ИК-спектроскопия. В ИК-спектрах пленок бегенатов свинца, серебра и меди наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1500–1600 см^{-1} , отвечающая колебанию группы COO^- ,

связанной с ионом металла (ν_a). Положение максимума ν_a колебания зависит от вида иона металла: Pb – 1510 см^{-1} , Ag – 1520 см^{-1} , Cu – 1590 см^{-1} . В пленке бегеновой кислоты наблюдается полоса поглощения при 1700 см^{-1} , отвечающая колебанию карбонильной группы C=O в молекуле кислоты. Контроль за реакцией обмена иона водорода на ион Ag^+ в растворе AgNO_3 проводили по ИК-спектрам: по мере увеличения степени замещения интенсивность колебания $\nu(\text{C=O})$ уменьшалась и появлялась новая полоса при 1520 см^{-1} . Наличие колебания при 1700 см^{-1} в спектрах бегенатов Cu и Pb свидетельствует о присутствии в пленках небольшого количества (~10%) кислоты.

Под действием УФ-облучения пленок бегенатов Cu, Ag, Pb наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения ν_a группы COO^- в молекуле соли. На рис. 3 приведены зависимости степени разложения соли, рассчитанные по изменению полосы поглощения группы COO^- : $\alpha_s = (s_0 - s)/s_0$ (где s и s_0 – текущее и начальное значения площади пика) и по изменению толщины пленки от времени облучения: $\alpha_d = (d_0 - d)/d_0$ (где d и d_0 – текущее и начальное значения толщины пленки). Видно, что хотя площадь пика поглощения убывает и в предельном случае становится равной нулю, толщины пленок бегенатов Ag и Cu изменяются незначительно, а для бегената Pb на кривой изменения толщины наблюдается выход на постоянное значение при $\alpha_d > 0.5$. Начальная ско-

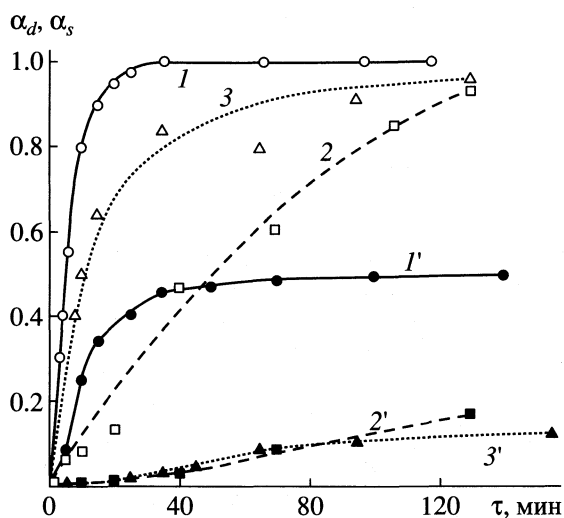


Рис. 3. Степени разложения бегенатов свинца, серебра и меди по данным ИК-спектроскопии (1–3) и эллипсометрии (1'–3'), τ – время засветки.

рость уменьшения интенсивности пика поглощения максимальна для бегената Pb и уменьшается в ряду: Pb > Cu > Ag.

РФЭС. На рис. 4 представлены РФЭ-спектры ЛБ-пленок Pb(Bh)₂ до (а) и после (б) УФ-облучения в течение 60 мин. В РФЭ-спектрах пленок бегената свинца наблюдаются пики, соответствующие свинцу (4f-линии), углероду (1s-линия) и кислороду (1s-линия). Энергия связи 4f-линии Pb в исходной пленке Pb(Bh)₂ составляла 140.7 и 145.5 эВ для 4f_{7/2}- и 4f_{5/2}-уровней соответственно. Ширина линий 4f_{7/2} и 4f_{5/2} на полувысоте составляла ~2 эВ. Известно, что энергия связи 4f-линии Pb в карбоксилатах, в частности, в ацетате свинца составляет 138.5 эВ [7]. Можно предположить, что и в бегенате свинца она имеет близкую величину. Тогда смещение энергии связи 4f-линии Pb в область больших энергий на 2.2 эВ обусловлено зарядкой пленки ЛБ при записи спектра вследствие диэлектрических свойств этой пленки. Облучение пленки Pb(Bh)₂ приводило к увеличению интенсивности 4f-линии Pb в 3 раза и смещению линии в область меньших энергий связи на 1.7 эВ. С учетом зарядки пленки значение энергии связи 4f-линии Pb после облучения составило 136.8 эВ, что соответствует металлическому Pb [8]. Эти данные позволяют сделать вывод, что в процессе фотолиза пленок ЛБ бегената свинца образуется свинец в металлическом виде.

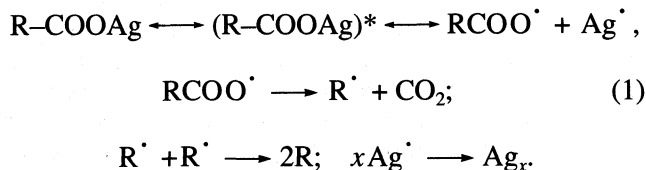
На рис. 4 показаны РФЭ-спектры 1s-линии углерода исходной пленки Pb(Bh)₂ и после обработки УФ-излучением. Энергия связи и ширина на полувысоте линии C1s составляла 286.4 и 2.1 эВ соответственно. Как видно из рис. 4, в области низкоэнергетического крыла 1s-линия углерода имеет асимметричную форму. Разложение линии на составляющие позволяет выделить два пика со значениями энергии связи 284.5 и 286.5 эВ, принадлежащих алкильному и карбоксильному углероду [9].

УФ-облучение приводило к смещению линии C1s в область меньших энергий связи на 0.8 эВ, что, вероятно, также обусловлено уменьшением зарядки пленки. Из рис. 4 видно, что форма линии C1s после проведения фотолиза становится симметричной, а сам пик можно описать одной компонентой. Интенсивность пика углерода после облучения уменьшается. Эти факты означают, что в процессе фотолиза происходит изменение химического окружения атомов углерода.

Линия кислорода O1s состоит из двух пиков со значениями энергии связи 529.8 и 532.9 эВ. Облучение практически не изменяло положение и форму линий O1s, хотя интенсивность линий заметно уменьшалась.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фотохимическое разложение карбоксилатов металлов – сложный многостадийный процесс, причем на первых стадиях происходит обратимое возбуждение молекулы карбоксилата с последующим разрывом связи COO–Me. В [1, 2] было показано, что фотохимическое и термическое разложение карбоксилатов серебра (C_nH_{2n-1}–CO₂Ag с n = 10–22) может быть описано схемой:



Авторы [1, 2] обратили внимание на низкое значение квантового выхода реакции, связывая с этим высокую вероятность бимолекулярной ре-

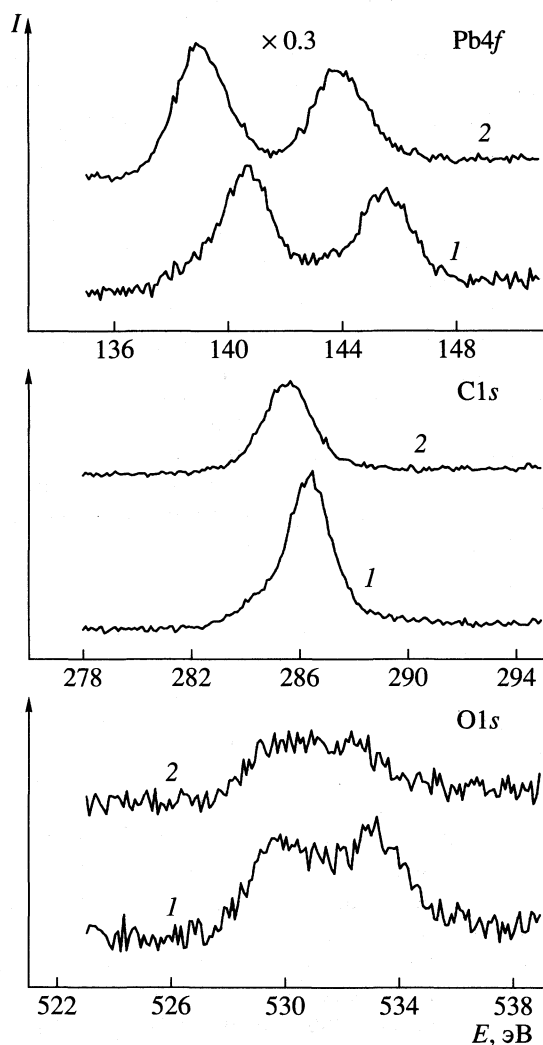


Рис. 4. РФЭ-спектры пленок бегената свинца: исходные образцы (1) и после 60 мин УФ-облучения (2).

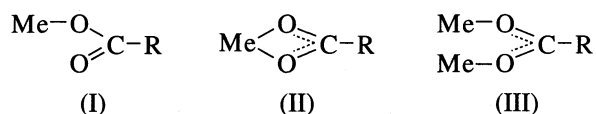
комбинации радикалов $R-COO^{\cdot}$ и Ag^{\cdot} , обусловленную эффектом клетки.

Подобный распад может происходить и с молекулами бегеновой кислоты и ее солей серебра, свинца и меди, так как энергии кванта при длинах волн, поглощаемых этими веществами, вполне достаточно для разрыва любой из связей $R-COOH$, $RCOO-H$, $RCOO-Me$ [10].

Пленки ЛБ жирных кислот и их солей, выращенные по Y-типу, представляют собой слоистую структуру: слои головных карбоксильных групп разделены бислоями углеводородных цепей. В пленках бегенатов свинца и меди в пределах этой бислоевой системы атомы свинца и меди связаны с двумя кислотными остатками. Определение содержания свинца и меди в пленках методом атомно-абсорбционной спектроскопии показало, что количественное соотношение между содержанием металла и кислотным остатком составляло 1 : 2.

Как показывает анализ данных рис. 3, процесс фотохимического разложения слоев ЛБ бегенатов свинца, меди и серебра отвечает топомическому превращению при мгновенном образовании двумерных зародышей [11]. Оценка констант скорости для фотолиза бегенатов свинца, меди и серебра дает следующие значения: 9.3×10^{-6} , 1.7×10^{-6} , $6.6 \times 10^{-7} \text{ с}^{-2}$.

Наблюдаемое различие в скорости разложения бегенатов свинца и меди, по-видимому, связано как с энергией разрыва связи $Me-O$, так и с особенностью химической структуры слоя. Ранее было установлено [12], что молекула стеарата свинца окончательно формируется только в процессе организации бислоя, так что ион свинца связывается с двумя кислотными остатками из двух соседних монослоев, находясь при этом в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода. Карбоксилат-ионы могут координироваться с металлом одним из следующих способов:



Наличие той или иной структуры может быть установлено при исследовании ИК-спектров карбоксилатных комплексов [13]. При этом характерным является разность частот валентных симметричных и асимметричных колебаний COO^- -группы. Для бегената меди частоты этих колебаний – 1420 и 1590 см^{-1} , разность между ними составляет 170 см^{-1} , что характерно для мостиковых комплексов (структура III), в которых карбоксильная группа связана с двумя атомами металла, образуя мостик между ними. В пределах регулярной бислоевой структуры ЛБ-пленки возможно взаимодействие между атомами меди мостикового комплекса с образованием σ -связи, что ведет к увеличению устойчи-

вости карбоксилата меди. Такое взаимодействие наблюдалось для карбоксилатов меди в твердом состоянии [14]. Для бегената серебра разность частот (100 см^{-1}) значительно меньше, и для него предпочтительна структура II с образованием хелатного бидентатного комплекса. В рамках такого рассмотрения молекулы бегенатов меди и серебра за счет образования комплексов должны быть прочнее, чем бегенат свинца.

В соответствии со схемой реакции конечными продуктами фоторазложения могут быть металлические Pb , Ag , Cu . Измерение РФЭ-спектров пленок бегената свинца показало, что УФ-облучение приводило к смещению 4f-линии свинца в область меньших энергий связи и к увеличению ее интенсивности в 3 раза по сравнению с 4f-линией свинца в пленке до облучения. Энергия 4f-линии соответствовала металлическому свинцу. Методами УФ-спектроскопии и спектральной эллипсометрии в пленках бегената серебра после УФ-облучения наблюдалось поглощение при 480 нм, соответствующее поглощению мелкодисперсного серебра. Были рассчитаны зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ с использованием модели эффективной среды Бруггемана [15] в предположении, что фаза металлического серебра распределена в пленке неравномерно, а тонкими слоями (менее 1 нм), чередующимися со слоями бегената серебра. Наилучшее совпадение рассчитанных значений с экспериментальными наблюдалось при следующих параметрах системы: толщина монослоя бегената серебра – 2.6 нм, толщина слоя, где распределено металлическое серебро, – 0.2 нм, объемная доля серебра в этом слое – 0.4, число монослоев в пленке – 30 (рис. 5).

Другими продуктами реакции (1) предполагаются парафины. Эксперименты по растворению облученных пленок бегенатов свинца и меди в смеси гексан-хлороформ (1 : 1) показали, что скорость растворения изменяется симбатно уменьшению толщины пленки. Исходные пленки бегенатов практически не растворяются, так же как и слабооблученные, если толщины их не изменились в процессе фотолиза за время не более 10 мин (для бегената свинца). При $\tau > 10$ мин начинается заметное уменьшение толщины пленки с одновременным ростом показателя преломления, что может быть связано с разупорядочением структуры. Со временем процесс растворения замедляется в результате образования парафинов, не растворимых в данном растворителе.

Используя метод эллипсометрии, мы могли следить за скоростью процесса, измеряя изменение толщины слоя. В этом отношении важно оценить изменение молекулярного объема реакции декарбоксилирования при фотолизе карбоксила-

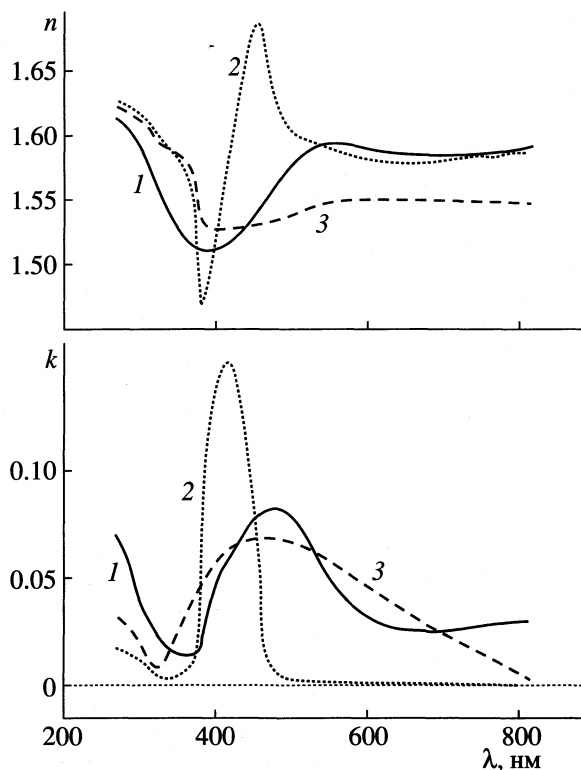


Рис. 5. Спектральные зависимости оптических характеристик $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ бегената серебра: 1 – эксперимент, 2 и 3 – расчет для систем бегенат серебра (99%) + Ag (1%) и бегенат серебра + Ag (мультислоевая модель) соответственно.

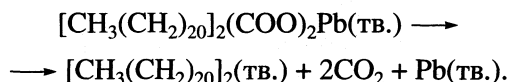
лоты, также приведенные на рис. 1. Ранее в работе [17] исследовался процесс термодесорбции слоев ЛБ и было установлено, что процесс термодесорбции бегеновой кислоты описывается кинетическим уравнением первого порядка. Используя кинетические данные [17] и предполагая, что вся энергия возбуждения переходит в тепловую, можно оценить скорость изменения толщины слоев бегеновой кислоты при воздействии УФ-излучения (рис. 1), которая соответствует скорости термодесорбции при температуре слоя 35°C. Такой небольшой локальный нагрев (15 К) при воздействии излучения вполне возможен. Термодесорбция солей бегеновой кислоты наблюдалась при более высокой температуре [17].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32375) и Министерства образования Российской Федерации (проект по фундаментальным исследованиям в области электроники и радиотехники № ЗН-232-98).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В.М., Галицын Ю.Г., Михайлов Ю.И., Болдырев В.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1983. Вып. 2. С. 64.
2. Хайновский И.Г., Хайретдинов Э.Ф., Андреев В.М. // Там же. 1985. Вып. 5. С. 34.
3. Репинский С.М. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 6. С. 86.
4. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.
5. Основы эллипсометрии / Под ред. А.В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1979. С. 432.
6. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids. N.Y.: Acad. Press, 1985. P. 154.
7. Wagner C.O., Riggs W.M., Davis L.E. et al. Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy. Minnesota: Perkin-Elmer Eden Prairie, 1979. P. 150.
8. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. С. 322.
9. Marshbanks T.L., Jugduth H.K., Delgass M.N., Frances E.J. // Thin Solid Films. 1993. V. 223. P. 126.
10. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. С. 347.
11. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. С. 252.
12. Ивакин Г.И., Клечковская В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1993. Т. 57. Вып. 2. С. 30.
13. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 258.
14. Burraus H.D., Ellis H.A. // Thermochemica Acta. 1982. V. 52. P. 121.
15. Bruggeman D.A.G. // Ann. Phys. 1935. B. 5. № 24. S. 636.
16. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1963. С. 459.
17. Кручинин В.Н., Репинский С.М., Свешиникова Л.Л. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 6. С. 123.

тов. Проведем такую оценку на примере бегената свинца



При такой записи видно, что изменение молекулярного объема отвечает разности молекулярных объемов карбоксила $(\text{COO})_2\text{Pb}$ и металлического $\text{Pb}(\text{тв.})$. Используя данные [16], можно определить, что убыль молекулярного объема равна 18.7 см^3 . Относя эту величину к единичной молекуле, занимающей площадь $2 \times 10^{-15} \text{ см}^2$, получаем, что при фотолизе бегената свинца можно ожидать уменьшение толщины одного монослоя на 1.5 \AA , т.е. ~5% от исходной толщины. Как видно из рис. 1, изменение толщины при фотолизе бегената свинца достигает 50% от начальной толщины. Этот факт означает, что при фотолизе газообразным продуктом является не только CO_2 . Образующиеся молекулы парафинов под действием УФ-излучения могут подвергаться дальнейшей деструкции с образованием летучих продуктов реакции. Естественно полагать, что процессу фотолиза может сопутствовать процесс сублимации парафиновых фрагментов. В этом смысле обратим внимание на данные для бегеновой кис-

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 551.322

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЬДА D₂O
ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ**

© 2001 г. Г. С. Бордонский, С. Д. Крылов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Читинский институт природных ресурсов

Поступила в редакцию 23.03.2000 г.

Измерена комплексная относительная диэлектрическая проницаемость тяжелого льда D₂O на пяти частотах в диапазоне от 1.5 до 90 ГГц. Установлена близость реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для тяжелого и легкого льда, однако реальная часть оказывается на ~3% ниже в случае тяжелого льда вблизи температуры фазового перехода.

На диэлектрическую проницаемость пресного льда на сверхвысоких частотах сильное влияние оказывают примеси [1]. Это относится, прежде всего, к мнимой части комплексной относительной диэлектрической проницаемости, которая при концентрации солей ~10⁻⁵ массовых частей возрастает в ~2 раза на частотах 1–100 ГГц. Как известно, своеобразной примесью во льду являются молекулы тяжелой воды, в частности, из D₂¹⁶O, концентрация которых ~10⁻⁴. Поэтому представляет интерес знание относительной диэлектрической проницаемости льда из D₂O на сверхвысоких частотах (СВЧ) с целью определения возможного влияния тяжелого льда на диэлектрические свойства природного льда. Такие измерения выполнены ранее только для низких частот [2, 3]. В настоящей работе приведены результаты измерений реальной ε' и мнимой ε'' частей относительной диэлектрической проницаемости на некоторых частотах в диапазоне от 1.5 до 90 ГГц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения измерений в широком диапазоне частот использовались различные модификации методов.

Резонаторный метод. Использовались две разновидности метода при неполном и полном заполнении резонатора. Так, в дециметровом диапазоне обмерялся круглый резонатор типа E₀₁₀, в центральную часть которого помещалась тонкая кювета, заполненная льдом. Методика таких измерений представлена в работе [4]. В сантиметровом диапазоне длин волн и длинноволновой части миллиметровых волн измерения выполнялись с использованием прямоугольных резонаторов, полностью заполненных исследуемой средой [5].

Значения ε' для полуволнового резонатора типа H₁₀₁ при ε'' ≪ ε' находились по формуле

$$\epsilon' = \lambda_0^2 / (2l)^2 [1 + (l/a)^2], \quad (1)$$

где l – длина резонатора, λ_0 – длина волны в вакууме на резонансной частоте, a – размер широкой стенки резонатора. Значения ε'' можно найти из формулы: $\epsilon'' = \epsilon' \Delta f / f_p$, где f_p – резонансная частота, Δf – ширина линии резонанса по уровню – 3 дБ от максимального значения. Однако для льда, имеющего низкие значения электромагнитных потерь, необходимо учитывать дополнительные потери, возникающие в стенках резонатора и вследствие нагрузки на внешние цепи. Эти потери оказываются сравнимыми с электромагнитными потерями небольших образцов льда. Чтобы упростить процедуру оценки собственных потерь резонатора, был использован метод сравнения параметров одного и того же резонатора, заполненного тяжелым льдом и льдом из обычной дистиллированной воды, параметры которого хорошо известны [1, 6, 7].

Метод сравнения использовался и при анализе данных для ε', поскольку возможны систематические ошибки, связанные с особенностями конструкции резонаторов. Такой способ позволяет повысить точность измерений, так как точность измерения резонансной частоты (или длины волны в формуле (1)) может достигать 10⁻⁶.

Точность абсолютных измерений без коррекции свойств резонатора Δε' составляла ±0.1. При использовании для калибровки резонатора среды с известными значениями ε', например, обычного льда, точность абсолютных измерений повышается. Для легкого льда получена следующая зависимость ε' от температуры [1]:

$$\epsilon' = 3.1884 + 0.00091t, \quad (2)$$

здесь t – температура, °С. Формула получена для частотного диапазона 2.4–9.6 ГГц и интервала температур от –1 до –28°С. Она отражает слабую зависимость ε' от температуры, что, однако, имеет место и для более широкого частотного интервала [6]. Точность абсолютных измерений ε' с использованием калибровки может достигать ±0.0001. Но с учетом эффекта температурного изменения раз-

меров резонатора абсолютная погрешность измерений составляла не более ± 0.01 . Эта точность достаточна для получения выводов о диэлектрических свойствах тяжелого льда.

Радиометрический метод. При использовании резонаторного метода при измерениях на низшем резонансе точность измерений ϵ'' достигала нескольких десятков процентов при полном заполнении резонатора в низкочастотной части СВЧ-диапазона. На частотах выше 10 ГГц точность измерений ϵ'' заметно ухудшалась. Наиболее надежным методом измерения малых потерь является радиометрический [1, 8]. Он был использован в настоящей работе при измерениях в миллиметровом диапазоне. Сущность его заключается в том, что поглощающая среда является источником теплового излучения в соответствии с законом Кирхгофа. Поэтому при измерении мощности радиотеплового излучения образца льда непосредственно определяются значения ϵ'' . Недостаток метода заключается в том, что для его реализации требуется относительно большой образец, линейные размеры которого во много раз больше длины волны. Это условие может быть легко выполнено в миллиметровом диапазоне.

Для достижения приемлемой точности измерений при радиометрических измерениях требуется фоновое излучение с низкой температурой. Излучателем, имеющим температуру ~ 3 К, является космическое пространство. Поэтому при выполнении радиометрических измерений антенна СВЧ-радиометра ориентировалась в зенит. Образец льда в виде тонкой пластины располагался перед антенной под углом Брюстера на вертикальной поляризации (для исключения эффектов отражения излучения) и полностью прекрывал ее главный лепесток диаграммы направленности. При измерениях поочередно регистрировалось радиотепловое излучение холодного неба и интенсивность излучения, создаваемого образцом. Измерения выполнялись в зимнее время при безоблачной атмосфере в течение суток, когда температура воздуха медленно менялась в достаточно широком интервале температур.

Вычисления ϵ'' выполнялись по формуле [1, 8]

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon')^{1/2} \lambda \cos \theta}{2\pi d} \ln \frac{T - T_{\text{ф}}}{T - T_{\text{я}}}, \quad (3)$$

где λ – длина волны излучения, θ – угол между направлением излучения и нормалью к поверхности, $T_{\text{ф}}$ – температура фонового излучения, $T_{\text{я}}$ – яркостная температура образца, T – термодинамическая температура, К. Ошибка измерений по формуле (3) определяется вариациями толщины образца, ошибками в определении и значениями температур и отклонениями отдельных областей образца от угла Брюстера. Относительная погрешность измерений оценивалась в 20%.

Таблица 1. Значения реальной и мнимой частей относительной диэлектрической проницаемости тяжелого льда на пяти частотах СВЧ-диапазона

f , ГГц	$\epsilon'(D_2O)$	$\epsilon''(H_2O) \times 10^4$ [1, 7]	$-\Delta T$, К	$\epsilon''(D_2O) \times 10^3$
$\Delta T = -5$ К			$f = 90$ ГГц	
1.5	3.10	5	1	16
6.1	3.08	5.4	5	7
25	3.04	20	15	8
26.4	3.09	20		

Примечание. Для легкого льда при $f = 1.5$ –26.4 ГГц значение $\epsilon' = 3.18$ [1], при $f = 90$ ГГц значение $\epsilon' = 3.18$ [6], $\epsilon'' = 8 \times 10^{-3}$ [1, 7]; $\Delta T = T - T_0$, T_0 – температура фазового перехода для соответствующего типа льда.

Для измерений использовался лед, приготовленный из тяжелой воды со степенью дейтерирования 99.8% и удельной электропроводностью 1×10^{-4} Ом⁻¹ м⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В табл. 1 приведены результаты измерений ϵ' и ϵ'' льда из D₂O, а также для сравнения эти величины для чистого льда H₂O. Значения ϵ' для H₂O брались из работы [1], а для ϵ'' вычислялись из эмпирической формулы, приведенной в работе [7],

$$\epsilon'' = [712 \exp(-3742/T)]/f + 256f^{[1+0.0133(T_0-T)]} \exp(-4070/T), \quad (4)$$

здесь T – температура, К; f – частота, ГГц; T_0 – температура фазового перехода лед–вода. Формула основана на экспериментальных данных и справедлива для частот от 1 до 100 ГГц в температурном интервале от -1 до -40°C . При сравнении данных для двух веществ с отличающимися температурами фазового перехода использовалось значение приращения температуры, отсчитываемое от точки фазового перехода (для H₂O принималось $T_0 = 273$ К, для D₂O – 277 К). Величина ϵ' определялась резонаторным методом, а ϵ'' на частоте 90 ГГц – радиометрическим методом. С целью выяснения вопроса о температурной зависимости ϵ'' в миллиметровом диапазоне данные для 90 ГГц приведены для трех значений температуры. Отсутствие значений ϵ'' в интервале 1.5–26.4 ГГц связано с тем, что точность измерений этой величины резонаторным методом оказывается недостаточной. Установлено, что значения ϵ'' для двух типов льда отличаются друг от друга на несколько десятков процентов. Тем не менее, и в этом случае можно сделать определенные выводы.

В табл. 2 приведены результаты температурных измерений ϵ' и температурного коэффициента для двух типов льда на частоте вблизи 6.2 ГГц

Таблица 2. Значения реальной части диэлектрической проницаемости и температурного коэффициента ($\alpha = (1/\epsilon')d\epsilon'/dT$) тяжелого и легкого льда вблизи частоты 6.2 ГГц

$t, ^\circ\text{C}$	ϵ'	$-\alpha \times 10^4$	ϵ'	$-\alpha \times 10^4$
	D ₂ O		H ₂ O	
-140	2.90	3.4	3.06	2.3
-120	2.92	3.4	3.07	2.3
-100	2.94	3.4	3.09	2.3
-80	2.97	3.4	3.10	2.3
-60	2.99	3.4	3.12	2.3
-40	3.01	4	3.13	2.3
-20	3.04	8	3.17	8; 9[1]
-5	3.08	20	3.18	8; 9[1]
3	3.12	70	—	—

и в интервале температур от 3 до -140°C . Приведены также данные [1] по температурному коэффициенту для льда из H₂O для двух температур. Следует отметить, что в имеющихся работах нет данных для зависимостей ϵ' льда H₂O в широком интервале температур в СВЧ-диапазоне.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, диэлектрические свойства льда удовлетворительно описываются теорией Дебая. Однако по мере роста частоты (выше 10 ГГц) имеются заметные отличия вычисленных и экспериментальных значений ϵ'' . Считается, что с возрастанием частоты заметную долю в потери вносят крылья линий резонансного поглощения ИК-диапазона. Расчеты потерь в крыльях линий не дают совпадения с экспериментом, что оставляет открытым вопрос о механизме потерь в высокочастотной области СВЧ-диапазона. Поэтому рассматриваются формулы вида (4) с эмпирически подобранными коэффициентами, где первый член имеет зависимость от частоты вида $1/f$ (дебаевское поглощение), а второй член пропорционален первой степени частоты (предполагаемое поглощение на крыльях линий).

Поскольку измеренные на низких частотах параметры в формулах Дебая для двух типов льда весьма близки [2, 3], можно ожидать, что диэлектрические свойства оказываются близкими в низкочастотной части СВЧ-диапазона. Однако требуется проверка значений ϵ'' на коротковолновом участке, что и было выполнено в настоящей работе для частоты 90 ГГц. Как оказалось, значения ϵ'' для двух типов льда совпали в пределах ошибок измерений при температурах, отличающихся от температуры фазового перехода на -5 и -15 К. Вблизи $+3^\circ\text{C}$ значение ϵ'' в 2 раза выше. Это может объясняться наличием в D₂O небольшого количества H₂O (из-за неполного дейтерирования исход-

ной воды). Большинство авторов, как правило, избегают приводить данные вблизи температуры фазового перехода по причинам влияния примесей и появления жидкости.

Отсутствие в табл. 1 значений ϵ'' на более низких частотах не является принципиальным, поскольку на этих частотах преобладает дебаевский механизм электромагнитных потерь, который определяется по известным формулам. Следует также отметить, что на мнимую часть диэлектрической проницаемости, в отличие от ϵ' , заметное влияние оказывают способы получения льда: скорость охлаждения, длительность выдержки, содержание примесей, их форма, тепловая история и другие условия, что ранее неоднократно отмечалось в ряде работ [1, 6, 9]. Поэтому точное определение ϵ'' для пресного льда как некоторой константы принципиально затруднено. Понимание этого момента достигнуто сравнительно недавно [1, 9].

Реальная часть, как следует из экспериментов, близка для двух типов льда. Вместе с тем, если принять среднее значение ϵ' для льда D₂O равным 3.08 при температурах вблизи -5°C , как это следует из табл. 1, полученное значение оказывается ниже, чем для льда из обычной воды на 3%. Зависимости реальной части от температуры условно можно разделить на две области (табл. 2). При температурах ниже -30°C измеряемая величина изменяется слабо, причем температурный коэффициент для льда D₂O больше, чем для льда H₂O в ~ 1.5 раза. В результате при -140°C отличие значений ϵ' достигает 5%. При температурах от -30 до $+3^\circ\text{C}$ скорость изменения ϵ' выше, причем максимальные приращения на единичный температурный интервал наблюдались при положительных температурах. Возрастание значений наблюдалось и для ϵ'' (см. табл. 1 для частоты 90 ГГц). По-видимому, это связано с присутствием жидкой воды H₂O при температуре выше 0°C вследствие неполного дейтерирования исходной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matzler C., Wegmuller U. // J. Phys. D.: Appl. Phys. (UK). 1987. P. 1623.
2. Aty R.P., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 8. P. 1309.
3. Kawada S. // J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 47. № 6. P. 1850.
4. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на СВЧ. М.: Физматгиз, 1963. 404 с.
5. Шестопалов В.П., Яцук К.П. // Успехи физ. наук. 1961. Т. 74. Вып. 4. С. 721.
6. Warren S.G. // Appl. Optics. 1984. V. 23. 15 April. P. 1206.
7. Бордонский Г.С. // Радиотехника и электроника. 1995. № 11. С. 1620.
8. Бордонский Г.С., Крылов С.Д. Диэлектрические потери и минерализация ледяных покровов Забайкалья. М., 1997. 16 с. Деп. ВИНТИ 21.01.97, № 159-B97.
9. Bordonsky G.S., Krylov S.D. // IEEE Trans. Geosc. Rem. Sens. 1998. № 2. P. 678.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.182

САМООРГАНИЗАЦИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

© 2001 г. А. П. Коробко, С. В. Крашенинников, И. В. Левакова, С. Н. Дрозд

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва
Поступила в редакцию 17.04.2000 г.

Экспериментально обнаружена самоорганизация неагрегированных первичных алмазных частиц в гидрозолях ультрадисперсных алмазов в упорядоченные фибриллярные образования с большим количеством разветвлений структуры как проявление общего принципа формирования диссипативных структур в открытых неравновесных системах.

Коллоидные гидрозоли синтетических алмазов нового типа – ультрадисперсных алмазов (УДА), получаемых методом детонационного синтеза из взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом [1] представляют значительный интерес для синтеза новых материалов [2, 3]. Эффективное использование гидрозолей УДА в высокотехнологичных процессах невозможно без выявления природы устойчивости и динамики коагуляции этих систем в различных условиях.

Гидрозоли УДА представляют собой типичные лиофобные коллоиды, то есть термодинамически неустойчивые системы. Тем не менее, в отсутствие внешних воздействий они обладают высокой агрегативной и кинетической устойчивостью. Устойчивость гидрозолей УДА в нейтральной и щелочной областях рН определяется преимущественно электростатическим фактором, в то время как в кислой области рН – структурными силами отталкивания [4].

Чрезвычайно перспективными в научном и практическом отношении являются гидрозоли, состоящие в основном из неагрегированных индивидуальных частиц УДА. Доля индивидуальных частиц существенно зависит от способа получения и очистки продуктов синтеза. Высокий выход индивидуальных частиц дает высокотемпературная сухая очистка алмазных частиц от неалмазных форм углерода [5]. В этом случае глубина ближнего энергетического минимума, в котором находятся взаимодействующие частицы (на расстояниях $r \approx 1.5$ нм), не превышает 10–15 кТ [6]. Это открывает принципиальные возможности для дезагрегации частиц.

Действительно, применяя очистку по [5] и ультразвуковое диспергирование, авторы работы [7] получили устойчивые гидрозоли неагрегированных индивидуальных частиц УДА. При удалении дисперсионной среды из гидрозоля наблюдали коагуляцию алмазных частиц в виде двумерного

алмазного коллоидного кристалла [8]. Стабилизация такой структуры осуществляется прослойками связанной воды толщиной 1–2 нм за счет капиллярных сил.

В сходных по свойствам гидрозолях, но при отличающихся от [8] условиях мы наблюдали другой тип коагуляции алмазных частиц – самоорганизацию их в упорядоченные структуры. Для исследования был взят порошок УДА, аналогичный по свойствам описанному в [9]. Исходный порошок был подвергнут дополнительной очистке от неалмазного углерода нагревом в атмосфере воздуха при 420°C в течение 40 мин. ИК-спектроскопическое исследование (спектрофотометр фирмы Perkin-Elmer, модель 580 с приставкой МНПВО) исходного и термообработанного порошков показало, что при прогреве на поверхности частиц возрастает количество сильнокислотных центров.

Для приготовления гидрозолей навеску порошка в бидистиллированной воде (0.1 г в 100 мл) подвергали ультразвуковому диспергированию (УЗ-диспергатор ванного типа, модель UCU100, мощность 40 Вт) в течение 15–30 мин, а затем продолжительному центрифугированию (лабораторная центрифуга ОПн-8) при 5000–8000 об/мин.

Фугат (рН 5.0) представлял собой практически бесцветный прозрачный на просвет, слегка опалесцирующий раствор. В фугате содержалось 8–9% исходной массы порошка. Количество порошка в растворе определяли весовым методом, взвешивая сухой остаток. Стекловидные сухие остатки анализировали также рентгеновским методом (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3), который показал, что они содержат алмазные рефлексы, аналогичные рефлексам термообработанного порошка.

Полученный гидрозоль (объемом около 95 мл) был помещен в мерный цилиндр емкостью 100 мл, снабженный крышкой, через которую могло происходить медленное испарение воды (со ско-

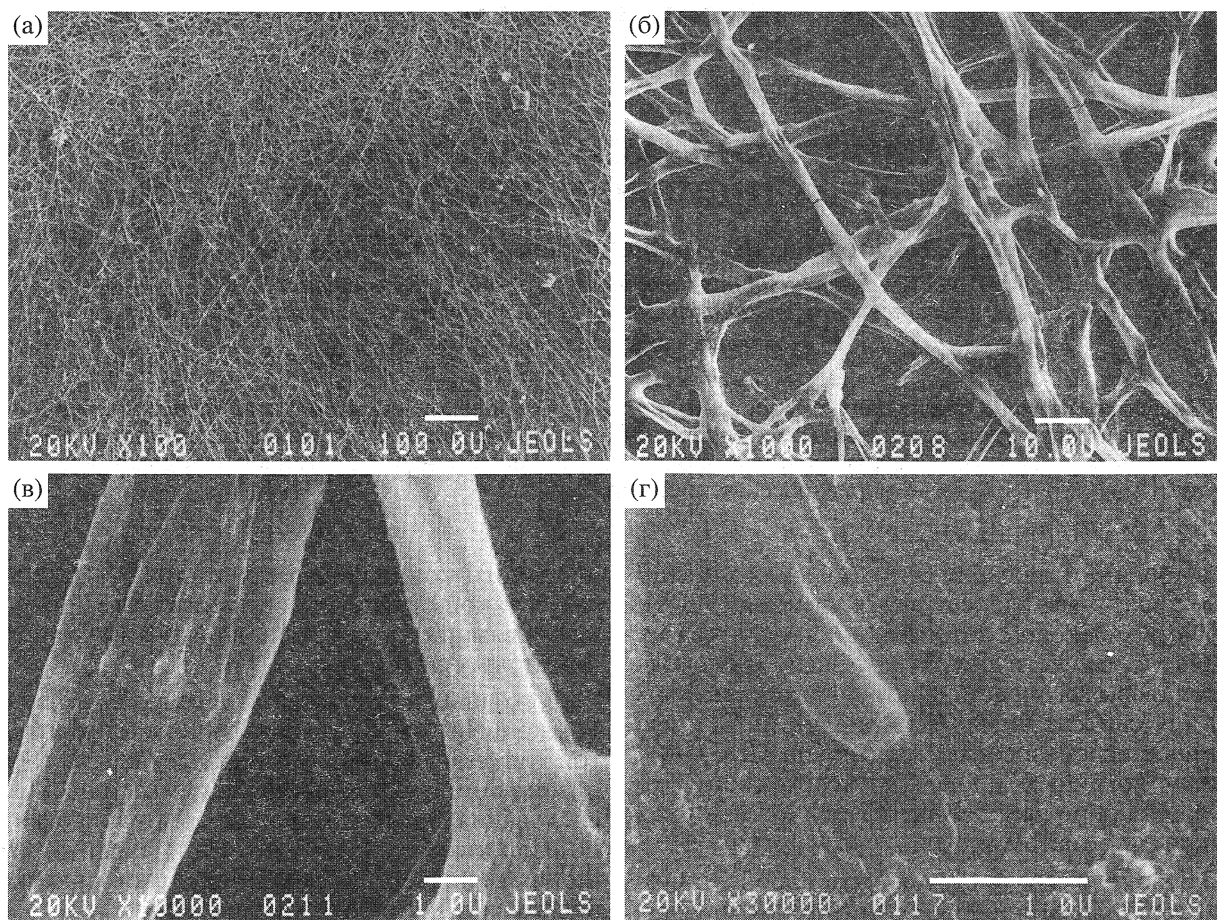


Рис. 1. Микрофотографии фибриллярных ветвящихся структур при увеличении $\times 100$ (а), $\times 1000$ (б), $\times 10\,000$ (в) и $\times 30\,000$ (г).

ростью примерно 2 мл в месяц). Таким же раствором была наполнена кварцевая кювета с герметичной крышкой для УФ-спектрофотометра. Образцы находились при комнатной температуре в защищенном от яркого света месте.

Наблюдение за состоянием гидрозоля вели в течение нескольких месяцев. Оптическая плотность раствора в диапазоне длин волн 190–800 нм (спектрофотометр фирмы Perkin-Elmer, модель 402) в течение всего времени наблюдения практически не изменилась. Примерно через полтора–два месяца в донной части цилиндра появились сроски фибриллярных образований практически сферической формы со значительно более плотным ядром и ажурной периферией. К концу наблюдений поперечные размеры “клубков” достигали 3–5 мм. Количество таких образований в объеме цилиндра не превышало трех–четырёх.

Коагулят, образовавшийся в объеме гидрозоля, извлекали из раствора, сушили и исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (микроскоп фирмы Jeol, модель JSM-35 CF) и термогравиметрии (термоанализатор фирмы Mettler, модель TA-3000 с приставкой TGA).

.На рис. 1а–1г приведены микрофотографии изученных образцов с разной степенью увеличения. При небольшом увеличении (а) видно, что в описанных выше условиях происходит необычная коагуляция алмазных частиц: самоорганизация их в вытянутые фибриллообразные структуры. Диаметр участков между разветвлениями колеблется в пределах 1–5 мкм, длина может достигать нескольких мм. Ядро коагулятов с более высокой плотностью разветвлений (б) имеет сходство со структурой ветвящихся кораллов. Микрофотографии (в) и (г) дают представление о структуре фибрилл. Можно предполагать, что в процесс самоорганизации вовлечены преимущественно индивидуальные частицы размером 4–6 нм. К сожалению, разрешающая способность микроскопа недостаточна, чтобы судить об этом однозначно. Кроме того, по-видимому, не лишено оснований предположение о том, что фибриллярные образования подобны бамбуку, то есть имеют чередующиеся протяженные полые и короткие сплошные участки (представляют собой алмазные микротрубки). Об этом можно судить по ха-

рактору деформаций, которым они подвергаются в процессе подготовки образца для исследования.

Рост аналогичных образований наблюдали и в гидрозолях УДА, содержащих 0.5–1 мас. % поливинилового спирта (ПВС) и полиакриловой кислоты (ПАК). При этом растворы с ПВС имели рН 6.0, с ПАК – 2.5–3.0. Из трех исследованных систем скорость роста фибриллярных образований была наибольшей в присутствии ПАК, наименьшей – с ПВС.

На рис. 2 приведены результаты изучения методом ТГА волокнистого коагулята, стекловидного сухого остатка и термообработанного порошка. Нагрев проводили со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха. Из рис. 2 следует, что устойчивость к термоокислению у первых двух образцов значительно выше, чем у порошка. Это можно, по-видимому, объяснить более плотной упаковкой нанометровых частиц в структурах первых двух образцов, что затрудняет доступ кислорода воздуха к их поверхности. Описанные нами алмазные образования имеют существенные отличия от нитевидных углеродных кристаллов длиной до 25 см, о которых сообщается в отчете на сайте СО РАН (см.: <http://www-sbras.nsc.ru/win/sbras/rep/95/9soob.html>). В упомянутом сообщении, к сожалению, не приводятся условия их выращивания. На основании имеющихся данных трудно судить однозначно о механизме роста в коллоидном гидрозоле упорядоченных структур фибриллярного типа. Незначительное (не более, чем на 0.05%) концентрирование раствора гидрозоля за счет небольшого испарения дисперсионной среды не может рассматриваться в качестве серьезной причины формирования волокнистых структур.

Наиболее вероятно, упорядоченные структуры возникают как результат медленной (или сверхмедленной) коагуляции алмазных частиц, протекающей в две стадии. Лимитирующей является первая стадия, на которой происходит сближение частиц до расстояний 2–3 нм и стабилизация их в дальней потенциальной яме. При этом важную роль, по-видимому, играют гидратные граничные слои (ГС), свойства которых исследованы недостаточно [4]. Не исключено, что именно особенности структуры ГС являются причиной направленного роста алмазных коагулятов. Сильное влияние на первую стадию должна оказывать величина рН среды. На второй стадии в результате преодоления структурной составляющей сил отталкивания происходит дальнейшее сближение частиц до расстояний $r \approx 1.5$ нм и фиксация их в ближнем энергетическом минимуме. Вторая стадия, вероятно, имеет кооперативный характер и совершается скачкообразно (аналогично фазовому переходу). Восстановленная структура ГС контролирует присоединение следующей “порции” частиц. При коагуляции близких по раз-

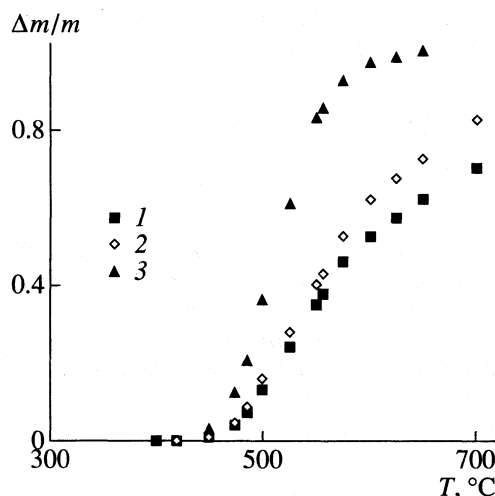


Рис. 2. Температурные зависимости относительной потери массы фибриллярных образований (1), стекловидного сухого остатка (2) и термообработанного порошка (3).

мерам частиц должны возникать высокоупорядоченные структуры. При накоплении в процессе роста дефектов происходит ветвление структуры.

Явление самоорганизации гидрозолей УДА можно понять, по крайней мере, на интуитивном уровне, опираясь на принципы синергетики [10], науки, рассматривающей закономерности эволюции динамических систем. Действительно, изученная система представляет собой открытую (обменивающуюся с окружающей средой энергией и веществом) систему, находящуюся далеко от термодинамического равновесия. Поведение таких систем определяется принципом минимума производства энтропии (принцип Пригожина–Гленсдорфа [11]). Если эволюция системы контролируется минимумом производства энтропии (неравновесные условия), происходит самоорганизация динамических (диссипативных) структур. Диссипативные структуры могут перейти в состояние термодинамического равновесия только в результате неравновесного фазового перехода (скачком) [12].

Таким образом, показано, что в коллоидных гидрозолях алмаза могут быть созданы условия для протекания процессов самоорганизации (самосборки) структур из нанометровых частиц. Получены фибриллярные ветвящиеся структуры из неагрегированных первичных частиц УДА. Высказано предположение о плодотворности привлечения подходов синергетики для определения параметров переходных состояний и их критических значений, запускающих механизм самоорганизации в исследуемой системе.

Авторы признательны А.П. Кошечеву за предоставленный образец УДА, С.Г. Прутченко за помощь в получении электронно-микроскопиче-

ских снимков, С.Ф. Тимашеву за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лямкин А.И., Петров Е.А., Еришов А.П., Сакович Г.В. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 611.
2. Сакович Г.В., Брыляков П.М., Губаревич В.Д., Верещагин А.Л., Комаров В.Ф. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1990. Т. 35. № 5. С. 600.
3. Долматов В.Ю., Жиркевич В.Ю., Постнов В.Н. // Механика композиционных материалов и конструкций. 1999. Т. 5. № 2. С. 41.
4. Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д., Тоцкая Л.А. // Коллоидный журн. 1991. Т. 53. № 5. С. 874.
5. Чиганов А.С., Чиганова Г.А., Тушко Ю.В., Ставер А.М. Способ очистки детонационных алмазов: Патент РФ № 2004491. Кл. С01 331/06 // Бюл. изобр. 1993. № 45/46. С. 85.
6. Овчаренко А.Г., Солохина А.Б., Сатаев Р.Р., Игнатченко А.В. // Коллоидный журн. 1991. Т. 53. № 6. С. 1067.
7. Кухтецкий С.В., Михайленко Л.П. // Там же. 1996. Т. 58. № 1. С. 137.
8. Кухтецкий С.В., Михайленко Л.П. // Докл. АН СССР. 1997. Т. 357. № 5. С. 616.
9. Чухаева С.И., Детков П.Я., Ткаченко А.П., Торопов А.Д. // Сверхтвердые материалы. 1998. № 4. С. 29.
10. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 400 с.
11. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
12. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур к упорядочению через флуктуации. М.: Мир, 1979. 512 с.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 548.3

**ЗАВИСИМОСТЬ ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕМПЕРАТУРЫ
ПЕРЕХОДА “НЕМАТИК–ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ”
СЛАБОПОЛЯРНЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

© 2001 г. В. В. Беляев

Центральный научно-исследовательский институт “Комета”, Москва

Поступила в редакцию 17.04.2000 г.

Для установления влияния геометрических параметров молекул нематических мезогенов на температуры фазовых переходов и другие физические свойства предложена модель занимаемого объема, в которой учтена реальная конфигурация молекул. Показано, что предложенная модель позволяет объяснить зависимость температуры просветления жидких кристаллов от параметра формы занимаемого (исключенного) объема в широком диапазоне значений рассматриваемых характеристик. На основе предложенного подхода рассчитаны также поляризуемости молекул мезогенов и установлена взаимосвязь температуры просветления и энергии связи молекулы.

Основой любой современной теории фазового перехода нематический жидкий кристалл–изотропная жидкость (НЖК–ИЖ) является, как правило, развитие молекулярно-статистической теории Майера–Заупе, неоднократно изложенной в многих монографиях, например в [1, 2]. Величина температуры просветления T_{ni} в ней связана с молярным объемом V при температуре перехода соотношением

$$A/k_B T_{ni} V^2 = 4.54, \quad (1)$$

где, согласно [3], константа

$$A = (4\pi^2/135)(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2 I \quad (2)$$

(I – энергия возбуждения молекулы, идентифицируемая с потенциалом ионизации).

В [3] учет сил отталкивания приводит к уменьшению значения коэффициента, описывающего взаимодействие молекул в теории Майера–Заупе

$$T_{ni} = (A/k_B V^2)(4.54 - B)^{-1}. \quad (3)$$

Стерическое взаимодействие, описываемое коэффициентом B , обычно определяется в рамках молекулярной модели исключенного объема, основным положением которой является невозможность для некоторой молекулы находиться в пространстве (объеме), занимаемом другой молекулой. Исключенный объем определяется как объем тела, являющегося геометрическим местом центров второй молекулы, движущейся вокруг первой и касающейся ее, при взаимной ориентации обеих молекул, фиксированной под углом θ [3]. Если молекулы аппроксимировать сфероцилиндрами с длиной L и шириной D , то

учет исключенного объема, сделанный в [4], приводит к следующему выражению для B :

$$B = (5\pi/32)DL^2(1 - D/L)^2/(\pi/4)D^2L(1 - D/3L) = 3.75(p - 1)^2/(3p - 1), \quad (4)$$

где $p = L/D$ – форм-фактор. Дифференцируя T_{ni} по p , получаем

$$dT_{ni}/dp = 3.75T_{ni}(3p + 1)(p - 1)/(3p - 1) \times (-3.75p^2 + 21.12p - 8.29). \quad (5)$$

Формулы (3), (4) признаны в [3,5] справедливыми только для объяснения изменения T_{ni} при изменении размеров остова молекулы. В [3] считалось, что эти формулы не соответствуют экспериментальным зависимостям для гомологических рядов, когда размеры алкильных заместителей входят только в длину молекулы и не влияют на ее ширину.

Аналогичное противоречие наблюдалось и при объяснении изменения отношения коэффициентов упругости K_{33}/K_{11} в гомологических рядах по теории Ван-дер-Меера и др. [6]. Согласно теории, $K_{33}/K_{11} \sim p^2$, т.е. это отношение должно расти при увеличении длины алкильных или алкокси заместителей, в то время как на самом деле оно уменьшается. Непосредственное использование размеров молекулы для вычисления параметров исключенного объема приводит к противоречиям между теорией и экспериментальными результатами. В [7, 8] была предложена молекулярная модель для устранения названных противоречий. Она основана на вычислении размеров пространства, занимаемого молекулой (далее – занимаемый объем) и предположении, что форма

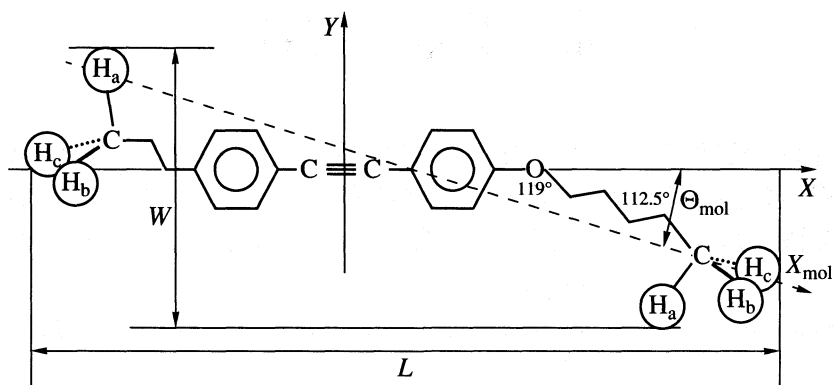


Рис. 1. Расположение атомов в молекуле 4-алкил-4'-алкокситолана (n ТО m) и осей координат, связанных с ее остовом (x, y) и длинной осью в *транс*-конфигурации (x_{mol}), а также определение размеров пространства, занимаемого молекулой (L, W), и угла θ_{mol} между длинными осями молекулы и ее остова.

этого пространства соответствует форме исключенного объема. Это позволило объяснить изменение множества коэффициентов вязкости и упругости и их различных отношений для гомологического ряда производных толана.

Целью работы является развитие модели занимаемого объема [7] для вычисления геометрических и электронных параметров молекулы, чтобы описать зависимость от молекулярного строения для температуры просветления различных мезогенов, молекулы которых имеют линейный жесткий остов и небольшой дипольный момент.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЗАНИМАЕМОГО ОБЪЕМА И ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МОЛЕКУЛЫ

Молекулярные параметры рассчитаны для некоторых слабополярных веществ, молекулы которых имеют длинный линейный жесткий остов. Это, прежде всего, 4-алкил-4'-алкокситоланы $C_nH_{2n+1}-C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4-OC_mH_{2m+1}$, в дальнейшем обозначаемые аббревиатурой n ТО m или, иногда, n - m , а также другие вещества с ацетиленовыми фрагментами ($-C\equiv C-$) и простой связью между бензольными кольцами. Молекулы n ТО m имеют небольшой поперечный дипольный момент. Однако, как видно по низким значениям диэлектрической проницаемости и малому ее отличию от квадрата показателя преломления ($\epsilon_{\parallel} \sim 3.0-3.3$; $n_e^2 \sim 2.9$; $\epsilon_{\perp} \sim 3.0-3.1$; $n_o^2 \sim 2.4$ [9]), полярность этих веществ мала.

Введем две молекулярных системы координат (рис. 1). Главная ось первой совпадает с направлением, в котором длина молекулы максимальна (x_{mol}). Главная ось второй системы совпадает с длинной осью остова молекулы (x). Система координат, в которой ось x_{mol} направлена по максимальному размеру молекулы, повернута относи-

тельно выбранной нами системы, связанной с остовом на угол (рис. 1)

$$\theta_{\text{mol}} = \arctg(W/L) = \arctg(0.33 - 0.44) \approx 19-24^\circ. \quad (6)$$

Считаем, что оба бензольных кольца и оба заместителя в *транс*-конфигурации лежат в одной плоскости. Тогда направления осей y, y_{mol} и z легко задаются.

Согласно рис. 1, рассчитаны координаты каждого атома, размеры молекулы $L_{\text{mol}}, W_{\text{mol}}$ и пространства, занимаемого ею (L, W). Очевидно, выполняется соотношение

$$L_{\text{mol}} \approx \sqrt{L^2 + W^2} = L \operatorname{tg} \theta_{\text{mol}}. \quad (7)$$

В гомологическом ряду величина L_{mol} изменяется монотонно, а средняя ширина молекулы W_{mol} и межмолекулярное расстояние являются почти постоянной величиной и могут быть определены из величины ван-дер-ваальсового объема молекулы, который равен

$$V_0 = (\pi/4)W_{\text{mol}}^2 L_{\text{mol}}, \quad (8)$$

если считать форму молекулы цилиндрической. Для сфероицилиндра ширина W_{mol} больше в $(1 - 1/12p)^{-1} \approx 1.03$ раза. Таким образом, форм-фактор в "длинной" системе координат изменяется монотонно и при увеличении длины заместителей не соответствует изменению многих физических параметров.

В системе координат остова молекулы все рассматриваемые геометрические параметры оказываются весьма чувствительными к конфигурации заместителей – к числу атомов углерода в алкильной или алкоксицепочке и к ориентации последней $C-C$ или $C-H_a$ связи относительно длинной молекулярной оси. Приращение L и W при увеличении $n + m$ на единицу больше для цепочек с ориентацией последней $C-C$ связи под углом, близким к валентному ($\angle(CCC) = 112.5^\circ$ [10]).

Однако при этом изменение форм-фактора больше, если варьируется n при постоянном значении m , или даже противоположно по знаку, если увеличивается m при постоянном числе n .

Алкоксицепочка повернута к оси x ближе, чем алкильный заместитель, на угол 6.5° вследствие отличия углов $\angle(\text{COC}) = 119^\circ$ и $\angle(\text{CCC}) = 112.5^\circ$ (рис. 1). Поэтому различные изомеры $n\text{ТО}m$, у которых одна и та же сумма $n + m$, имеют разные значения p . Например, изомеры с более длинной алкоксигруппой имеют несколько большее значение L , меньшую величину W и, соответственно, больше форм-фактор p .

Изменение форм-фактора зависит от ориентации конечных групп в заместителях. При четной сумме $n + m$ прирост p равен 0.009, если сравниваются изомеры, в молекулах которых значение m изменяется с четного на нечетное, и 0.041 (в 4.5 раза больше), если m изменяется с нечетного на четное. Еще сильнее этот эффект выражен для изомеров с нечетной суммой $n + m$. Прирост p равен +0.101 при увеличении m на единицу, если у первой молекулы n четное, а m нечетное, т.е., в обоих заместителях концевые С–С группы направлены к длинной оси молекулы под углом валентным или близким к нему. Прирост p равен –0.050 при увеличении m на единицу, если у первой молекулы n – нечетное, m – четное числа, т.е. концевые С–С-группы в заместителях приблизительно параллельны выбранной длинной оси молекулы. При начальной величине $m = 1$ прирост p больше по абсолютной величине и равен +0.170 вследствие большего вклада размеров остова молекулы в поперечный размер W по сравнению с расстоянием от оси x для атомов в метокси-группе.

Таким образом, параметр p является коэффициентом, величина которого связана с конфигурацией обоих заместителей молекулы, т.е., его можно использовать для количественного описания формы молекулы занимаемого ею объема. Такой подход позволяет учесть и усреднить происходящие с высокой частотой ($\sim 10^9$ Гц) вращения молекулы, не прибегая к искусственным образом выбранным межмолекулярным расстояниям [11, 12].

Размеры занимаемого объема были рассчитаны также для других би- и трициклических молекул, содержащих ацетиленовые связи: 4-алкил-4'-алкилтоланов ($n\text{T}m$), в том числе с 2'-фтор- и 2'-метиловыми заместителями ($n\text{T}(2\text{F})m$ и $n\text{T}(2\text{Me})m$); 1,4-бис-(4'-алкилфенил)-бугадинов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n\text{ФБД}$); 4-алкилциклогексил-4'-алкилтоланов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $n\text{ЦГТ}m$, в том числе 4-бутилциклогексил-2',4'-диметилтолана ($\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4(2\text{Me})-\text{CH}_3$; 4ЦГТ(2Me)1); 4-этилциклогексил-4'-галоген- (или 4'-циан-) толанов ($\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Hal}$, –CN, 2ЦГТF, 2ЦГТCl, 2ЦГТBr, 2ЦГТCN); 4-фтор- (или

4-хлор-)фенил-4'-алкилтоланов (F, Cl– $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$; ФБТ m , ClБТ m); 4-алкокси-4'-алкокситоланов ($n\text{ОТО}m$); 1-(4'-алкилфенил)-2-(4''-алкилтолил)-ацетилен ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n\text{ТТ}m$). Кроме того, были вычислены геометрические параметры различных молекул, содержащих в своем остове только бензольные и гетероциклические фрагменты, соединенные простой связью: 4,4'-дипентилбифенила ($\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$, 5БФ5); 4-пентилциклогексил-4'-этилбифенила ($\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$; 5ЦГБФ2), 5-алкил-2-(4'-алкоксифенил)пиримидинов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$, $n\text{ПмФО}m$); 4,4'-диалкилтерфенилов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{C}_6\text{H}_4)_3-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n\text{Ф}_3n$); 4,4'-диметокситерфенила ($\text{CH}_3-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)_3-\text{O}-\text{CH}_3$, 1О(Ф)₃О1); 4,4'-диалкилтетрафенилов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{C}_6\text{H}_4)_4-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n\text{Ф}_4n$); квинквифенила ($\text{C}_6\text{H}_5-(\text{C}_6\text{H}_4)_3-\text{C}_6\text{H}_5$, Ф₅); сексифенила Ф₆ и септифенила Ф₇. Для этих веществ в литературе имеются данные о фазовом переходе НЖК–ИЖ и некоторых физических параметрах [9, 13–17]. Для сексифенила и септифенила имеются данные только по температуре плавления (464°C и 545°C соответственно), а при более высоких температурах эти вещества разлагаются. При расчетах циклогексановый фрагмент считался плоским (не вычислялись координаты z). Это допущение не оказывает существенного влияния на качественный характер усредняемых зависимостей.

Поляризуемость всей молекулы может быть рассчитана по поляризуемостям отдельных атомов с использованием аддитивной схемы, описанной, например, в [18] и дающей хорошее согласие с экспериментом практически для всех веществ, за исключением, возможно, сложных гетероциклических соединений. Поляризуемости молекулы α_{\parallel} и α_{\perp} определяют в твердой фазе, так как в немагнитической фазе сказывается ориентационное разупорядочение. Для определения компонент поляризуемости молекул $n\text{ТО}m$ использовались обе приведенные на рис. 1 системы координат. Инкременты α_x различных связей вычислялись согласно преобразованиям, описанным в [18]. Для толана $\alpha_{\parallel} = \alpha_{\perp} = 36.96$, $\alpha_{\perp} = (\alpha_M + \alpha_N)/2 = (24.97 + 13.52)/2 = 19.25$ [19], связи С–О в эфирах $\alpha_{\parallel} = 1.57$, $\alpha_{\perp} = 0.22$, связи С–С в середине цепи $\alpha_{\parallel} = 1.49$, $\alpha_{\perp} = 0.06$, в конце цепи $\alpha_{\parallel} = 1.59$, $\alpha_{\perp} = 0.07$, связи С–Н $\alpha_{\parallel} = 0.81$, $\alpha_{\perp} = 0.57$ [18] (везде α в $\text{\AA}^3 = 10^{-24} \text{ см}^3$). Зависимость удельной анизотропии поляризуемости от суммы $(n + m)$ распадается на две ветви для веществ с четным и нечетным значением m . Удельная анизотропия практически не изменяется при добавлении метиленовой группы так, что последняя С–С связь параллельна оси x , и уменьшается более, чем на 0.02, если последняя связь направлена под углом, близким к валентному. Зависимо-

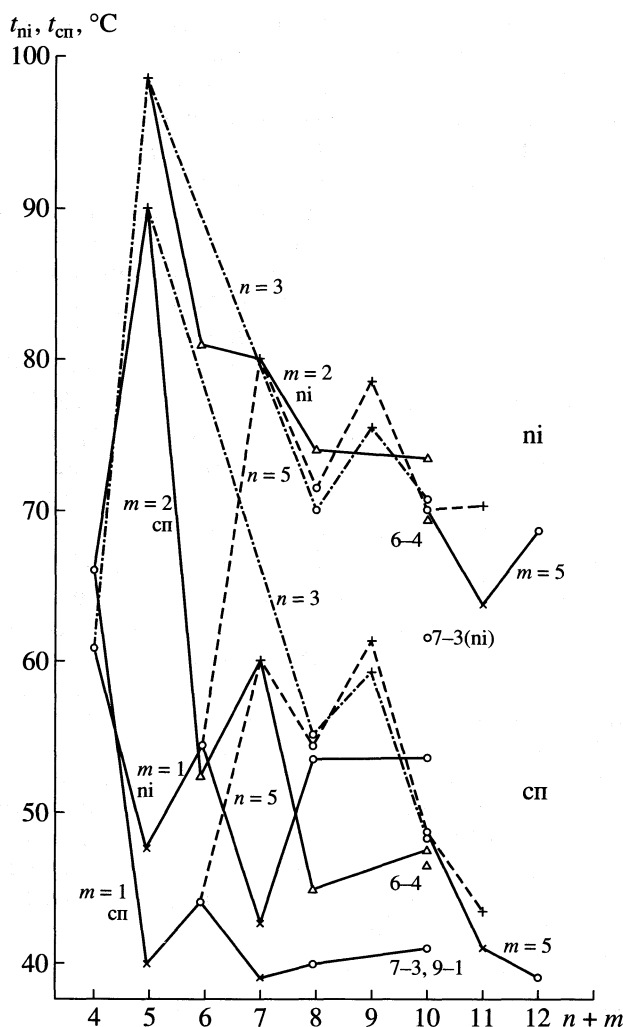


Рис. 2. Температуры плавления $T_{сп}$ и просветления T_{ni} $nTOM$. На этом и последующих рисунках различные конфигурации имеют следующие обозначения: $+ - n$ – нечетные, m – четные, $x - n$ – четные, m – нечетные, $o - n$ и $m -$ нечетные, $\Delta - n, m$ – четные (черточки указывают ориентацию последних С–С-групп).

сти $\Delta\alpha$ при изменении длины алкильной или алкоксицепочки почти не отличаются, в отличие от форм-фактора $p = L/W$. Изомерный эффект для анизотропии поляризуемости выражен только тогда, когда обе концевые группы параллельны оси x или направлены к ней под углом.

Очевидно, анизотропия поляризуемости максимальна в системе координат, в которой соблюдается $\alpha_{xy} = 0$. Не имея данных о реальном расположении атомов в различных фрагментах, можно считать, что такая система координат повернута относительно оси x вокруг оси z на угол θ_{mol} . Тогда $\Delta\alpha_{mol} = \Delta\alpha / \cos\theta_{mol}$. Значения $\Delta\alpha_{mol}$ нужны для расчета параметра порядка и температуры просветления НЖК.

В пользу подхода, применявшегося для расчета компонент поляризуемости молекул $nTOM$, говорит совпадение значения средней поляризуемости $\bar{\alpha} = (\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})/3 = 37.7 \times 10^{-24} \text{ см}^3$, рассчитанного для 5ТО1 и определенного в рефрактометрическом эксперименте [5].

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ОТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

На рис. 2 показаны температуры плавления $T_{сп}$ и просветления T_{ni} $nTOM$ при изменении $n + m$ от 4 до 12. Значения температур измерены для ряда веществ в лаборатории жидких кристаллов Вильнюсского университета и взяты из [9, 14] для других веществ. Наблюдается чет-нечетная альтерация обоих параметров при изменении как n , так и m . Для веществ с нечетной суммой $n + m$ различие значений T_{ni} для изомеров является естественным следствием ориентации обеих конечных С–С-связей. При четной сумме $n + m$ имеет место изомерный эффект. Так, у соединений с $m = 2$ величина T_{ni} больше, чем у веществ с $m = 1$ и 3. При $n + m = 10$ имеем $T_{ni}(9-1) < T_{ni}(7-3) < T_{ni}(6-4) < T_{ni}(5-5) < T_{ni}(3-7)$, т.е., за исключением вещества 8–2 соблюдается последовательность изменения форм-фактора p .

На рис. 3, 4 приведены зависимости $T_{ni}(p)$ для всех упомянутых в предыдущем разделе бициклических и многофрагментных веществ. Эти зависимости распадаются на несколько ветвей с различным наклоном, который сравнивается с рассчитанным по формуле (5).

Рассмотрим сначала результаты для молекул, содержащих два коротких заместителя ($n, m \leq 3$), у которых мала вероятность появления $gosh$ -конфигураций. Линия, проходящая через точки, соответствующие T_{ni} для 3Т4, 3ТО2 и 3ТО1, 3ФБД, 3ЦГТ2 и 3ЦГТ3, 4ТТ4, 3Ф₃3, 2Ф₄2 и 3Ф₄3, Ф₆ и Ф₇, т.е., для всех химических классов, имеет величину наклона, близкую к теоретической ($\approx 220 \text{ К}$). Принимая во внимание слабополярность рассматриваемых соединений, можно сделать предположение, что крайняя правая линия на всем рис. 4 разделяет в плоскости “температура просветления–параметр формы занимаемого объема” области, где возможен фазовый переход “нематик–изотропная жидкость”. Отрезок, границами которого являются значения p , равные 2.6 и 5.3, температуры T_{ni} между 30 и 545°C, является своеобразной геометрической границей этого фазового перехода. Это означает, что вещества с молекулами, у которых параметр формы имеет определенное значение, не могут иметь величину T_{ni} ниже этой линии.

Из (5) следует, что мезофаза стабильна при любых $p > 5.21$, если не принимать во внимание другие фазовые переходы. Это косвенно подтверждается данными для сексифенила и септи-

фенила. Подобная зависимость, расходящаяся при $p = 6$, получена теоретически и для времен диэлектрической релаксации [20]. Для термотропных ЖК значительная вариация форм-фактора затруднена. Гораздо больше диапазон его изменения для лиотропных ЖК [21], у которых форма мицеллы может управляться за счет концентрации одного из компонентов. Тогда в значительной степени геометрическими факторами можно объяснить многие фазовые диаграммы в лиосистемах с резким изменением температуры перехода при незначительном изменении состава мезофазы [22].

Выше крайней линии температура перехода повышается вследствие влияния поворотных изомеров или более высокой поляризуемости остова молекулы или ее терминальных заместителей, например, галогенов, CN-группы и т.д.

Если в бициклических молекулах $nTOm$ происходит увеличение обоих заместителей, то при $m > 2$ почти все точки $T_{ni}(p)$ ложатся на линию, наклон которой уменьшается примерно до половины значения, рассчитанного по (5). Уменьшение наклона зависимости $T_{ni}(p)$ становится тем заметнее, чем короче алкокси заместитель ($m = 2$ и $m = 1$). Это естественно связать с появлением поворотных изомеров с малой шириной W пространства, занимаемого молекулой, имеющей короткий жесткий алкоксизаместитель в *транс*-конфигурации и длинную алкильную цепочку с *гош*-конфигурациями на месте четных связей $C_j - C_{j+1}$. Аналогичное изменение температуры просветления при изменении параметра формы наблюдается и у 4,4'-диалкоксиазоксибензолов [14].

Влиянием изменения формы поворотных изомеров можно объяснить также изменение T_{ni} при увеличении гибких заместителей у других классов веществ. Так, для третьего и пятого гомологов ФБД наблюдается уменьшение T_{ni} на 20 К при уменьшении p на 0.46. Это соответствует изменению T_{ni} (-20 К) при уменьшении p на 0.34 для веществ с приблизительно одинаковыми размерами заместителей (3ТО2 и 5ТО4). Сравнивая пары 3ТО2 и 4ТО2, 3ЦГТ3 и 4ЦГТ3, видим, что значения dT_{ni}/dp для них также близки по порядку величины ($-17.5/0.17 = 103$ К и $-11/0.23 = 55$ К соответственно).

Ситуация несколько меняется, когда один из заместителей является жестким ($m = 1$) или молекула содержит латеральный (боковой) фрагмент, расстояние которого до длинной оси x превышает любую y -координату в алкоксизаместителе. Если $m = 1$, то наблюдается чет-нечетное изменение $T_{ni}(n + m)$. Для нечетных n величина T_{ni} практически не меняется, что можно связать с появлением поворотных изомеров, стабилизирующих ориентацию молекулы у длинных гомологов. Для веществ, молекулы которых содержат *o*-F или *o*-CN₃ латеральный заместитель, наклон зависимо-

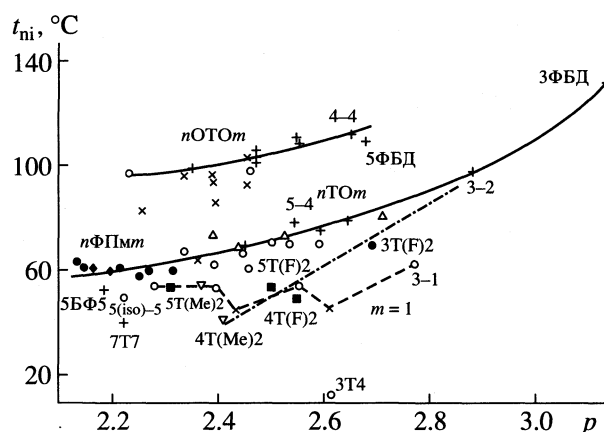


Рис. 3. Зависимость температуры просветления T_{ni} от форм-фактора p для различных НЖК, молекулы которых имеют жесткий линейный остов, состоящий из двух циклических фрагментов. Кроме упомянутых, на рисунке приняты следующие обозначения: ■ – для $nTO(2F)m$, ▽ – для $nTO(Me)m$, ● и ◆ – для конфигураций бПмФОм, m – четные и нечетные соответственно.

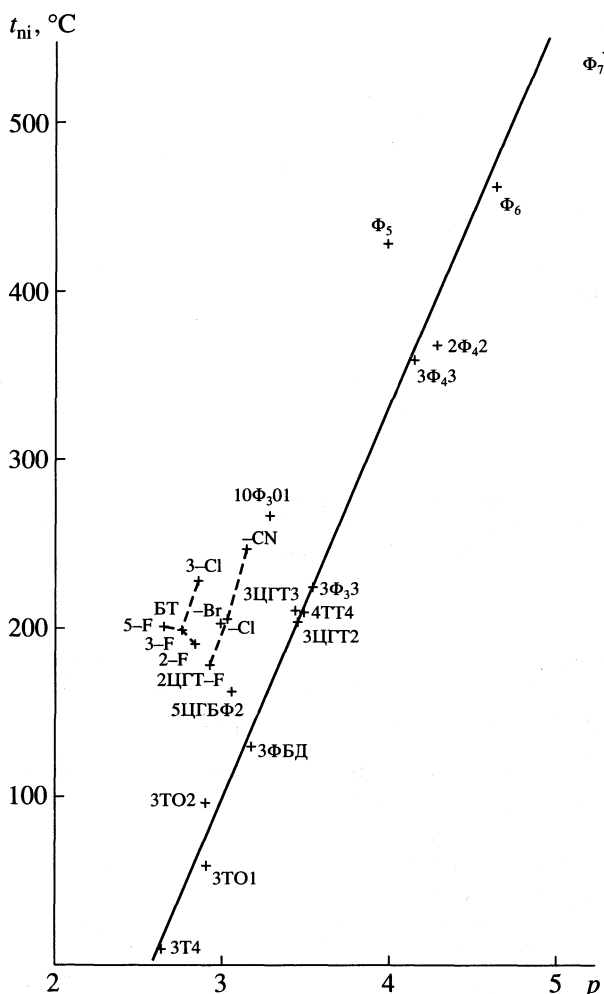


Рис. 4. Зависимость температуры просветления T_{ni} от форм-фактора p для различных НЖК, молекулы которых имеют жесткий линейный остов, состоящий из более, чем двух циклических фрагментов.

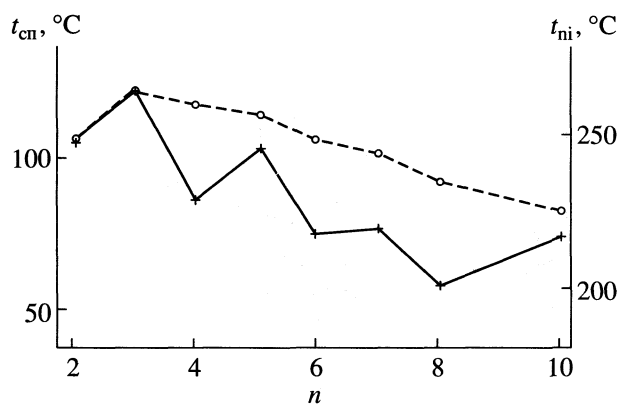


Рис. 5. Сравнительное изменение температуры плавления и просветления с ростом номера гомолога у изоцианатопроизводных $C_nH_{2n+1}-C_6H_{10}-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-C_6H_4-NCS$.

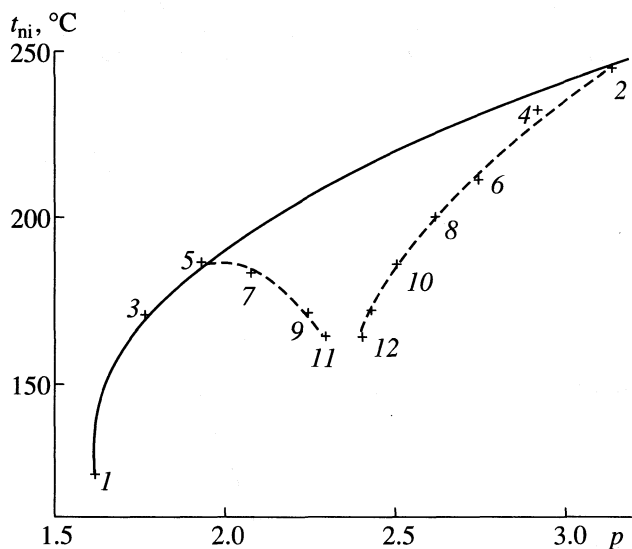


Рис. 6. Зависимость температуры просветления T_{ni} от форм-фактора p , рассчитанного для *транс*-конфигурации 1,2-ди-(цианбензол)алканов $NC-C_6H_4-(CH_2)_n-C_6H_4-CN$.

сти $T_{ni}(p)$ близок к рассчитанному по формуле (5), а сама зависимость экстраполирована из участка 3ФБД-3ТО2 основной линии (рис. 3).

Вообще, чем выше температурный диапазон мезофазы, тем сильнее сказывается существование поворотных изомеров на величине T_{ni} для тех гомологов, где они могут появляться. Это видно из сравнения зависимостей температуры плавления T_{cn} и просветления T_{ni} от длины заместителя для $C_nH_{2n+1}-C_6H_{10}-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-C_6H_4-NCS$ (рис. 5). При изменении n от 2 до 3 значение T_{cn} растет на $18^\circ C$, T_{ni} — на $17^\circ C$. Для этих двух гомологов возможна только *транс*-конфигурация. В твердой фазе возможна только эта конформация молекул, поэтому зависимость $T_{cn}(n)$ имеет выражен-

ное чет-нечетное изменение, свидетельствующее о более легком вращении вокруг длинной оси молекул веществ с ориентацией последней $C-CH_3$ группы параллельно длинной оси молекулы. Зависимость $T_{ni}(n)$ сглажена, она имеет монотонный характер. Ее чет-нечетный характер выражен только в меньшем изменении T_{ni} при переходе от вещества с нечетным n к веществу с четным n по сравнению с противоположным изменением величины алкильного заместителя (~ 3 и 7 К соответственно). Если наложить одну зависимость на другую по первой линии ($n = 2 \rightarrow n = 3$), то величина T_{ni} будет убывать с ростом n более плавно, чем T_{kn} . Это связано с увеличением статистического веса таких *гош*-конфигураций, которые придают молекуле более вытянутую форму [23].

Выше рассматривалось влияние молекулярной конформации на температуру просветления у веществ с терминальными заместителями различной длины. Рассмотрим случай веществ с гибким фрагментом внутри молекулярного остова. На рис. 6 приведена зависимость $T_{ni}(p)$ для 1,2-ди-(цианбензол)алканов $NC-C_6H_4-(CH_2)_n-C_6H_4-CN$. Значения L и W рассчитаны относительно оси координат x , проходящей параллельно связям $NC-C_6H_4-CH_2$, и оси y , перпендикулярной ей. Значения T_{ni} взяты из [24]. Очевидно, молекулы с четным n имеют более вытянутую форму по сравнению с молекулами с нечетным n , имеющими изогнутую форму. Наиболее жесткую форму с минимальным числом ротационных изомеров имеют молекулы веществ с $n = 1-4$. Через соответствующие точки проведена огибающая с наклоном dT_{ni}/dp , меняющимся от 300 до 44 К. Для других веществ значения T_{ni} меньше величины, задаваемой форм-фактором p для жесткой молекулы. Для веществ с $n = 9, 11, 12$ температура просветления такая же, как и для веществ, имеющих $p = 1.72-1.77$, т.е., чем длиннее алкильная цепочка, тем, с учетом наличия поворотных изомеров, больше отличается от стержнеобразной реальная форма молекул.

Изменение T_{ni} может являться также следствием увеличения полярности молекулы. Зависимость $T_{ni}(p)$ для *n*ОТОт имеет такой же вид, как и для *n*ТОт, но лежит на $\sim 40^\circ C$ выше (рис. 6). Это значение имеет тот же порядок, что и разница T_{ni} для 4-пентил- и 4-пентокси-(4'-цианбифенилов), 35 и $77^\circ C$ соответственно [14] или 4, 4'-метокси- и 4,4'-пропилтерфенилов (268 и $228^\circ C$ соответственно) [15].

Для галогенпроизводных *n*ЦГТНаI наблюдаемое увеличение T_{ni} с ростом p ($dT_{ni}/dp = 227$ К) соответствует расчетному ($200-220$ К). При этом замена алкильного заместителя на галогеновый приводит к увеличению на $30^\circ C$ [9]. Для 2ЦГТСN и 3БТНаI на величину T_{ni} , кроме размера, влияет и увеличенная анизотропия поляризуемости. С ростом полярности изменяется энергия внутри-

и межмолекулярного взаимодействия. Эта проблема требует отдельного обсуждения.

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ СВЯЗИ МОЛЕКУЛ МЕЗОГЕНОВ ПО ТЕМПЕРАТУРЕ ПРОСВЕТЛЕНИЯ

Рассмотрим применимость рассчитанных значений анизотропии поляризуемости для оценки потенциала ионизации молекулы по формулам (1), (2), из которых следует

$$I = (135/4\pi)k_B T_{ni} (V_n/N_A \Delta\alpha)^2, \quad (9)$$

где мольный объем в нематической фазе V определяется по рефракции, которая имеет одно и то же значение для всех гомологических рядов $nTOm$, равное $0.344 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ [25]. Для расчетов использовались значения показателей преломления n_e, n_o этих веществ, взятые из [26].

Из данных вычислений, приведенных на рис. 7, следует, что прибавление группы CH_2 к алкильному или алкоксизаместителю приводит к увеличению рассчитанной по (9) величины I на $(1.2-1.4) \times 10^{-18} \text{ Дж} = 7.5-8.3 \text{ эВ}$ на одну молекулу. Энергия ионизации связи $\text{C}-\text{C}$ равна $E(\text{C}-\text{C}) = 343 \text{ кДж/моль}$ [27], связи $\text{C}-\text{H} - E(\text{C}-\text{H}) = 395 \text{ кДж/моль}$ [10]. Очевидно, для группы CH_2 энергия ионизации равна $E(\text{CH}_2) = E(\text{C}-\text{C}) + 2E(\text{C}-\text{H}) = 1133 \text{ кДж/моль} = 12 \text{ эВ}$, что ненамного превышает полученное из T_{ni} значение ΔI .

Величина потенциала ионизации I для всей молекулы, который правильнее будет называть энергией связи молекулы, составляет $130-180 \text{ эВ}$, что в $16-22$ раза больше оценок I в [3, 28]. Справедливости ради стоит отметить, что в [3] величина I приведена лишь для некоторых молекул, являющихся остовом обычных мезогенных молекул.

Таким образом в статье показано, что использование модели занимаемого объема с учетом реальной конформации молекул слабополярных мезогенов и их фрагментов позволяет объяснить с помощью только геометрических факторов вклад межмолекулярных сил отталкивания в величину температуры просветления НЖК в широком диапазоне значения форм-фактора занимаемого (исключенного) объема ($2 < p < 5$) и температур фазового перехода ($280 \text{ К} < T_{ni} < 850 \text{ К}$). При этом геометрические и электронные параметры слабополярных молекул с двумя гибкими заместителями удобно описывать в системе координат, связанной с жестким остовом молекулы. В этой системе координат форм-фактор занимаемого (исключенного) объема равен $p = L/W$, где L и W — длина и ширина пространства, занимаемого молекулой, а не длина и ширина молекулы.

Показано, что вращательные изомеры могут как увеличивать, так и уменьшать значение температуры просветления по сравнению со случаем

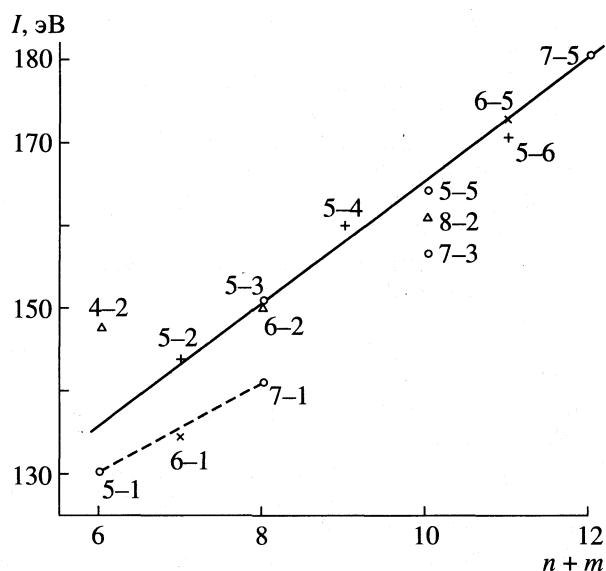


Рис. 7. Зависимость энергии связи I молекул $nTOm$, рассчитанной по формуле (7), от суммы $(n+m)$. Обозначения см. рис. 2.

жесткой молекулы. Для молекул, состоящих из жестких фрагментов, обнаружен факт существования так называемой геометрической границы фазового перехода НЖК–изотропная жидкость.

Кроме того, произведена оценка энергии связи мезогенных молекул по величине T_{ni} с учетом реальной анизотропии молекулярной поляризуемости. Энергия связи молекул линейно растет с увеличением номера гомолога (количества метиленовых групп), причем прирост энергии соответствует величине энергии связи метиленового фрагмента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Же В.Х. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982. 152 с.
2. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
3. De Jeu W.H., Van der Veen J. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1977. V. 40. P. 1.
4. Kimura H. // J. Phys. Soc. Japan. 1974. V. 36. P. 1280.
5. Аверьянов Е.М. Препринты Ин-та физики СО АН СССР №№ 493Ф-495Ф. Красноярск, 1988.
6. Van der Meer B.W., Postma F., Dekker A.J., De Jeu W.H. // Mol. Phys. 1982. V. 45. P. 1227.
7. Беляев В.В., Иванов С.А. // Кристаллография. 1992. Т. 37. С. 224.
8. Belyaev V.V. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1995. V. 265. P. 675.
9. DIC Recent Liquid Crystal Materials. Материалы фирмы "Дай Ниппон", Япония. 1988.
10. Аскадский А.А., Матвеев Ю.А. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.

11. *Samulski E.T., Toriumi H.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 5194.
12. *Komolkin A.V., Molchanov Y.V.* // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1990. V. 192. P. 173.
13. *Hauser A., Selbmann Ch., Rettig R., Demus D.* // Cryst. Res. Technol. 1986. V. 21. P. 685.
14. Liquid Crystals Thermodynamic Data. Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1984. V. 115.
15. Flüssige Kristalle in Tabellen / Federführung D. Demus. Leipzig: VEB Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, 1974. 356 s.
16. *Wu S.-T. et al.* // SID'99 Digest of Technical Papers. 1999. V. 30. P. 706.
17. *Wu S.T., Finkenzeller U., Reifenrath V.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 4372.
18. *Вукс М.Ф.* Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984. 334 с.
19. *Эйднер К., Вукс М.Ф.* // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. С. 697.
20. *Moscicki J.* // Abstracts. 11th Conference on Solid and Liquid Crystals, Zakopane. Poland, 1994. O-12.
21. *Казначеев А.В., Сонин А.С.* // Изв. РАН. 1995. Т. 59. С. 391.
22. *Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др.* // Там же. С. 395.
23. *Dabrowski R.* // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1989. V. 189. P. 155.
24. *Luckhurst G.R.* // Proc. Eur. Sci. Found. Polym. Workshop. Liq. Cryst. Polym. Syst. / Ed. by Chapoy, L. Lawrence. L.: Elsevier Appl. Sci., UK. 1983. P. 105.
25. *Brunet M., Cabos C., Sicart J.* // Comp. rend. Acad. Sci. Paris. Ser. B. 1976. V. 281. P. 109.
26. *Беляев В.В., Кузнецов А.Б.* // Опт. журнал. 1993. В. 7. С. 55.
27. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. школа, 1980. 328 с.
28. *Kobayashi T., Yokota K., Nagakura S.* // J. El. Spectr. Rel. Phen. 1975. V. 6. P. 167.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 536.7:541.123

**ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА CsMnCl₃
В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР**

© 2001 г. Н. Б. Костенко, Е. Б. Крицкая, Л. П. Мойсов, Б. П. Бурылев

ОАО НИИМонтаж, г. Краснодар

Поступила в редакцию 29.02.2000 г.

Методом точек кипения измерено давление насыщенного пара в бинарной системе CsCl–MnCl₂ и получены значения давления насыщенного пара CsMnCl₃ при разных температурах, которое описывается уравнением $\lg p = (-9244 \pm 33)/T + (10.726 \pm 0.026)$ в диапазоне 1150–1500 К. Определены энтальпия (176.9 кДж/моль), энтропия (109.5 Дж/(моль К)) испарения CsMnCl₃ и нормальная температура кипения (1616 К). Получено уравнение для температурной зависимости давления пара твердого CsMnCl₃.

В соответствии с диаграммой плавкости системы CsCl–MnCl₂ [1] в ней наблюдаются четыре смешанных галогенида 3CsCl · MnCl₂, 2CsCl · MnCl₂, CsCl · MnCl₂ и CsCl · 4MnCl₂, из которых наивысшей температурой плавления 866 К обладает CsMnCl₃, давление насыщенного пара CsMnCl₃ к настоящему времени не изучено.

Поэтому цель данной работы – экспериментальное изучение давления насыщенного пара и расчет термодинамических характеристик процесса испарения и сублимации.

ментальных данных от вычисленных для разных составов изменялись $\pm \Delta \lg p = 0.009–0.038$. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Для измерения температуры использовали образцовую платина-платинородиевую термопару. В качестве исходных препаратов были взяты соли MnCl₂ квалификации “ч. д. а.” и CsCl квалификации “х. ч.”, которые обезвоживали пропусканием осушенного газообразного хлористого водорода при постоянном нагревании до температуры плавления в течение 7–8 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экспериментального метода выбран метод точек кипения [2] в изобарическом варианте. Устройство прибора и его аттестация по чистому хлориду марганца подробно описаны в работе [3]. Погрешности измерения температур ± 3 К и давления ± 70 Па, а отклонения экспери-

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследуемом интервале температур и давлений полученные результаты хорошо описываются уравнением

$$\lg p = -A/T + B, \quad (1)$$

Таблица 1. Значения давления (*p*, Па) при различных температурах (*T*, К) в системе CsCl–MnCl₂ (*x*₁ – мольная доля CsCl)

<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>T</i>
<i>x</i> ₁ = 0.820		<i>x</i> ₁ = 0.632		<i>x</i> ₁ = 0.533		<i>x</i> ₁ = 0.432		<i>x</i> ₁ = 0.222	
5270	1295	5870	1340	5930	1334	6070	1319	6530	1268
17600	1339	11400	1393	11200	1389	10100	1361	11400	1321
22900	1425	11400	1401	17500	1429	15900	1401	17300	1357
33300	1462	16900	1434	23300	1458	21300	1429	27300	1399
42700	1496			30600	1485	27900	1456	41500	1432

Таблица 2. Значения константы *A* и *B* в уравнении (1)

<i>x</i> ₁	<i>A</i>	$\pm \Delta A$	<i>B</i>	$\pm \Delta B$	ΔT , К	<i>x</i> ₁	<i>A</i>	$\pm \Delta A$	<i>B</i>	$\pm \Delta B$	ΔT , К
0	8343	42	10.572	0.031	1250–1428	0.632	9355	137	10.752	0.114	1340–1434
0.222	8841	181	10.767	0.134	1250–1444	0.821	8862	100	10.572	0.026	1295–1496
0.432	9146	49	10.727	0.036	1268–1432	1.0	8460	100	10.366	0.071	1343–1486
0.533	9351	43	10.784	0.031	1319–1456						

Примечание. Доверительные интервалы рассчитаны для доверительной вероятности 0.95.

Таблица 3. Результаты расчета общего давления насыщенного пара (p , Па) в системе CsCl–MnCl₂ при различных значениях T и x_1

T , К	x_1 , мол. доли							
	0	0.222	0.432	0.500	0.593	0.632	0.820	1.000
1150	2080	1200	594	480	449	414	734	1020
1200	4160	2510	1270	1050	980	900	1540	2070
1250	7900	4940	2570	2200	2010	1850	3040	3960
1300	14270	9250	4920	4100	3900	3600	5690	7920
1350	21660	16520	8960	7600	7200	6640	10180	12570
1400	40990	28310	15640	13000	12730	22750	17640	21040
1450	65800	46750	26270	22500	21630	19970	28860	34000
1500	102330	74640	42620	36400	35480	32700	46130	53210

где p – общее давление пара над смесью, Па; T – температура, К; A и B – экспериментальные константы, рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Из этих результатов рассчитаны давления насыщенного пара во всем интервале составов для температур 1150–1500 К, данные приведены в табл. 3 вместе с интерполиро-

ванными значениями давления пара для эквимольного состава $x_1 = x_2 = 0.5$, а также на рис. 1.

Из температурной зависимости (рис. 2) по уравнению типа (1) методом наименьших квадратов на ПЭВМ для доверительной вероятности $p = 0.95$ находим давление пара жидкого CsMnCl₃

$$\lg p[\text{Па}] = -(9244 \pm 33)/T + 10.726 \pm 0.026, \quad (2)$$

которое справедливо в диапазоне температур 866–1500 К, откуда энтальпия испарения равна $\Delta H^{\text{исп}} = 176900$ Дж/моль, а энтропия испарения составляет $\Delta S^{\text{исп}} = 109.5$ Дж/(моль К). Нормальная температура кипения при 101325 Па равна 1616 К.

Так как энтальпия плавления CsMnCl₃ составляет 65700 Дж/моль, а температура плавления 866 К, то по закону Гесса для энтальпии сублимации находим $\Delta H^{\text{субл}} = 242600$ Дж/моль. Из этих ре-

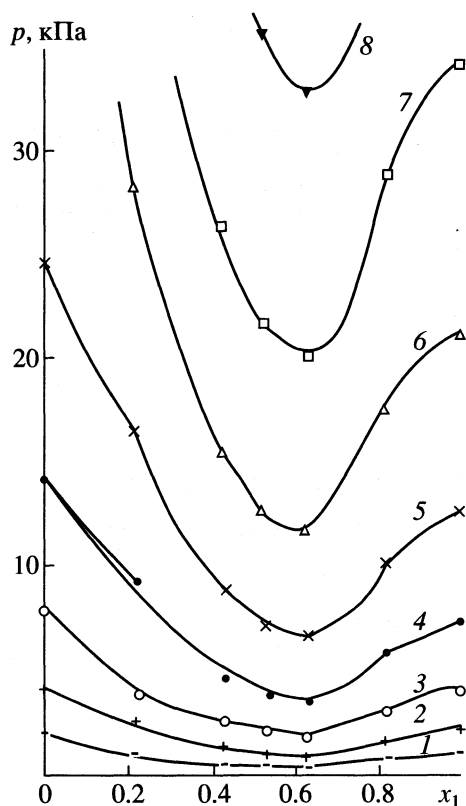


Рис. 1. Экспериментальные зависимости давления пара в системе CsCl–MnCl₂ от мольной доли хлорида цезия при 1150 (1), 1200 (2), 1250 (3), 1300 (4), 1350 (5), 1400 (6), 1450 (7) и 1500 К (8).

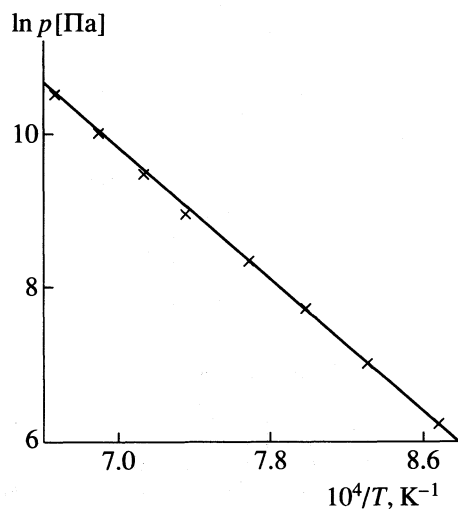


Рис. 2. Температурная зависимость давления насыщенного пара жидкого CsMnCl₃.

Таблица 4. Интерполированные значения давления (p , Па) насыщенного пара соединения CsMnCl_3 ($x_1 = x_2 = 0.5$) при разных температурах (T , К)

p	T	p	T	p	T	p	T
480	1150	2200	1250	7700	1350	22500	1450
1050	1200	4100	1300	13000	1400	36400	1500

зультатов для давления пара твердого CsMnCl_3 при 700–866 К получим:

$$\lg p^{\text{TB}}[\text{Па}] = -12677/T + 14.690. \quad (3)$$

Из уравнения (2) для диапазона 1150–1500 К можно вычислить стандартные энергии Гиббса процесса испарения CsMnCl_3

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= \\ &= -RT \ln p = (176930 \pm 630) - (205.3 \pm 0.5)T, \end{aligned} \quad (4)$$

а для стандартной энергии Гиббса процесса сублимации из уравнения (3) получим

$$\Delta G_T^\circ = 242638 - 281.2T. \quad (5)$$

Конечным состоянием в переходах (4) и (5) является идеальное газовое, поэтому $\Delta G = 0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коришунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.* Диаграммы плавкости хлоридных систем. Л.: Химия, 1972. С. 103.
2. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. С. 208.
3. *Крицкая Е.Б., Бурyleв Б.П., Мойсов Л.П., Костенко Н.Б.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2133.

УДК 542.22

СИНТЕЗ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ С МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ

© 2001 г. Н. А. Захаров*, В. П. Орловский*, В. А. Ключев**, Ю. П. Топоров**

Российская академия наук

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

** Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 13.03.2000 г.

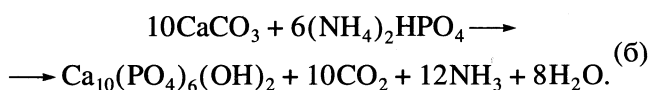
Исследовано влияние предварительной механохимической активации смеси компонентов на твердофазный синтез $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ из смесей $\text{CaO} + \text{CaHPO}_4$ и $\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Определены кристаллографические параметры продуктов синтеза, их спектроскопические и диэлектрические характеристики, проанализировано влияние состава исходных компонентов на скорость течения реакций синтеза.

Гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП), сходный по составу с неорганическими компонентами зубов и костных тканей человека и животных [1], находит все большее применение в стоматологии и ортопедии [2]. Возрастающее использование ГАП и препаратов на его основе в медицинской практике и ряде других областей применения [3] делает актуальной задачу разработки новых методов синтеза ГАП и повышения эффективности известных.

В практике синтеза материалов специального применения хорошо зарекомендовали себя механохимические методы активации химических процессов [4]. В настоящей работе сообщаются результаты применения предварительной механохимической активации исходных компонентов при синтезе ГАП. Проанализировано влияние механохимической активации на особенности процессов синтеза и физико-химические характеристики продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили при использовании в качестве исходных веществ реактивов квалификации "ч. д. а." в соответствии с реакциями



Механохимическую обработку порошков осуществляли на планетарно-центробежном активаторе АГО-2. Образцы исследовали рентгенографическим методом с использованием установки ДРОН-3м (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). ИК-спектры ГАП получали на спектрофотометре Spesord-M80 с использованием образцов в вазелиновом масле или в таблетках. Диэлектрическую проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических

потерь $\text{tg} \delta$ образцов керамики ГАП (температура спекания 500°C) измеряли при 20°C с использованием моста переменного тока Р5016 (измерительные электроды наносили вжиганием серебряной пасты при 500°C).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате синтеза в соответствии с реакциями (а), (б) при использовании предварительной

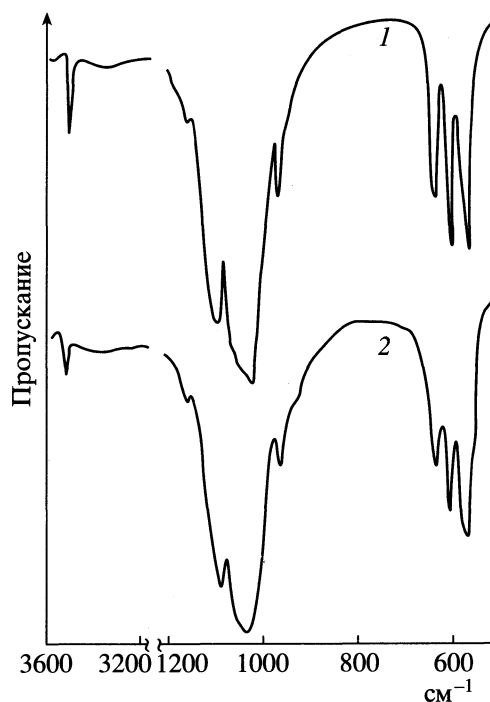


Рис. 1. ИК-спектры ГАП, полученного из водного раствора по методу, описанному в [6], (1) и прошедшего механохимическую активацию при синтезе по реакции (а), отжиг при 500°C (2).

Основные характеристики процессов синтеза ГАП при 20°C и свойства продуктов реакции

№	Метод получения	Исходные компоненты	τ_a , мин	t , °C	τ , ч	a , Å	c , Å	ϵ	$\text{tg } \delta$	Литература	
1	Из водного раствора (25°C)	CaCl_2 , NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_2O		1000	8	9.432	6.881	8.8	0.04	[6]	
2	Алкоксометод	H_3PO_4 , CaO , 93% EtOH		500	1	9.415 (5)	6.88 (5)	8.9	0.05	[9]	
3	Твердофазный синтез	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, CaCO_3		1000	18	9.416	6.875				
4	Механохимическая активация	(а) CaHPO_4 , CaO , H_2O	10	500	1	9.415	6.874	9.0	0.08		
		(б) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, CaCO_3 , H_2O	30	500	1	9.417	6.878	9.1	0.09		
5	Данные ASTM card 432										

Обозначения: τ_a – время активации, t и τ – температура и время отжига ГАП; a и c – параметры элементарной ячейки.

механохимической активации образуется аморфный продукт, не дающий рефлексов, характерных для мелкокристаллического ГАП. Уже при отжиге до 500°C в течение 1 ч достигается достаточная степень кристалличности такого промежуточного продукта (рис. 1). Дальнейшее увеличение температуры отжига до 600–700°C практически не влияет на характеристики ИК-поглощения. О высокой степени кристалличности полученного ГАП свидетельствует (в соответствии с [5]) хорошее разрешение полос в области 600 и 1100 cm^{-1} .

Следует отметить, что подобный результат достигается при значительно меньших температурах, чем при использовании метода синтеза из водных растворов [6] и твердофазного синтеза [7]. В отличие от твердофазного синтеза [7] (см. таблицу), механохимическая активация позволяет добиться устранения содержания нежелательных для ряда применений ГАП примесных фаз $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaO при меньших температуре и длительности отжига. Снижение температуры отжига позволяет, кроме того, устранить присутствие после термической обработки ГАП дефектного апатита и оксиапатита кальция, интенсивное образование которых имеет место при температурах, превышающих 500°C [8].

Результаты индирования дифрактограмм образцов, полученных в соответствии с реакциями (а), (б) (см. таблицу) и прошедших термическую обработку при 500°C, совпадают с таковыми для образцов, полученных алкоксометодом (№ 2 в таблице) [9], и соответствуют стандарту ГАП (ASTM card 9-432). В обоих случаях механохимической активации реакций разрешение линий, характерных для структуры ГАП, позволяет квалифицировать продукты реакции как однофазный ГАП высокой степени кристалличности. Параметры элементарной ячейки в обоих случаях (пр. гр. $R6_3/m$) находятся в удовлетворительном соответствии с данными ASTM и структурными характеристиками ГАП, полученными другими методами (см. таблицу). В соответствии с данными химиче-

ского анализа отношение $\text{Ca} : \text{P}$ отвечает стехиометрическому ГАП и составляет 1.67.

Диэлектрические характеристики ГАП, полученного с использованием механохимической активации, аналогичны таковым для образцов, полученных из водных растворов [10] и алкоксометодом [9]. Увеличение значений $\text{tg } \delta$ для механоактивированного ГАП, по-видимому, связано с присутствием железа в готовом продукте, вызванным истиранием стальных шаров в процессе активации. Синтезированный таким образом ГАП приобретает слабый желтоватый оттенок. Подобное загрязнение, однако, не значительно, о чем свидетельствует сохранение характерных для ГАП частотных зависимостей ϵ и $\text{tg } \delta$ (рис. 2).

Полученные результаты позволяют, таким образом, сделать вывод о возможности интенсификации

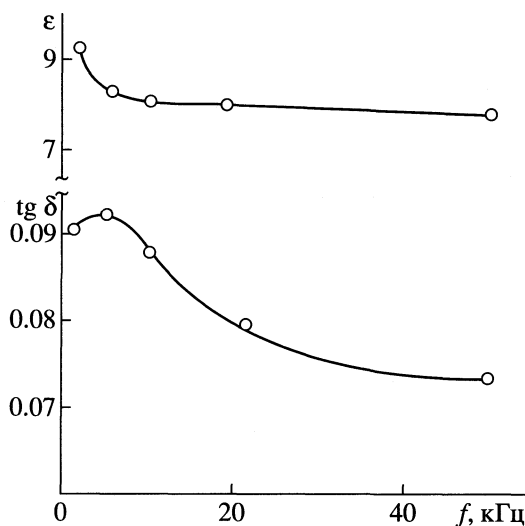


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (при 20°C) керамики ГАП, полученного при использовании механохимической активации по реакции (а).

фикации реакции синтеза ГАП с использованием механохимической активации. При этом, как показали результаты экспериментов, влияние механоактивации компонентов сильнее проявляется при реализации процесса синтеза ГАП по реакции (а). В этом случае продолжительность механоактивации для достижения положительного эффекта существенно меньше, чем при реализации синтеза по реакции (б). Это можно объяснить тем, что в основе рассматриваемых процессов активации лежит образование гидратированного состояния оксидов и приближение типа реакции при синтезе к гидротермальному.

Учитывая эти моменты, а также обнаруженный ранее факт влияния на скорость реакции синтеза образующихся в ходе механоактивации протонов [4], можно предположить, что скорость взаимодействия гидроксида кальция с фосфатами кальция при образовании ГАП будет возрастать в ряду: $\text{CaHPO}_4 < \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hench L.L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74. № 7. P. 1487.
2. Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю., Хавала В.М. // Стекло и керамика. 1993. № 9–10. С. 5.
3. Власов А.С., Карабанова Т.А. // Там же. 1993. № 9–10. С. 23.
4. Аввакумов Е.Г. Механохимические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1980. 305 с.
5. Lerner E., Azoury R., Sarig S. // J. Cryst. Growth. 1969. V. 97. P. 725.
6. Орловский В.П., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. и др. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 4. С. 881.
7. Арсеньев П.А., Евдокимов А.А., Смирнов С.А. и др. // Там же. 1992. Т. 37. № 12. С. 2649.
8. Zhou J., Zhang X., Chen J. et al. // J. Mater. Sci. in Medicine. 1993. № 4. P. 83.
9. Орловский В.П., Захаров Н.А., Сперанский С.М. и др. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 9. С. 1422.
10. Орловский В.П., Захаров Н.А., Иванов А.А. // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 6. С. 736.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ SnF₂ В ВОДЕ

© 2001 г. С. Н. Соловьев, М. В. Никитина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 30.05.2000 г.

В калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии растворения SnF₂(к) в воде при различных концентрациях растворов. По полученным величинам с привлечением литературных данных найдена стандартная энтальпия растворения SnF₂ в воде при 298.15 К ($\Delta H_{\infty}^{\circ} = 17.4 \pm 0.9$ кДж/моль) и вычислена стандартная энтальпия образования SnF₂(к).

Данная работа выполнена в рамках термохимического изучения фторида олова(II), имеющего целью определение стандартной энтальпии образования этого соединения.

В калориметре с изотермической оболочкой, характеристики которого приведены в работе [1], измерены энтальпии растворения SnF₂(к) в воде при различных концентрациях и температуре 298.15 К. Краткие сведения о методике термохимического эксперимента, синтезе и характеристиках использованного образца SnF₂ приведены в работе [1]. Для подавления гидролиза SnF₂ в воду

добавляли концентрированный раствор хлорводородной кислоты. Предварительные опыты выявили сильную зависимость энтальпии растворения SnF₂ от кислотности раствора. Учитывая это, мы выполнили измерения энтальпий растворения при строгом контроле pH окончательного раствора.

Отметим также, что после каждого калориметрического опыта контролировали содержание олова(IV) в растворе с целью анализа вопроса об окислении SnF₂ в растворе. Во всех случаях поправка, обусловленная окислением Sn(II) до

Результаты измерения энтальпии растворения SnF₂(к) в воде при 298.15 К (pH окончательного раствора 1.2 ± 0.2)

R ₀ , Ом	δ, Ом	ΔR, Ом	g, г	Q, Дж	ΔH, кДж/моль
7331.52	6.73	12.45	0.54667	36.8	10.5
7380.94	3.15	12.93	0.55940	38.2	10.7
7372.21	2.18	12.79	0.55825	37.8	10.6
$\Delta H_{\text{ср.}} = 10.6$ кДж/моль; $\sigma = 0.1$ кДж/моль; $\sigma_{t_{0.05}} = 0.4$ кДж/моль; $m = 0.0236$					
7367.40	-2.17	23.67	1.00708	69.4	10.8
7400.15	0.36	24.56	1.03472	72.3	11.0
7382.44	0.59	25.13	1.02547	74.0	11.3
$\Delta H_{\text{ср.}} = 11.0$ кДж/моль; $\sigma = 0.1$ кДж/моль; $\sigma_{t_{0.05}} = 0.4$ кДж/моль; $m = 0.0435$					
7398.60	2.15	39.68	2.00179	116.6	9.1
7370.23	-3.08	42.48	2.06015	125.0	9.5
7350.67	-5.16	39.87	2.04277	117.3	9.0
$\Delta H_{\text{ср.}} = 9.2$ кДж/моль; $\sigma = 0.2$ кДж/моль; $\sigma_{t_{0.05}} = 0.8$ кДж/моль; $m = 0.0866$					
7418.28	6.59	59.11	3.05672	173.7	8.9
7392.68	4.84	59.90	3.06525	176.1	9.0
7370.94	-3.16	56.62	3.02837	166.2	8.6
$\Delta H_{\text{ср.}} = 8.8$ кДж/моль; $\sigma = 0.1$ кДж/моль; $\sigma_{t_{0.05}} = 0.4$ кДж/моль; $m = 0.130$					
7370.00	-13.72	73.16	3.98485	213.0	8.4
7394.73	-2.78	71.86	4.00246	209.5	8.2
7401.54	3.75	74.64	3.96671	217.7	8.6
$\Delta H_{\text{ср.}} = 8.4$ кДж/моль; $\sigma = 0.1$ кДж/моль; $\sigma_{t_{0.05}} = 0.4$ кДж/моль; $m = 0.170$					

Sn(IV) не превышала погрешности измерений. Полученные величины энтальпий растворения представлены в таблице, где приняты следующие обозначения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре главного периода опыта; δ – поправка на теплообмен; ΔR – исправленное изменение температуры; g – навеска вещества; Q – количество теплоты в опыте за счет растворения; σ – стандартное отклонение среднего значения; $t_{0,05}$ – критерий Стьюдента, m – моляльность раствора.

Согласно данным [2], в исследованных растворах часть ионов Sn^{2+} в силу гидролиза и комплексообразования с анионом OH^- находится в форме SnOH^+ . На основе термодинамических данных, приводимых в справочнике [2], мы пересчитали измеренные величины на раствор, в котором отсутствует ион SnOH^+ . Иными словами были найдены энтальпии растворения SnF_2 в воде с образованием раствора, в котором находятся ионы Sn^{2+} , F^- , и ассоциаты на их основе. Эти величины оказались равными: 18.5 ± 0.8 ($m = 0.0236$); 19.0 ± 0.8 ($m = 0.0435$); 17.1 ± 1.2 ($m = 0.0866$); 16.9 ± 0.8 ($m = 0.130$) и 16.5 ± 0.8 ($m = 0.170$) кДж/моль соответственно. В свою очередь полученные значения энтальпий растворения при различных концентрациях были обработаны по методике, изложенной в работе [3], позволяющей на основе концентрационной зависимости энтальпий разбавления растворов электролитов определять термодинамические характеристики ионной ассоциации. В результате были оценены значения энтальпии и константы ионной ассоциации ($\Delta H_{\text{асс}} = -15 \pm 8$ кДж/моль; $K_{\text{асс}} = 300 \pm 200$).

Как установлено в работе, при $m < 0.0435$ электролит не ассоциирован, поэтому энтальпия разбавления раствора SnF_2 от этой или более низкой концентрации до бесконечного разбавления может быть найдена на основе теории Дебая–Хюккеля [4]. В результате стандартная энтальпия растворения SnF_2 в воде найдена равной 17.4 ± 0.9 кДж/моль.

Полученное значение совместно со стандартными энтальпиями образования иона Sn^{2+} (-8.9 ± 1.0 кДж/моль [5]) и иона F^- (-335.35 ± 0.65 кДж/моль [5]) позволили вычислить стандартную энтальпию образования $\text{SnF}_2(\text{к})$ при 298.15 К, оказавшуюся равной -697.0 ± 1.6 кДж/моль. Это значение совпадает в пределах погрешности с величиной стандартной энтальпии образования SnF_2 , полученной нами в работе [1] независимым путем. Поэтому для дальнейших термодинамических расчетов целесообразно рекомендовать средневзвешенную величину из двух независимых определений: $\Delta_f H_{298.15}^\circ = -696.1 \pm 1.2$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев С.Н., Власова И.В., Горячева Т.В. // Журн. физ. химии. 2001. В печати.
2. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
3. Соловьев С.Н., Хекало Т.В. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1989. Вып. 158. С. 129.
4. Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 10. С. 2719.
5. CODATA Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. Washington, L.: Hemisphere Publ. Co., 1989. P. 285.

ПАМЯТИ НИКОЛАЯ НИКОЛАЕВИЧА СЕМЕНОВА (1896–1986)

15 апреля 2001 г. исполнилось 105 лет со дня рождения одного из выдающихся ученых современности, лауреата Нобелевской и государственных премий, академика Николая Николаевича Семенова. Своими фундаментальными научными трудами и плодотворной научно-организационной деятельностью Н.Н. Семенов известен не только ученым нашей страны и за ее пределами, но и широкой общественности. В чрезвычайно широкий круг научных интересов Н.Н. Семенова входили проблемы различных областей науки и техники – от теплового пробоя диэлектриков до фотосинтеза и экологии, от связи строения молекул с их реакционной способностью до окисления углеводов и теории теплового взрыва. Однако всемирное научное признание Н.Н. Семенову принесли прежде всего открытие и разработка теоретических основ разветвленно-цепных реакций.

В разнообразии необычных кинетических закономерностей этого большого класса химических процессов особое место занимает явление цепного воспламенения. До этого было известно лишь так называемое теплое воспламенение, являющееся результатом саморазогрева реакционной системы в ходе реакции и положительной обратной связи между скоростью химической реакции и температурой. Н.Н. Семеновым было показано, что наряду с неразветвленно-цепными реакциями, открытыми М. Боденштейном в 1913 г., существуют и такие цепные реакции, в которых происходит размножение активных промежуточных продуктов. Было показано, что в определенных условиях размножение активных частиц и, значит, разветвление цепей имеет лавинообразный характер, вследствие чего ускоряется весь процесс в целом – происходит воспламенение. Теория Н.Н. Семенова определяет условия реализации воспламенения, которые определяются конкуренцией размножения и гибели носителей реакционных цепей. При таком воспламенении вовсе не требуется саморазогрева.

Монография Н.Н. Семенова “Цепные реакции”, изданная в нашей стране в 1934 г. и в Англии в 1935 г., а также другие его труды инициировали большое число новых интересных исследований в различных странах. В 30-х годах Н.Н. Семеновым были сформулированы также основы теории теплового взрыва. В развитие этой теории его сотрудниками и учениками было создано учение о тепловом распространении пламени и детонации.

Позднее Н.Н. Семеновым были созданы также основы теории химических реакций с так называемым вырожденным разветвлением (например, окисление углеводов при невысоких температурах). Было показано, что в этом типе реакций, имитирующих в очень медленном темпе многие закономерности разветвленно-цепных процессов, реализуются неразветвленные цепи, число которых, однако, возрастает, хоть и медленно, за счет превращений относительно стабильных промежуточных продуктов.

Н.Н. Семенов рассматривал изучение химических механизмов сложных процессов и кинетики элементарных химических реакций как необходимое условие понимания и предсказания их закономерностей. Результаты этих работ, полученные до середины 50-х годов, были обобщены им в монографии “О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности”, изданной в 1958 г. В подтверждение предсказаний Н.Н. Семенова были обнаружены реакции, в которых разветвление реакционных цепей осуществляется при участии колебательно-возбужденных частиц (многие реакции фторирования). Позже на примере взрывного распада треххлористого азота было обнаружено участие в разветвлении также электронно-возбужденных частиц. В дальнейшем было выявлено гетерогенное развитие реакционных цепей. Хотя Н.Н. Семенов рассматривал протекание разветвленно-цепных процессов лишь при давлениях в сотни раз ниже атмосферного и при неизменной температуре реакционной системы, однако в последнее время было показано, что цепной механизм, конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей являются определяющими в процессах газофазного горения также при атмосферном и более высоких давлениях, при наличии сильного саморазогрева.

Созданное Н.Н. Семеновым учение о разветвленных цепных процессах служит базой для разрабатываемой в настоящее время теории неизотермических цепных реакций, процессов протекающих в режимах горения, взрыва, распространения пламени и детонации, а также для регулирования всех этих режимов химическими методами. По инициативе Н.Н. Семенова были развернуты исследования в области химической бионики, в которой принципы ферментативного катализа используются для осуществления новых каталитических реакций (фиксация азота, фотосинтез

и др.). Эти работы в настоящее время успешно развиваются.

В 1956 г. Н.Н. Семенову и С.Н. Хиншельвуду за исследования в области механизмов химических реакций была присуждена Нобелевская премия. В 1970 г. Н.Н. Семенов был удостоен высшей награды АН СССР – Золотой медали им. М.В. Ломоносова. Он был избран почетным членом академий наук ряда стран. В 1931 г. руководимая Н.Н. Семеновым лаборатория Ленинградского физико-технического института была преобразована в Институт химической физики в Москве, директором которого он оставался до конца своих дней. Позднее по его инициативе был создан филиал ИХФ (ныне Институт проблем химической физики) в Ногинском научном центре.

Н.Н. Семенов был организатором и заведующим кафедры химической кинетики Московского государственного университета, одним из организаторов Московского физико-технического института.

Успехам Николая Николаевича во многом способствовали его исключительная работоспособность, умение заинтересовать сотрудников поставленными проблемами. Он всегда был внимателен к собеседнику в научной дискуссии, был щепетилен в вопросах соавторства. За заслуги перед нашей страной и наукой Н.Н. Семенов дважды был удостоен звания Героя Социалистического Труда, многократно награждался орденами.

В.В. Азатян

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

В 2000 г. были изданы три дополнительных тематических номера “Журнала физической химии” на английском языке, содержание которых приведено ниже.

Vol. 74, Suppl. 1, 2000

The supplement is published only in English by MAIK “Nauka/Interperiodica” (Russia).
Russian Journal of Physical Chemistry ISSN 0036-0244.

The editors-in-charge: S.F. Timashev and G.A. Martynov

Dynamic Phenomena in Complex Physico-Chemical Systems

- Deterministic Quantum Chaos in the System of Vibration-Rotation Levels of Porphyrin Molecules According to IR Spectroscopy Data
S. F. Timashev, S. L. Kotova, A. B. Solovieva, P. S. Timashev, V. N. Luzgina, T. N. Rumyantseva, and R. P. Evstigneeva S1
- Fluctuation Dynamics of the Ising Two-Dimensional Spin Model
V. L. Klochikhin, S. G. Lakeev, S. F. Timashev, and R. V. Zaripov S13
- Discrete Heat Waves in Active Heterogeneous Media: Basic Principles and Introduction to the Theory
A. G. Merzhanov and A. S. Rogachev S20
- The Influence of a Finite Rate of Turbulent Pulsations on Reaction Front Propagation
V. A. Kaminsky and V. A. Frost S28
- Chemically and Thermally Initiated Phase Separation of Binary Polymer Blends in Spinodal and Binodal Regions
A. N. Ivanova and L. I. Manevich S34
- An Analysis of the Structure and Thermodynamic Properties of Bicomponent Systems of Disks and Spheres
Al. Al. Berlin, O. V. Gendel'man, N. N. Sinel'nikov, M. A. Mazo, and L. I. Manevich S46
- The Influence of the Chemical Structure of Terminal Fragments on the Spatial-Dynamic Organization of Dendrimers
M. A. Mazo, N. S. Perov, E. B. Gusarova, P. A. Zhilin, and N. K. Balabaev S52
- Long-Range Attraction between Likely Charged Colloidal Particles as a Consequence of Collective Effects
A. G. Bashkirov S59
- The Determination of Microscopic Surface Tension of Liquids with a Curved Interphase Boundary by Means of Positron Spectroscopy
S. V. Stepanov, V. M. Byakov, and O. P. Stepanova S65
- Control of Chaos in Chemical Systems (for the Process of Crystallization as an Example)
E. M. Kol'tsova, L. S. Gordeev, E. Yu. Korchagin, A. V. Aganina, V. Dovi, and L. Puigjaner S78
- A Cellular Automaton for Description of Crystal Growth from the Supersaturated Unperturbed and Agitated Solutions
E. M. Kol'tsova, I. S. Nenaglyadkin, A. Yu. Kolosov, and Vincente Dovi S85

Porphyrins Immobilized on Polymeric Supports as Sensitizers of the Photogeneration of Singlet Oxygen <i>A. B. Solovieva, S. L. Kotova, S. A. Zaviyalov, T. N. Rumyantseva, N. N. Glagolev, and S. F. Timashev</i>	S92
Kinetics of the Electrochemical Etching of Silicon in Oscillatory Regimes <i>V. Parkhutik, S. F. Timashev, E. Matveeva, A. Nadal, and C. Ferrer</i>	S98
Dynamic Phenomena in Free-Radical Polymerization Processes <i>V. A. Kaminsky and M. V. Egorov</i>	S102
Relaxation Effects in the "Solid-Condensed" State of an Octadecanol Monolayer on the Surface of Water <i>V. A. Ogarev</i>	S109
Dynamic Interphase Layers in Liquid-Liquid and Liquid-Gas Systems <i>V. V. Tarasov</i>	S118
Electric Microstructure of the Surface of Hydrophilic and Hydrophobic Anode Oxide Films at the Aluminum Surface as Studied by Atomic Force and Capacitance Microscopy <i>S. N. Novikov, L. I. Sulakova, O. V. Korunkova, and V. V. Losev</i>	S128

Phase Transitions in Liquids

The Formation of Liquid and Crystalline Structures in an Aerosol Plasma <i>A. P. Nefedov, O. F. Petrov, and V. E. Fortov</i>	S136
The Structure of Liquid and Phase Transitions <i>G. A. Martynov</i>	S149
Local Theory of First-Order Phase Transitions and Critical Phenomena <i>G. A. Martynov</i>	S162
Liquid-Crystalline to Gel Phase Transition in Lipid Membranes <i>D. P. Kharakoz</i>	S177

Vol. 74, Suppl. 2, 2000

The supplement is published only in English by MAIK "Nauka/Interperiodica" (Russia).
Russian Journal of Physical Chemistry ISSN 0036-0244.

The editor-in-charge N.F. Stepanov

Quantum Chemistry and Other Branches of Theoretical Chemistry

Improved Diatomics-in-Molecule Perturbation Theory for the Ground-State Potential Energy Surface of ArI ₂ <i>A. A. Buchachenko, O. Roncero, and N. F. Stepanov</i>	S193
Semiempirical Implementation of the APSLG Approach <i>A. M. Tokmachev, A. L. Chugreev, and I. A. Misurkin</i>	S205
Ionic Water Species: Nonempirical Model <i>Yu. V. Novakovskaya and N. F. Stepanov</i>	S216
Structures of the Medium-Size Hydrogen Fluoride Clusters <i>A. A. Moskovsky, B. L. Grigorenko, A. A. Granovsky, and A. V. Nemukhin</i>	S228
Regularities in Molecular Geometries, Force Fields, and Vibrational Spectra of the Titanium Subgroup Tetrahalides MX ₄ (M = Ti, Zr, Hf; X = F, Cl, Br, I): A Nonempirical CISD + Q Study <i>V. G. Solomonik, E. I. Izgorodina, and T. P. Pogrebnaya</i>	S237
Juxtaposition of Programs for the Determination of Scale Factors for Molecular Quantum Mechanical Force Fields <i>Yu. N. Panchenko, G. R. De Maré, and N. F. Stepanov</i>	S245

Electronic Structure of Negative Oxygen Ion in a MgO Crystal <i>I. V. Abarenkov and I. M. Antonova</i>	S253
The Nontriviality of the Hellmann–Feynman Theorem <i>V. I. Pupyshv</i>	S267
Quantum-Mechanical Calculations of the Structure and Dynamics of Conformationally Nonrigid Carbonyl Compound Molecules in the Ground and Excited Electronic States <i>V. A. Bataev, V. I. Pupyshv, A. V. Abramnikov, and I. A. Godunov</i>	S279
The Unusual Electronic Structure of the Radical Cation of the Propellane Hydrocarbon Tetracyclo[3.3.1.1 ^{3,7} .0 ^{1,3}] Decane <i>I. Yu. Shchapin, S. I. Belopushkin, D. A. Tyurin, B. I. No, G. M. Butov, and V. M. Mokhov</i>	S292
A Semiempirical Quantum-Chemical Method of Calculation: from Physical Adsorption to Catalytic Transformations <i>I. K. Vorontsova and I. A. Abronin</i>	S303
A Microscopic Approach to Analysis of Rotational Dynamics of Molecules: Symmetrical Triatomic Hydrides <i>S. V. Petrov and S. E. Lokshantov</i>	S317
Determination of the Size and Energy of Atoms within the Framework of a Multicomponent Electron Gas Model <i>A. M. Dolgonosov</i>	S324
On the Theory of Diffusive Rearrangement of Multicomponent Solid Solutions <i>M. A. Zakharov</i>	S335
A Variational Method for Quantum Kinetic Equations <i>A. Yu. Zakharov</i>	S342
A Quantum-Chemical Study of Diphenylamine Photocyclization <i>M. F. Budyka and T. S. Zyubina</i>	S347
Nonvalent Interactions of Atoms and Properties of Substituted Cyclopropanes <i>M. G. Vinogradova, R. Yu. Papulov, Yu. G. Papulov, and Yu. A. Korshunova</i>	S353
A Generalized van der Waals Model of Nematic Mixtures of Molecules Interacting according to the Rectangular Well Potential <i>E. P. Sokolova, N. A. Smirnova, and I. K. Tokhadze</i>	S357
Specific Features of the Calculation of the Density Matrix of Crystals in the Hartree–Fock Nonlocal Exchange Method <i>R. A. Evarestov and I. I. Tupitsyn</i>	S363
The Generalized Relativistic Effective Core Potential Method: Theory and Calculations <i>A. V. Titov and N. S. Mosyagin</i>	S376

Vol. 74, Suppl. 3, 2000

The supplement is published only in English by MAIK "Nauka/Interperiodica" (Russia).
Russian Journal of Physical Chemistry ISSN 0036-0244.

The editor-in-charge V.M. Gryaznov

Modern Tendencies in Kinetics and Catalysis

Atomic Mobility and Energy Exchange in Catalysis by Metals and Alloys <i>V. M. Gryaznov</i>	S389
On the Influence of Interprotein Contacts on the Active Centers and Catalytic Properties of Oligomeric Enzymes <i>O. M. Poltorak, E. S. Chukhrai, and I. Yu. Torshin</i>	S400
Effect of Modifying Impurities on Magnetocatalytic and Magnetoadsorption Effects <i>I. I. Mikhaleenko and V. D. Yagodovskii</i>	S411

- Introduction to the Theory of Catalytic Processes
M. G. Slin'ko S423
- Anomalous Broadening of EPR Lines of Free Radicals in Solutions Containing Singlet Dioxygen
A. E. Gekhman, N. I. Moiseeva, E. N. Timokhina, K. V. Bozhenko, V. V. Minin, G. M. Larin, M. E. Bashtanov, A. A. Krasnovskii, and I. I. Moiseev S435
- Frequency-Dependent Magnetic Field Spin Effect as a New Method for Studying the Chemical Kinetics of Spin-Selective Reactions
M. M. Triebel', G. E. Zorinyants, E. L. Frankevich, and A. L. Buchachenko S445
- The Kinetics and Mechanism of Transfer of NH Protons from Tetraazaporphyrins in the Dimethylsulfoxide–Chlorobenzene and Nitrogen Base–Dimethylsulfoxide Systems
O. A. Petrov S454
- Kinetic and Thermodynamic Regularities of the Clusterization of Admixtures in Polymers as Studied by an Anthracene Molecular Probe
Yu. A. Mikheev and L. N. Guseva S460
- Effect of Promoters on the State of Oxygen and Catalytic Properties of Tin-Containing Systems
S. I. Galanov and L. N. Kurina S469
- The Formation of Singlet Molecular Oxygen in the Interaction of Chlorine Dioxide with Ozone
Yu. S. Chertova, E. V. Avzyanova, K. K. Timergazin, A. F. Khalizov, V. V. Shereshovets, and U. B. Imashev S473
- Diffusion Kinetics of Spatial Distribution Formation for Liquid-Phase Reaction Products
V. N. Gorshenev and Yu. A. Ershov S476
- New Tendencies in the Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions
A. Ya. Rozovskii S483
- Strength of C–H Bonds in Amines and Amides and Their Reactivity toward Peroxyl Radicals
E. T. Denisov and S. L. Khursan S491
- A New Concept of Temperature Hysteresis in Heterogeneous Catalysis
V. I. Yakerson, B. S. Gudkov, and A. N. Subbotin S498
- Mixtures of Ultradispersed Powders of Iron and Cobalt as Catalysts for Hydrogenation of Carbon Oxides
N. B. Polyanskii, E. I. Bublikov, Yu. M. Serov, and V. M. Gryaznov S506
- Fast Displacement Reactions of Hydrogen Atoms from Valence-Saturated Compounds with Atomic Deuterium
V. V. Azatyan S509
- Homogeneous Nucleation Theory
V. I. Roldugin S522
- Conformational Lock of Glucoso-6-Phosphatedehydrogenase Dimer
E. A. Zaitseva, E. S. Chukhrai, and O. M. Poltorak S533
- Synthesis of Lower Olefins from C₃–C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals
A. S. Trofimova, L. M. Koval', and V. I. Erofeev S537
- State of Carbon Monoxide Adsorbed on the Surface of Pd, Pd–Ag, and Ag Catalysts Deposited on Al₂O₃
E. V. Ishchenko, N. A. Boldyreva, G. G. Tsapyuk, and A. V. Yatsimirskii S541
- Catalytic Properties and Electronic State of Palladium on Zirconium Dioxide and Diamond in Carbon Monoxide Oxidation
E. V. Ishchenko, A. V. Yatsimirskii, N. A. Boldyreva, A. T. Senkevich, and A. G. Telegeeva S544

Kinetics of Ozonolysis of Lignin Suspensions in Water <i>A. N. Pryakhin, V. A. Ksenofontov, K. V. Kasterin, N. A. Mamleeva, A. N. Mitrofanova, E. M. Ben'ko, and V. V. Lunin</i>	S546
Effect of Oxide–Oxide Interaction on the Catalytic Properties of Co/Al ₂ O ₃ in Carbon Monoxide Hydrogenation <i>P. A. Chernavskii, G. V. Pankina, A. S. Lermontov, and V. V. Lunin</i>	S550
Constants of Acid–Base Equilibria at the ZrO ₂ /Electrolyte Interface <i>V. V. Batrakov, A. Yu. Khlopov, I. G. Gorichev, A. V. Kostrikin, and A. D. Izotov</i>	S553
Dissociative Thermal Inactivation of β -Galactosidase and the Structure of the Conformational Lock <i>E. M. Poltorak, E. S. Chukhrai, L. F. Atyaksheva, and I. Yu. Torshin</i>	S559
Physicochemical Properties and Catalytic Activity of M · EDTA Complexes in the Oxidation of Hydrogen Sulfide <i>L. L. Potapova, T. V. Volkovinskaya, and Yu. G. Egiazarov</i>	S564
<hr/>	
Author Index to Volume 74, Supplements 2000	S568
Contents of Volume 74, Supplements 2000	S570
<hr/>	

* * *

Редколлегия “Журнала физической химии” принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в

наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисовочные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку. Желательно выделить одного из авторов (с указанием его имени и отчества) для начисления на его имя всего гонорара.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

При направлении статей по тематике “Экспериментальное определение (уточнение) термодинамических и других физико-химических параметров различных соединений” (объем статьи не более 3 с.) в тексте должны быть:

- 1) обоснование необходимости выполнения данной работы;
- 2) изложение принципов методики со ссылкой на известную публикацию (если предлагается оригинальная методика, то она должна быть предметом отдельной публикации в разделе “Методы и техника физико-химических исследований”);
- 3) детальная характеристика соединения (образца);
- 4) таблица (график) или другая форма представления экспериментальных результатов с обязательным указанием погрешностей измерения и способа их оценок.

Сдано в набор 22.11.2000 г.

Подписано к печати 19.03.2001 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.9 тыс.

Уч.-изд. л. 24.8

Бум. л. 12.0

Тираж 405 экз.

Зак. 2065

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: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6